
Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles /
Université libre de Bruxelles Institutional Repository
Thèse de doctorat/ PhD Thesis

Citation APA:

Vosters, M. (1971). *Contribution à la chimie des neiges antarctiques. Composition et origine des aérosols atmosphériques* (Unpublished doctoral dissertation). Université libre de Bruxelles, Faculté des sciences, Bruxelles.

Disponible à / Available at permalink : <https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/214891/1/cbeaecde-8014-4b33-9c1a-f63d1d217e19.txt>

(English version below)

Cette thèse de doctorat a été numérisée par l'Université libre de Bruxelles. L'auteur qui s'opposerait à sa mise en ligne dans DI-fusion est invité à prendre contact avec l'Université (di-fusion@ulb.be).

Dans le cas où une version électronique native de la thèse existe, l'Université ne peut garantir que la présente version numérisée soit identique à la version électronique native, ni qu'elle soit la version officielle définitive de la thèse.

DI-fusion, le Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles, recueille la production scientifique de l'Université, mise à disposition en libre accès autant que possible. Les œuvres accessibles dans DI-fusion sont protégées par la législation belge relative aux droits d'auteur et aux droits voisins. Toute personne peut, sans avoir à demander l'autorisation de l'auteur ou de l'ayant-droit, à des fins d'usage privé ou à des fins d'illustration de l'enseignement ou de recherche scientifique, dans la mesure justifiée par le but non lucratif poursuivi, lire, télécharger ou reproduire sur papier ou sur tout autre support, les articles ou des fragments d'autres œuvres, disponibles dans DI-fusion, pour autant que :

- Le nom des auteurs, le titre et la référence bibliographique complète soient cités;
- L'identifiant unique attribué aux métadonnées dans DI-fusion (permalink) soit indiqué;
- Le contenu ne soit pas modifié.

L'œuvre ne peut être stockée dans une autre base de données dans le but d'y donner accès ; l'identifiant unique (permalink) indiqué ci-dessus doit toujours être utilisé pour donner accès à l'œuvre. Toute autre utilisation non mentionnée ci-dessus nécessite l'autorisation de l'auteur de l'œuvre ou de l'ayant droit.

----- English Version -----

This Ph.D. thesis has been digitized by Université libre de Bruxelles. The author who would disagree on its online availability in DI-fusion is invited to contact the University (di-fusion@ulb.be).

If a native electronic version of the thesis exists, the University can guarantee neither that the present digitized version is identical to the native electronic version, nor that it is the definitive official version of the thesis.

DI-fusion is the Institutional Repository of Université libre de Bruxelles; it collects the research output of the University, available on open access as much as possible. The works included in DI-fusion are protected by the Belgian legislation relating to authors' rights and neighbouring rights. Any user may, without prior permission from the authors or copyright owners, for private usage or for educational or scientific research purposes, to the extent justified by the non-profit activity, read, download or reproduce on paper or on any other media, the articles or fragments of other works, available in DI-fusion, provided:

- The authors, title and full bibliographic details are credited in any copy;
- The unique identifier (permalink) for the original metadata page in DI-fusion is indicated;
- The content is not changed in any way.

It is not permitted to store the work in another database in order to provide access to it; the unique identifier (permalink) indicated above must always be used to provide access to the work. Any other use not mentioned above requires the authors' or copyright owners' permission.

D 617

DIV. de CHIMIE

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

Faculté des Sciences

Service de Géologie et Géochimie Nucleaires

**CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES NEIGES ANTARCTIQUES.
COMPOSITION ET ORIGINE DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES.**

Thèse présentée pour l'obtention du grade
légal de Docteur en Sciences Chimiques

Marcel VOSTERS

1971



Reçu le 16 FEV. 1971

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

Faculté des Sciences

Service de Géologie et Géochimie Nucléaires

CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES NEIGES ANTARCTIQUES.
COMPOSITION ET ORIGINE DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES.

Thèse présentée pour l'obtention du grade
légal de Docteur en Sciences Chimiques



Marcel VOSTERS

1971

Manuscrit de la Fac. des Sciences - avril 1971

THESE ANNEXE.

Il serait possible de recourir à la structure hyperfine des spectres atomiques pour déterminer, par spectrophotométrie d'absorption atomique, les abondances isotopiques des éléments, et d'utiliser cette possibilité à des fins analytiques.

Marcel VOSTERS

le 16 février 1971.

Je voudrais que Monsieur le Professeur Picciotto, qui a dirigé cette étude, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. Je lui suis extrêmement reconnaissant de m'avoir fait découvrir ce passionnant domaine des Sciences de la Terre qu'est la chimie atmosphérique. Les nombreuses discussions que nous avons eues, et les précieux conseils qu'il m'a prodigués, ont été autant de guides qui m'ont permis de surmonter bien des difficultés rencontrées dans le cours de ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Chesselet. Les nombreuses conversations que nous avons eues m'ont mieux fait comprendre certains points du sujet traité et m'ont beaucoup aidé à interpréter les résultats obtenus.

Ce travail a été fait pour une part en collaboration avec Monsieur F. Hanappe ; qu'il sache combien j'ai apprécié sa camaraderie et son esprit d'équipe.

Madame S. Deutsch m'a aidé à résoudre quelques points expérimentaux fort épineux ; je lui en suis extrêmement reconnaissant.

Je souhaite rendre hommage à ceux qui, malgré des conditions de vie très pénibles, ont recueilli les précieux échantillons étudiés dans ce travail. Je pense à Messieurs E. Picciotto, W. De Breuck, F. Hanappe, H. Kane et A. Gow.

Je remercie tous les membres du Service de Géologie et Géochimie Nucléaires ; ils n'ont jamais hésité à m'aider lorsque c'était nécessaire. Monsieur M. Hoenig m'a assisté pendant un an au laboratoire. Madame R. Lewillie a assuré la frappe de ce texte ; Monsieur J-M Gilot en a exécuté les figures et a assuré avec Madame A. Géhéniau la présentation des tableaux.

Pendant la durée de ce travail, j'ai bénéficié d'un mandat de chercheur à l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires, et depuis 1968 d'un mandat d'assistant au Fonds de la Recherche Fondamentale Collective.

RESUME

Nous avons procédé à l'analyse de névé en différents points du Continent Antarctique:

- six stations du Plateau Est: Amundsen-Scott Station, Plateau Station, Stations 10, 14 et 23 de la South Pole-Queen Maud Land Traverse II;
- une station du Plateau Ouest: Byrd Station;
- une station côtière: Base Roi Baudouin.

Les concentrations moyennes, exprimées en ppb, sont:

	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni
Plateau Est	19	4,3	4,1	4,6	0,078	3,2	0,033
Plateau Ouest	25	2,7	6,7	3,5	0,047	3,7	0,026
Base Roi Baudouin	195	23	21	17	0,100	8,0	0,180

Les Na, Mg, K, Ca, et Fe ont été mesurés par absorption atomique; les Ni et Mn par activation neutronique (F. HANAPPE 1970). Pour effectuer ces analyses, nous avons dû procéder à une concentration par évaporation de nos échantillons; ce qui a été fait dans des ballons de quartz. Nous nous sommes assurés de ce que les contaminations, introduites pendant toute la séquence du processus analytique, étaient insignifiantes ou très bien connues. Nous avons vérifié que les pertes de sels pendant le traitement des échantillons, et notamment au cours de la concentration, étaient négligeables. Les interférences chimiques, pouvant affecter la précision des mesures en spectrophotométrie d'absorption atomique, ont été compensées lorsque cela s'avérait nécessaire (pour Mg et Ca).

Les sources extraterrestre, terrigène et marine participent à la chimie du névé antarctique.

A partir de certaines hypothèses :

- 1°) La composition chimique de la matière extraterrestre est comparable à celle des chondrites carbonées I, où $\text{Fe/Ni} = 19$ et où Ni représente 1,03 % de la matière (CAMERON 1968).
- 2°) La composition chimique de la source terrigène est semblable à celle de la croûte terrestre moyenne, où Fe représente 5,63 % de la matière (TAYLOR 1964).
- 3°) En soustrayant les composantes extraterrestre et terrigène des concentrations totales des éléments, on obtient une composante résiduelle qui ne peut être que marine.

nous pouvons caractériser chacune de ces sources.

Le nickel extraterrestre, évalué en Antarctique, permet d'estimer à $160.000 \text{ T an}^{-1}$ la matière extraterrestre déposée annuellement à la surface du globe terrestre.

L'apport marin se fait suivant le modèle des aérosols fractionnés, c'est-à-dire que les éléments d'origine marine se déposent sur le continent avec des rapports d'abondances chimiques qui ne sont pas ceux de l'eau de mer : les éléments les plus lourds sont enrichis.

Il retombe annuellement une moyenne de 28 kg km^{-2} de sels minéraux sur le Continent Antarctique, dont : 17 kg de matière marine, 11 kg de matière terrigène et 100 g de poussière extraterrestre.

TABLE DES MATIERES

	Page
AVANT-PROPOS	1
<u>PREMIERE PARTIE : CHIMIE DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES</u>	
Chapitre 1 : HISTORIQUE	9
Chapitre 2 : LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES	14
I.2.1. Distribution des aérosols	
I.2.2. Formation des aérosols	
I.2.2.1. Les aérosols d'origine marine	
I.2.2.2. Les aérosols d'origine continentale	
I.2.2.3. Les aérosols dus à l'activité humaine	
Chapitre 3 : CIRCULATION DES CONSTITUANTS ATMOSPHERIQUES. RETOMBEES DES AEROSOLS.	28
I.3.1. Circulation atmosphérique	
I.3.2. Circulation verticale	
I.3.3. Retombées des aérosols	
Chapitre 4 : CHIMIE DES PRECIPITATIONS	33
Chapitre 5 : CHIMIE DU NEVE ANTARCTIQUE	40
I.5.1. Source marine	
I.5.1.1. Modèle des aérosols non fractionnés	
I.5.1.2. Modèle des aérosols fractionnés	
I.5.1.3. Tentatives d'explication du fractionnement	
I.5.2. Source terrigène	
I.5.3. Source extraterrestre	
I.5.4. Source due à l'activité humaine	
<u>DEUXIEME PARTIE : ASPECTS EXPERIMENTAUX</u>	
Chapitre 1 : PRELEVEMENT ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS	69
II.1.1. Récolte des échantillons	
II.1.2. Transport et conservation des échantillons	
Chapitre 2 : LA SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE	83
II.2.1. Principe	
II.2.2. Appareillage	
II.2.3. Choix des conditions de travail	
II.2.4. Etude des interférences	

II.2.5.	Les standards	
II.2.6.	La reproductibilité des mesures	
Chapitre 3 :	TRAITEMENT DES ECHANTILLONS	91
II.3.1.	Manipulation des échantillons de neige	
II.3.2.	Mode de concentration des échantillons	
Chapitre 4 :	CONTROLE DES FACTEURS POUVANT AFFECTER LES DOSAGES	97
II.4.1.	Pertes de sels au cours de l'évaporation	
II.4.2.	Mise en solution des particules contenues dans la neige	
II.4.3.	Contaminations	
Chapitre 5 :	PRESENTATION DES RESULTATS	107
II.5.1.	Base Roi Baudouin	
II.5.2.	Plateau Station	
II.5.3.	Amundsen-Scott Station	
II.5.4.	Byrd Station	
II.5.5.	South-Pole - Queen Maud Land Traverse II	
 <u>TROISIEME PARTIE : DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS</u>		
Chapitre 1 :	DISCUSSION DES RESULTATS	117
III.1.1.	Pertes en sels	
III.1.2.	Evaluation des contaminations	
III.1.3.	Validité des méthodes expérimentales	
III.1.4.	"Valeur statistique" des résultats	
Chapitre 2 :	COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR DIFFERENTS AUTEURS	132
Chapitre 3 :	INTERPRETATION DES RESULTATS	139
Chapitre 4 :	COMPOSANTE EXTRATERRESTRE	148
III.4.1.	Nickel extraterrestre	
III.4.2.	Taux de déposition locaux du nickel	
III.4.3.	Extrapolation des taux de déposition du nickel à l'ensemble du globe terrestre	
III.4.4.	Comparaison avec les résultats obtenus par d'autres auteurs	
Chapitre 5 :	COMPOSANTE TERRIGENE	168
Chapitre 6 :	COMPOSANTE MARINE	171
III.6.1.	Plateau Antarctique Est	

III.6.2. Plateau Antarctique Ouest	
III.6.3. Régions côtières	
Chapitre 7 : DEPOSITION ANNUELLE DE MATIERE	176
III.7.1. Déposition de matière en chaque station	
III.7.2. Déposition de matière sur le continent Antarctique	
<u>CONCLUSIONS</u>	185
<u>ANNEXE I</u> : CHOIX DES CONDITIONS DE TRAVAIL POUR LE SPECTROPHOTO- METRE D'ABSORPTION ATOMIQUE	189
<u>ANNEXE II</u> : PREPARATION DES STANDARDS	196
<u>ANNEXE III</u> : EVOLUTION DES RESULTATS EN FONCTION DES CONDITIONS D'ECHANTILLONAGE, DE CONSERVATION ET DE TRAITEMENT DES ECHANTILLONS	198
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	205

AVANT - PROPOS

Le travail présenté ici s'intègre dans le programme de recherche entrepris depuis une dizaine d'années au sein du Service de Géologie et Géochimie Nucléaires, sous la direction du Professeur PICCIOTTO.

Ce programme a pour but principal l'étude des neiges polaires antarctiques, tant du point de vue de leur radioactivité que de leur contenu en sels minéraux.

Dans une thèse défendue en 1967, J. BROCAS a présenté des résultats d'analyses de neiges prélevées en différents points de l'Antarctique. Il a ainsi mis en évidence l'existence de teneurs extrêmement basses à l'intérieur du continent (de 1 à 10 ppb pour les éléments les plus abondants : Na, K, Ca). De plus le dosage du nickel a permis d'avancer une estimation de la retombée de matière extra-terrestre sur la surface du globe terrestre.

Au terme de ce travail, toutes les questions n'avaient cependant pas trouvé réponse. Il était important de multiplier les analyses afin d'obtenir une statistique plus représentative. Il fallait aussi tenter de mesurer le plus grand nombre possible d'éléments, et cela simultanément dans le même échantillon. Cette dernière condition était imposée par le fait de l'hétérogénéité chimique évidente du névé, qui rendait seuls significatifs les rapports d'abondances obtenus dans le même échantillon. Il s'avérait également souhaitable de doser des éléments caractéristiques de chacune des sources pouvant contribuer à la chimie des neiges, et notamment les sources continentale, marine, extraterrestre et humaine. Une étude des variations géo-

graphiques des concentrations s'imposait. D'autre part, grâce au fait que la neige s'accumulait depuis des millénaires sur le Continent Antarctique, il était aussi possible d'étudier l'évolution dans le temps des teneurs pour les différents éléments.

Le Professeur PICCIOTTO nous a confié, à F. HANAPPE et moi-même, la poursuite de ce programme. Dans un souci d'efficacité, et l'analyse des neiges antarctiques exigeant la mise en pratique de techniques de haute sensibilité fort complexes, nous nous sommes partagé le travail.

F. HANAPPE (1970) s'est chargé de l'analyse par activation neutronique des Ni, Mn et K. De mon côté, j'ai tenté de combiner la détermination simultanée, sur un même échantillon, des éléments suivants : Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe et Ni. Le nickel est considéré comme un traceur de l'origine extraterrestre, le fer de l'origine continentale et le sodium de la source marine. Malgré un enrichissement de la solution, par distillation dans un matériau (quartz) spécialement choisi pour sa basse teneur en impuretés, l'analyse du Mn et du Ni dans nos échantillons a généralement échappé aux possibilités de la technique choisie : la spectrophotométrie d'absorption atomique. Par contre les autres éléments cités ont pu être déterminés assez aisément par cette méthode.

Bénéficiant de l'expérience acquise au cours des campagnes d'échantillonnage précédentes, les modes de prélèvement des échantillons ont sans cesse été améliorés. De plus en plus la récolte de nouveaux échantillons s'est révélée plus sûre, plus à l'abri des contaminations. Pour atteindre ce but, le Professeur PICCIOTTO a fait construire les récipients destinés à contenir les échantillons dans un matériau extrêmement pur : le plexiglas. De plus il a suggéré de transporter et d'entreposer les échantillons à l'état gelé, ce qui a réduit les éventuels échanges entre la neige et les parois des récipients. Les mesures que nous avons entreprises sur ces échantillons mieux préservés ont malheureusement infirmé certains des premiers résultats obtenus.

LE CONTINENT ANTARCTIQUE.

Le but de ce travail est de mieux connaître la contribution des sources d'origine marine, continentale, extraterrestre ainsi que celle due à l'activité humaine, dans les précipitations. Dans cet esprit le Continent Antarctique est particulièrement bien choisi, car aucune de ces sources n'y masque réellement la présence des autres. L'activité humaine y est négligeable et il est de toute manière possible d'échantillonner des couches antérieures à toute occupation par l'homme. La calotte de glace réduit fortement l'apport terrigène : seules quelques chaînes rocheuses affleurent. De plus certains sites d'échantillonnage se trouvent fort éloignés de la mer, ce qui atténue fortement l'influence de celle-ci.

Le Continent Antarctique (fig. 1), dont la surface atteint $13,5 \cdot 10^6 \text{ km}^2$, est entouré d'océans. Il s'étend du Pôle jusqu'à 65° S environ. Au cours de l'hiver austral, une banquise se forme jusqu'à 55° S , qui interdit tout accès au continent. L'Antarctide est située dans l'hémisphère sud dont la plus grande partie est couverte d'océans. Les autres continents sont très éloignés et leur surface est relativement peu étendue. C'est également dans cet hémisphère que la densité de population et le degré d'industrialisation sont les plus faibles. Vers 50° S la zone de convergence polaire, région où les précipitations sont abondantes et lavent l'atmosphère, protège le Continent Antarctique de l'influence des terres situées au nord.

La température sur le continent est toujours inférieure à 0° C . De ce fait les éléments chimiques se conservent tels qu'ils ont été déposés. Ils ne subissent aucune altération de la part d'agents atmosphériques. La température moyenne annuelle du Plateau Antarctique Est est de l'ordre de -50° C , avec une température maximum de -15° C environ. A la Base Roi Baudouin par contre, la température moyenne est de -15° C , avec quelques pointes de quelques degrés au-dessus de zéro pendant l'été austral. En raison de ces basses températures, les couches annuelles de névé ne se mélangent pas par fusion et percolation.

Un anticyclone permanent règne sur le Plateau Antarctique Est. En de rares occasions cependant des cyclones se développent au-

FIG. 1

Position de l'Antarctide dans l'hémisphère Sud

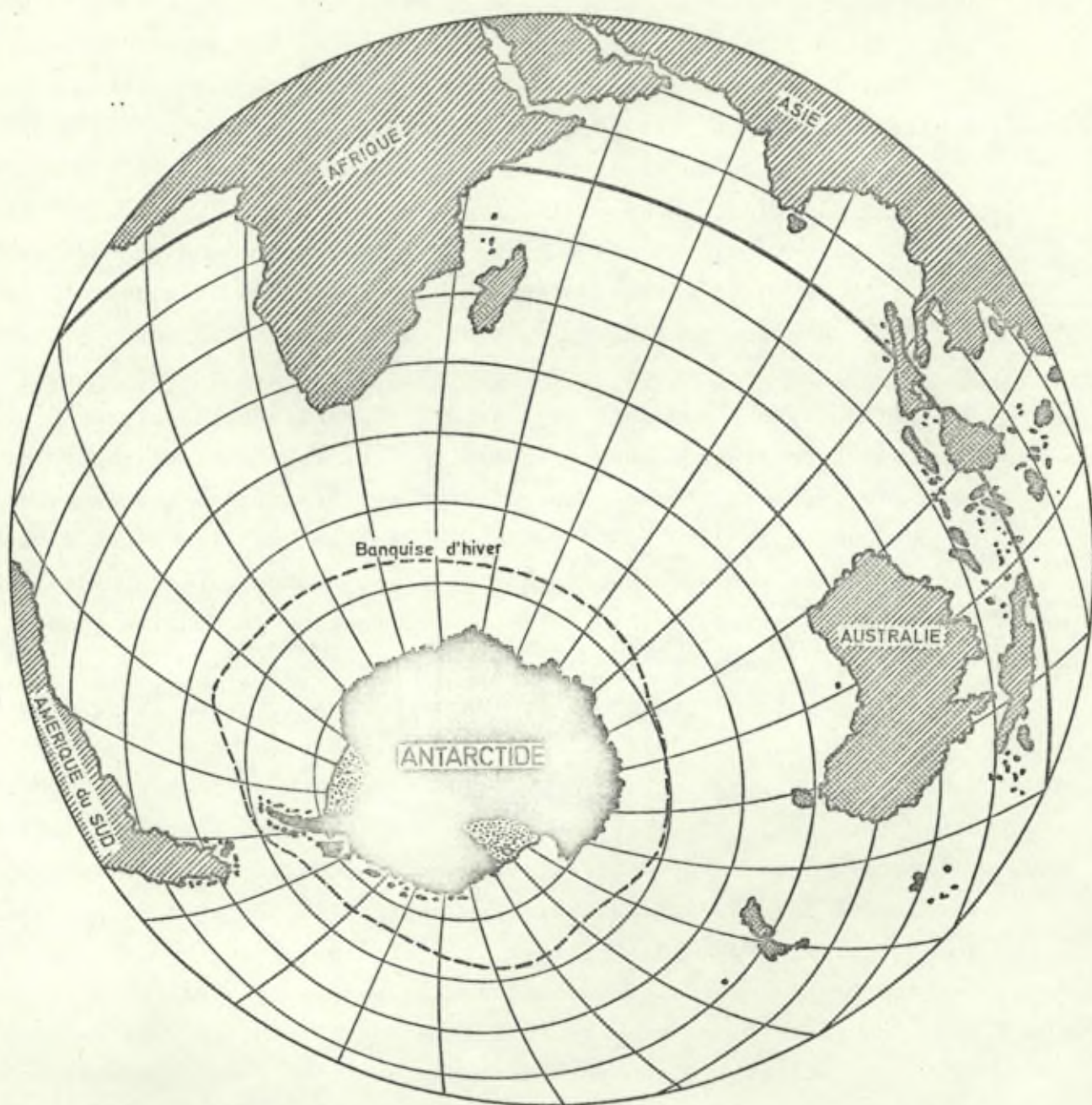
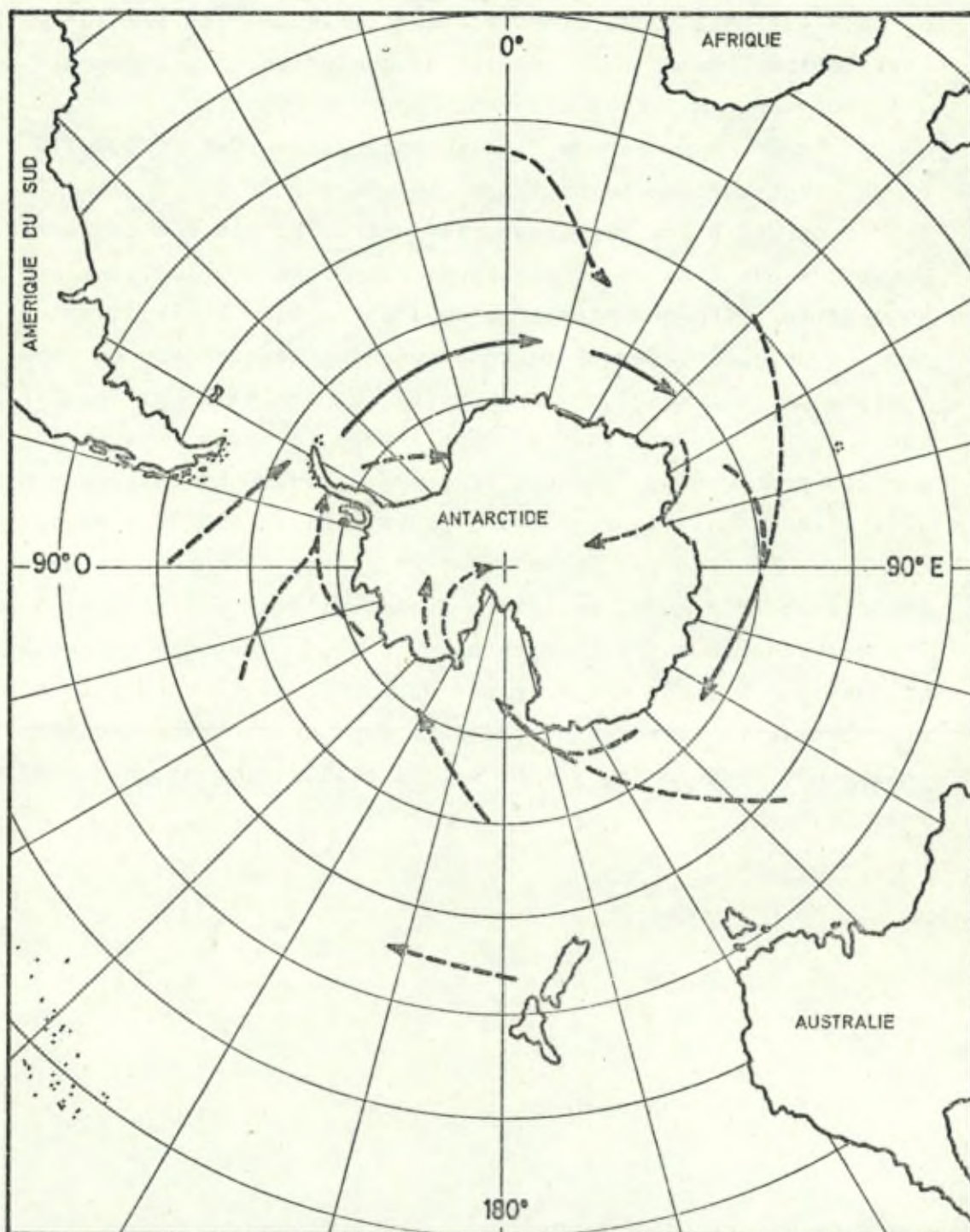


FIG. 2 - Trajets des tempêtes cycloniques
Septembre

- trajets fréquents des tempêtes cycloniques
- - -→ trajets occasionnels des tempêtes cycloniques



Extrait de "The Antarctic Atmosphere : Climatology of the Surface Environment". American Geographical Society 1967.

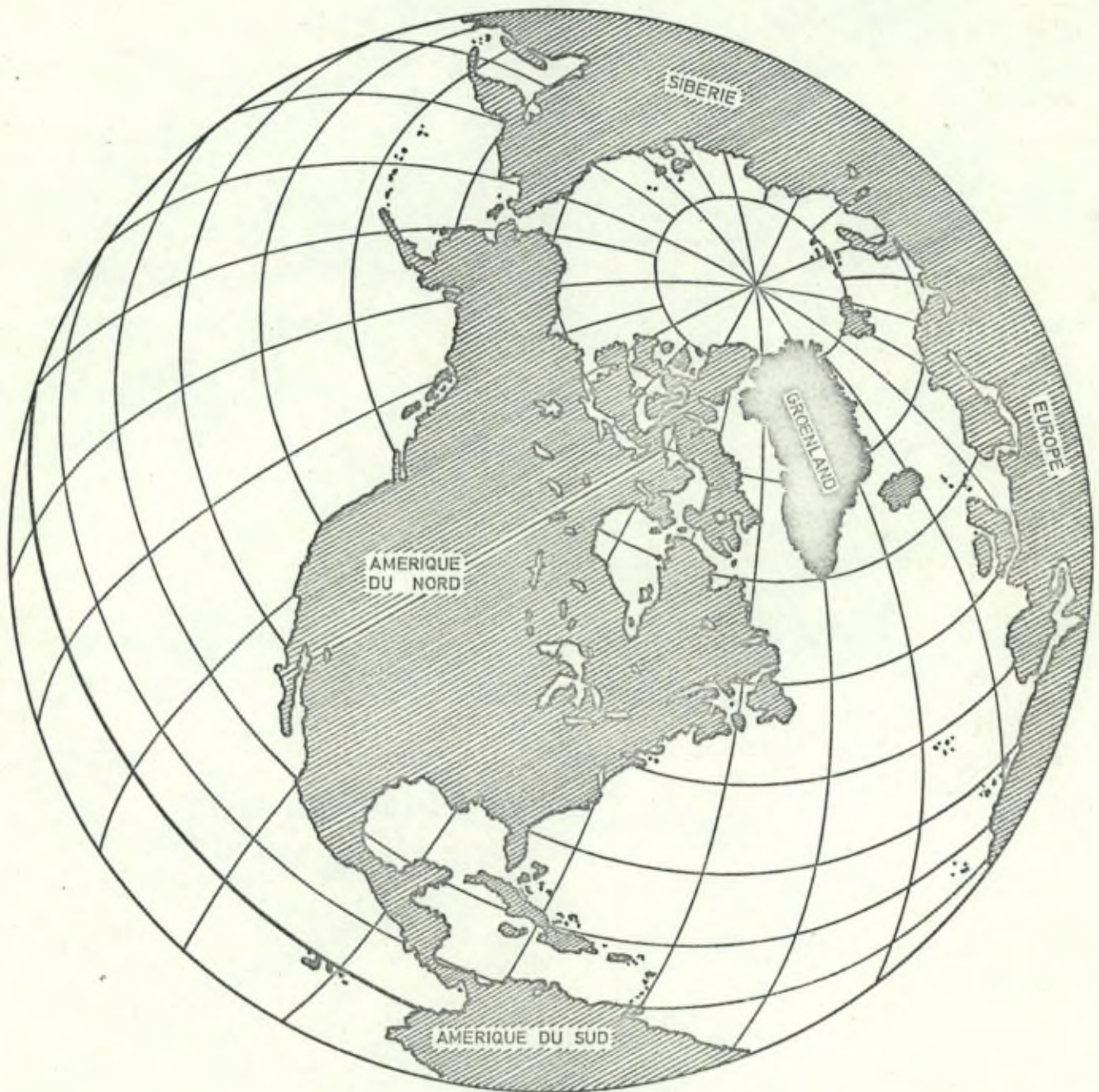
dessus du Plateau. La fig. 2 montre la situation météorologique en septembre. Elle est assez représentative de l'ensemble de l'année. En fait, les précipitations sont provoquées par les dépressions cycloniques qui se manifestent le plus fréquemment sur les côtes. C'est pourquoi les précipitations sont plus abondantes dans les régions côtières qu'à l'intérieur du continent. Ces précipitations entraînent la matière particulaire contenue dans l'atmosphère. La déposition annuelle de sels est donc plus importante sur les côtes que sur les plateaux continentaux. Remarquons que les accumulations relativement basses : $40 \text{ g cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ à la Base Roi Baudouin (GONFIANTINI et al. 1963), $< 5 \text{ g cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ sur le Plateau Antarctique Est (PICCIOTTO et al. 1969) classent ce continent parmi les plus "arides". Une accumulation aussi faible permet d'accéder assez aisément à des couches anciennes.

Aux fins de comparaison, rappelons que le Groenland (fig.3) possède certains des avantages de l'Antarctide : accumulation faible, calotte de glace, peu de percolation dans les couches de névé. Sa situation est cependant moins privilégiée, car il n'est pas suffisamment isolé des autres continents. On y décèle des sels minéraux apportés par les vents, ainsi que des traces de plomb dont la teneur n'a cessé de croître depuis la révolution industrielle (MUROZUMI et al. 1969).

Négligé par les hommes, en raison de son éloignement et de son climat très rude, le Continent Antarctique est devenu, depuis l'Année Géophysique Internationale en 1959, l'un des principaux sites consacrés à l'étude des Sciences de la Terre. Ce continent a livré des renseignements extrêmement précieux dans de nombreuses disciplines telles que : géologie, géochimie, glaciologie, géomagnétisme, météorologie,

FIG. 3

Position du Groenland dans l'hémisphère Nord



PREMIERE PARTIE

CHIMIE DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES

CHAPITRE 1

HISTORIQUE.

Les premières analyses de précipitations datent du milieu du XIX^e siècle. Il semble avoir été admis facilement que les pluies, au-dessus des terres, contiennent des sels d'origine continentale.

En 1877, le tchèque POSEPHNY publie un article dans lequel il discute de l'origine du chlore dans les eaux des rivières et les dépôts salins du Grand Lac Salé. Bien que la composition chimique des précipitations est encore fort mal connue, il conclut que leur contenu en chlore est sûrement d'origine marine et est apporté au-dessus des continents par des phénomènes atmosphériques.

Vers la même époque, en 1865, FORCHHAMMER pose les premiers jalons pour une étude chimique sérieuse des océans. Cet auteur remarque que la quantité des différents éléments dans les mers n'est pas proportionnelle aux quantités de sels apportés par les rivières, mais est plutôt inversement proportionnelle à la facilité avec laquelle ces éléments sont "insolubilisés". Cette "insolubilisation" dépend des réactions chimiques et organochimiques dans l'océan. Depuis lors de très nombreux chercheurs ont étudié la composition chimique du milieu

marin, ainsi que les facteurs qui peuvent affecter cette composition.

Entre 1921 et 1925, KÖHLER met en évidence le rôle que jouent les particules de sels marins dans le processus de condensation de la vapeur d'eau des nuages.

Dans le même temps, CLARKE (1924) tente d'évaluer la matière déversée par les rivières dans l'océan mondial. Il estime à $2,73 \cdot 10^9$ tonnes la seule matière dissoute (à l'exclusion des particules en suspension) apportée annuellement par l'ensemble des rivières. Toutefois CLARKE ne peut expliquer un excès de chlore et de soufre notamment, excès qui est dû au fait qu'il sousestime les sels recyclés.

Grâce à des études systématiques et plus nombreuses des teneurs en sels à l'embouchure de tous les grands fleuves du globe, LIVINGSTONE (1963) peut fixer à $3,9 \cdot 10^9$ tonnes par an la totalité des sels dissous déversés par les fleuves. A cette quantité il faut ajouter de 8 à $32 \cdot 10^9$ tonnes par an de matière en suspension (KUENEN 1950 et MACKENZIE et GARRELS 1966).

Dans un système tel que l'océan, que l'on peut supposer à l'équilibre, un tel apport de matière ne peut se concevoir sans que l'un ou l'autre processus ne le compense. On a cru longtemps que le seul mécanisme de régulation était la sédimentation. En fait il a fallu attendre 1942 pour que, grâce aux travaux de CONWAY, on sache que la presque totalité du chlore retrouvé dans les rivières est d'origine marine, ainsi que plus de 50% du sodium. CONWAY introduit, cette fois définitivement, l'idée d'un recyclage partiel via l'atmosphère des éléments d'origine marine.

A partir de l'apport par les rivières, de sels dissous, estimé par CLARKE, et des hypothèses sur le recyclage du chlore et du sodium, avancées par CONWAY, BARTH (1952 et 1961) définit le temps de résidence des éléments dans l'océan comme étant :

$$\tau = \frac{\text{Quantité totale de l'élément dans l'océan}}{\text{Quantité de l'élément ajoutée par an.}}$$

BARTH calcule les temps de résidence pour 5 éléments : Na, Mg, K, Ca et Si.

De leur côté, GOLDBERG et ARRHENIUS (1958) obtiennent également un temps de résidence pour ces éléments, mais à partir du taux

de sédimentation cette fois. Ces auteurs estiment qu'un bon accord existe entre leurs valeurs et celles de BARTH (Tableau 1).

TABEAU 1 TEMPS DE RESIDENCE DANS L'OCEAN.

Eléments	Millions d'années	
	Calculés par BARTH : apport par les rivières	Calculés par GOLDBERG et ARRHENIUS : sédimentation
Na	210	260
Mg	22	45
K	10	11
Ca	1	8
Si	$\leq 0,035$	0,008

Remarquons qu'un grand nombre de paramètres régissent la connaissance du taux de sédimentation et celle de l'apport par les rivières. Pour cette raison nous pouvons être satisfaits de ce que les ordres de grandeur des temps de résidence sont comparables. Il nous faut cependant admettre qu'il y a d'importants écarts entre les deux séries de valeurs. Nous estimons que les temps de résidence les plus sûrs sont ceux calculés par GOLDBERG et ARRHENIUS, car les taux de sédimentation des éléments sont certainement mieux connus que les apports fluviaux. Ces derniers doivent en effet être corrigés pour la partie recyclée de chacun des éléments, corrections qui sont mal connues.

Les temps de résidence n'ont pas dû changer depuis longtemps et l'équilibre chimique de l'océan doit être atteint, car LOWENSTAM (1961), se fondant sur la composition en CO_3Sr et CO_3Mg de fossiles marins, estime que l'océan n'a pas évolué depuis 200 millions d'années au moins.

L'idée de recyclage ayant fait son chemin, les chercheurs ont été amenés à considérer les précipitations sous un jour nouveau. On s'est attaché, dans ces dernières années, à déterminer l'origine (marine ou non) de chacun des éléments contenus dans les précipitations. On s'est également intéressé à la manière dont les sels sont expulsés du milieu marin, à la composition chimique - très controversée - de

ces sels ainsi qu'au rôle qu'ils jouent dans le mécanisme des précipitations.

La presque totalité des travaux, concernant la production de particules marines, ont été faits à l'Institut Océanographique de Woods Hole (Massachusetts), sous la direction de WOODCOCK et BLANCHARD.

L'étude systématique des aérosols marins commence en 1946 (BLANCHARD 1970). Une équipe scientifique, dirigée par WOODCOCK, relève les températures dans et au-dessus de la mer des Caraïbes, cela dans le but d'étudier le flux de chaleur entre l'océan et l'atmosphère. Ces chercheurs remarquent une anomalie dans le gradient de température il semble y avoir, à une certaine hauteur, une source de chaleur inconnue. WOODCOCK suggère alors que des gouttes d'eau pourraient être projetées dans l'air, où elles serviraient de noyaux de condensation pour l'humidité ambiante. La chaleur latente de condensation provoquerait l'augmentation de température constatée.

Pour confirmer la présence de sels d'origine marine dans l'atmosphère, WOODCOCK et GIFFORD (1949) et WOODCOCK (1952) effectuent une série de vols au cours desquels ils exposent des plaquettes de verre à l'air, aussi bien sous les nuages qu'à l'intérieur. Une étude microscopique révèle que ces plaquettes sont couvertes de fines gouttelettes qui, après dessiccation, sont à l'origine de la formation de cristaux de sels.

CROZIER et SEELY (1950), TWOMEY (1955) et BYERS (1955) démontrent que des concentrations significatives de particules hygroscopiques supposées d'origine marine, subsistent dans les masses d'air, après qu'elles aient parcouru des centaines de kilomètres au-dessus des terres. L'influence de ces aérosols dans les mécanismes des précipitations ne se fait donc pas uniquement sentir au-dessus des océans.

BOWEN (1950) et LUDLAM (1951) démontrent que le pouvoir hygroscopique de ces particules est suffisamment important pour les faire grandir par coalescence avec des gouttes plus petites.

WOODCOCK (1952) et WOODCOCK et BLANCHARD (1955) se livrent à une série d'expériences sur les flancs du Mauna Loa et du Mauna Kea (Hawaii), deux volcans de plus de 4.000m dont les pentes sont exposées aux vents marins. Ces auteurs montrent que ce sont effectivement les noyaux de sels qui donnent naissance à des gouttes de pluie. De plus ils mettent en évidence une relation entre d'une part la taille des

gouttes de pluie et d'autre part les dimensions et la salinité des particules à la base des nuages.

L'existence de particules d'origine marine ainsi prouvée, l'hypothèse d'un recyclage des éléments se voit confirmée.

CHAPITRE 2

LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES.

En dehors d'une série de gaz (O_2 , N_2 , CO_2 , gaz rares, ozone, gaz carbonique, voir JUNGE 1963), l'atmosphère contient une importante quantité de vapeur d'eau à laquelle est liée la chimie atmosphérique, et qui sert d'entraîneur pour bon nombre d'éléments en traces. En plus on note la présence de matière particulaire, ou "aérosols".

Les aérosols atmosphériques sont des particules solides ou liquides dispersées dans l'air. Ils ont pour origine l'océan, les continents, l'activité humaine et dans une moindre mesure la matière extraterrestre. Leurs tailles vont d'un aggrégat de quelques molécules jusqu'à 20μ de rayon environ. Les particules d'un rayon inférieur à $0,005 \mu$ se fixent très facilement sur les aérosols plus grands, par un phénomène appelé coagulation. Par contre celles de 20μ et plus retombent rapidement sous l'effet de la pesanteur : c'est la sédimentation.

Conventionnellement on classe les aérosols en trois groupes :

1°) LES PARTICULES DE AITKEN : découvertes par COULIER en 1875 et étudiées ensuite par AITKEN. Ces aérosols ont un rayon $< 0,1 \mu$. Certaines de ces particules sont chargées et jouent un rôle dans l'électricité.

atmosphérique.

2°) LES GROSSES PARTICULES : dont le rayon est compris entre 0,1 et 1μ sont partiellement responsables de la diffusion de la lumière.

3°) LES PARTICULES GEANTES : ont un rayon supérieur au micron.

Elles peuvent, lorsque les conditions d'humidité relative sont favorables et qu'elles sont composées de sels hygroscopiques, servir de noyaux de condensation pour la vapeur d'eau.

1.2.1. DISTRIBUTION DES AEROSOLS. (Tableau 2).

LES AEROSOLS TROPOSPHERIQUES.

Les aérosols arrachés à la surface du globe terrestre se répartissent dans la troposphère (fig. 4 et 5), sous l'action de la turbulence verticale qui règne dans les couches inférieures de l'atmosphère.

Les particules de Aitken sont les plus nombreuses, mais ne représentent que 10 à 20% de la masse totale des aérosols. Les deux autres catégories de particules se partagent équitablement les 80 à 90% de la masse restante.

Les aérosols ont une concentration de l'ordre de 10^4 à 10^5 particules par cm^3 (dont plus de 90% de Aitken) au niveau du sol et au-dessus des continents. Cette concentration est inférieure de 2 ordres de grandeur au niveau des océans.

La concentration des aérosols décroît rapidement avec l'altitude (WIGAND 1919 et WEICKMANN 1955, cités par JUNGE 1963). Vers 5 km, aussi bien au-dessus des océans que des continents, JUNGE (1963) estime entre 200 et 300 le nombre de particules par cm^3 . Cette valeur ne varie plus guère jusqu'au sommet de la troposphère (15 km à l'équateur, 8 km aux pôles), ce qui laisse supposer une bonne homogénéisation des masses d'air.

Fig. 4 - Structure de la tropopause.
(d'après FRIEND et al., 1961)

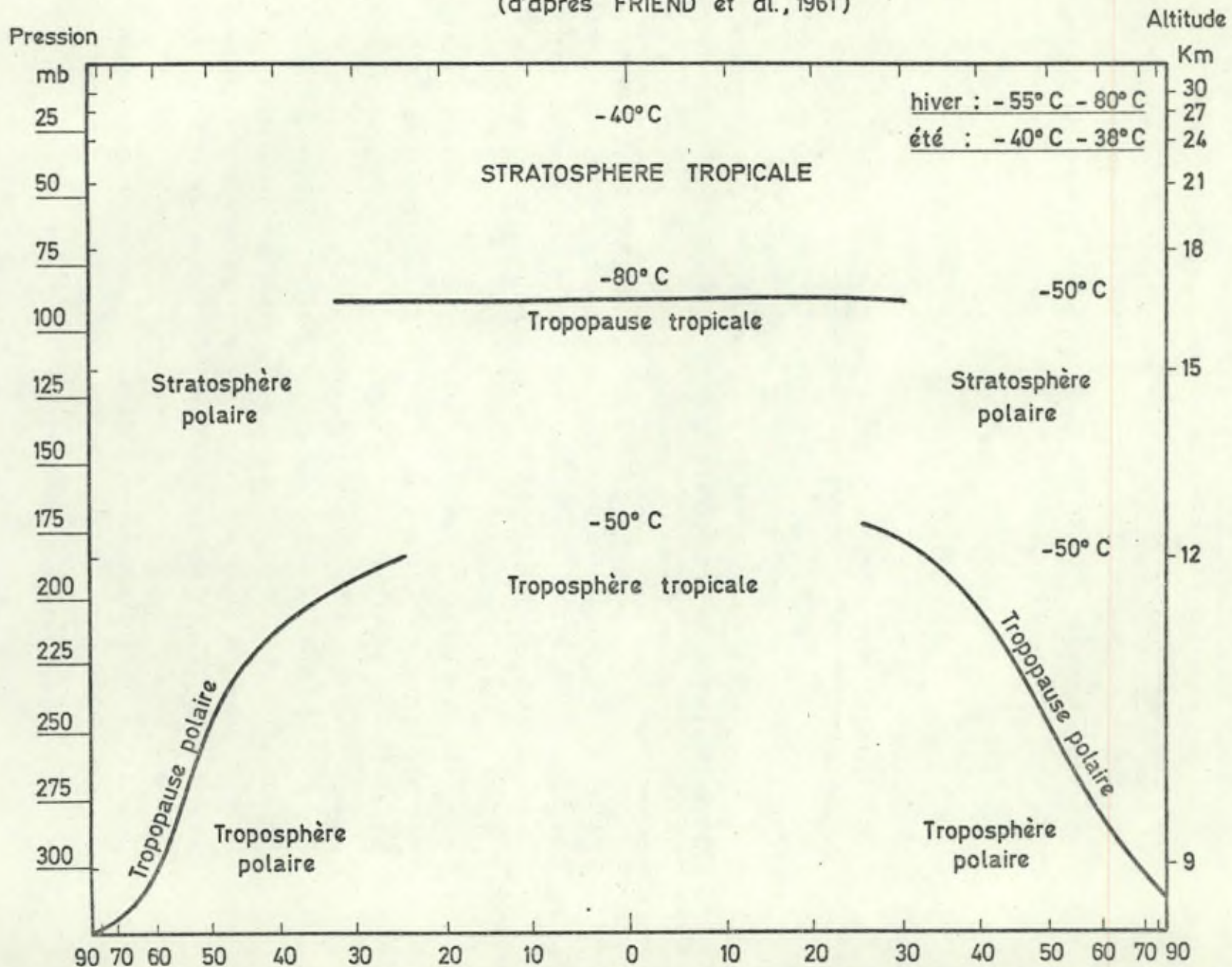


Fig. 5 - Structure verticale de l'atmosphère
(d'après NICOLET, 1960)

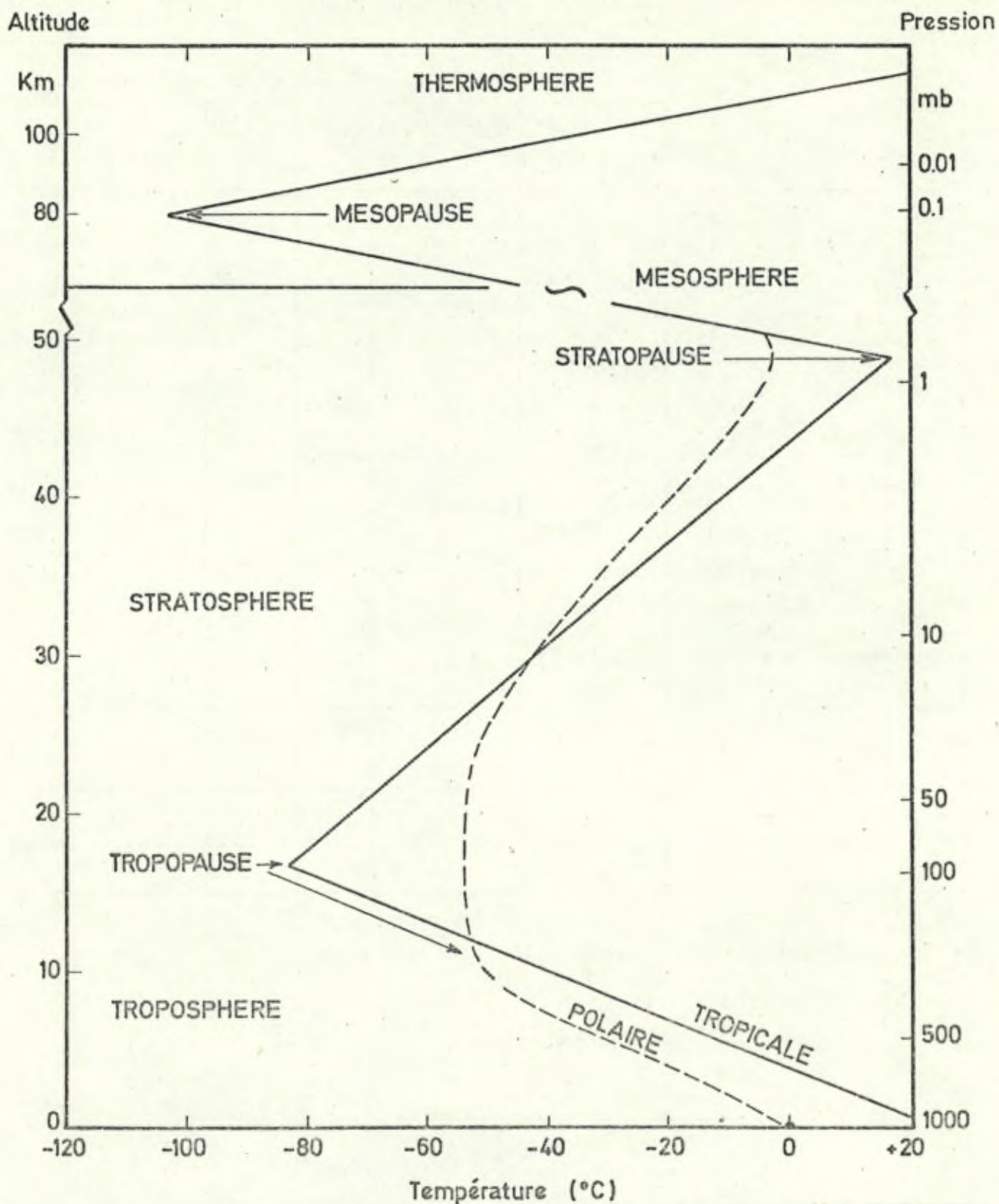


TABLEAU 2 CONCENTRATION DES AEROSOLS DANS L'ATMOSPHERE.
(en particules/cm³). D'après JUNGE 1963.

Sites	Concentration suivant le rayon en μ							Total
	<0,01	0,01 0,032	0,032 0,10	0,10 0,32	0,32 1,0	1,0 3,2	>3,2	
TROPOSPHERE								
1)Surface continent	1600	6800	5800	940	29	0,94	0,029	15.169
Ville industrielle								150.000 (a)
Ville								35.000 (a)
Campagne								10.000 (a)
Côte								10.000 (a)
Montagne 500-1000m								6.500 (a)
1000-2000m								2.500 (a)
> 2000m								1.000 (a)
2)Surface océan	3	83	105	14	2	0,47	0,029	207
STRATOSPHERE								
1 km (b)	2	24	9,1	0,19	0,019	0,001	-	35
4 km (b)	0,08	3,4	1,7	0,06	0,006	0,0003	-	5,4

(a) valeurs extrapolées de LANDSBERG 1938

(b) au-dessus de la tropopause.

LES AEROSOLS STRATOSPHERIQUES.

Des sondages par avions et ballons (JUNGE et al. 1961, CHAGNON et JUNGE 1961, JUNGE et MANSON 1961) montrent que le nombre des particules de Aitken décroît avec l'altitude pour atteindre une concentration de 1 particule par cm^3 vers 17 km. JUNGE (1963) estime que cette décroissance implique que la majorité de ces particules sont d'origine troposphérique et passent dans la stratosphère par des échanges à travers la tropopause, laquelle sépare la stratosphère de la troposphère.

Entre 16 et 23 km, on trouve une couche de grosses particules ($0,1$ par cm^3) composées de divers dérivés chimiques du soufre : sulfates et persulfates d'ammonium (FRIEND et SHERWOOD 1961). Etant donné leur localisation, plus haut que la tropopause tropicale (fig. 4 et 5), ces particules ne peuvent pas être d'origine troposphérique. D'autre part, à cause de leur composition chimique elles ne peuvent pas non plus être d'origine extra-terrestre. Ces particules résulteraient plutôt de l'oxydation in situ, par l'ozone et sous l'action de radiations solaires intenses, du SO_2 et du H_2S troposphériques entrés dans la stratosphère (JUNGE 1963).

Les particules de Aitken et les grosses particules peuvent croître par coagulation, entre elles ou avec d'autres particules, jusqu'à une dimension de 1 à 2μ . Au-delà de cette taille, elles sédimentent et pénètrent dans la troposphère.

Dans la basse stratosphère on trouve des particules géantes qui proviennent selon toute vraisemblance d'un apport extra-terrestre. La source la plus importante de cette matière est le nuage de poussière zodiacale, particules dont les rayons sont compris entre quelques dixièmes de micron et 300μ . Dans une moindre mesure, les produits d'ablation et de combustion des météorites contribuent à ce nuage de poussière. Ces particules sédimentent lentement et pénètrent dans la troposphère, où elles sont rapidement entraînées par les précipitations. De ce fait, le temps de résidence des poussières extra-terrestres est plus grand au-dessus de la tropopause qu'au-dessous. Un équilibre existe toutefois dans la stratosphère entre l'arrivée de ces particules et leur disparition par sédimentation.

I.2.2. FORMATION DES AEROSOLS.

I.2.2.1. LES AEROSOLS D'ORIGINE MARINE.

En raison de leur taille et de leur pouvoir hygroscopique, les aérosols d'origine marine jouent un rôle important dans les mécanismes des précipitations. Ils se comportent en effet comme noyaux de condensation pour la vapeur d'eau.

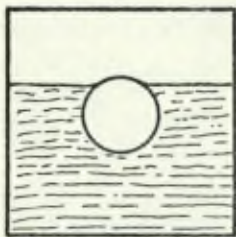
Plusieurs articles de revue font le point des connaissances dans ce domaine : BLANCHARD et WOODCOCK (1957) ERIKSSON (1959 et 1960), JUNGE (1963) et BLANCHARD (1970).

Dans les modes de production des aérosols marins est impliquée l'interface atmosphère - océan. C'est une mince pellicule d'eau, de l'ordre du millimètre, dont les propriétés physico-chimiques ne sont déjà plus celles des eaux profondes.

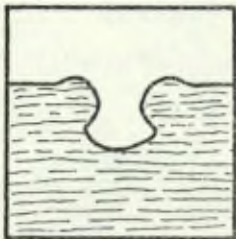
BLANCHARD et WOODCOCK (1957) rappellent que ALIVERTI et LOVERA en 1939, puis KÖHLER en 1941 ont produit des particules en faisant barboter de l'air dans de l'eau de mer. En 1948, WOODCOCK suggère que les particules sont éjectées au moment où des bulles d'air, piégées dans l'eau, se brisent après être remontées à la surface. Grâce à une technique cinématographique ultra-rapide (3.000 images à la seconde), WOODCOCK et al. (1953) et KIENTZLER et al. (1954) confirment ce fait. La bulle atteint la surface et, après sa crevaision, il se forme une colonne d'eau qui donne généralement naissance à 5 gouttelettes superposées. La fig. 6 montre quelques étapes du mécanisme d'éjection des gouttelettes. C'est un phénomène extrêmement rapide dont la durée est de quelques millisecondes.

KNELMAN et al. (1954), par une technique photographique, et MASON (1954), grâce à une chambre d'expansion, mettent en évidence la production de petites gouttelettes (environ 200), autres que celles décrites par WOODCOCK et ses collaborateurs, au moment de l'explosion de la bulle. En fait ce phénomène ne se produit qu'avec les bulles les plus grosses (plus de 3 mm) : ce sont des "gouttelettes pelliculaires" qui proviennent de l'effondrement des parois de la bulle.

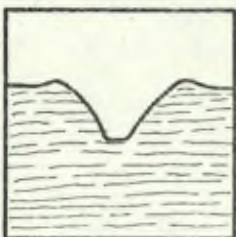
FIG. 6 - La naissance et la vie d'un jet de bulle
(d'après WOODCOCK et al. 1953)



La bulle remonte à la surface



Les parois se déforment



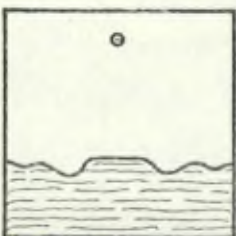
Les parois s'effondrent
Formation d'une cavité conique



Une colonne d'eau se forme



Des gouttelettes sont éjectées



Les gouttelettes retombent
Fin du phénomène

PRODUCTION DE BULLES A LA SURFACE DE L'OCEAN.

BLANCHARD et WOODCOCK (1957) décrivent les différents modes de production des bulles.

A. Action des vagues.

Lorsque le vent dépasse la vitesse de 11 km/h, l'océan se couvre de vagues dont les sommets s'écrêtent et retombent en entraînant de l'air. On voit alors la mer se couvrir d'écume dont l'apparence laiteuse est causée par une multitude de petites bulles. La persistance de cette écume résulte du fait que les bulles sont de petites tailles (100 à 500 μ) ou sont entraînées profondément.

L'action des vagues constitue la source la plus importante de particules salines dans l'atmosphère. A partir de la quantité d'aérosols marins contenus dans l'atmosphère, on estime que 3% de la surface des océans est en permanence couverte de bulles d'air (ERIKSSON 1959).

B. Action de la neige.

Les cristaux de neige contiennent des inclusions d'air qui se libère lorsque les flocons se dissolvent dans l'eau. Chacun de ces flocons libère de 50 à quelques centaines de bulles dont les tailles sont comprises entre 1 et 80 μ .

C. Action des gouttes de pluie.

L'impact des gouttes de pluie peut provoquer, suivant leurs dimensions, la formation de quelques unités à quelques centaines de bulles dont les diamètres sont voisins de 50 μ .

Par ailleurs sous l'impact d'une goutte de pluie, il peut se former plusieurs centaines de gouttes secondaires ($< 100 \mu$), arrachées à la surface de l'eau, et qui à leur tour sont génératrices de bulles de 50 μ environ.

Certaines des gouttes secondaires, dont la vitesse de chute est insuffisante, peuvent "flotter" un moment à la surface de l'eau. Lorsque finalement elles pénètrent sous la surface, elles entraînent

à leur suite une petite colonne de bulles, toutes inférieures à 25 μ .

Enfin il arrive que des particules de sels soient directement produites par l'impact des gouttes de pluie. En fait ce sont des "gouttes secondaires", décrites plus haut, dont le diamètre est suffisamment petit ($< 50 \mu$) pour qu'elles restent en suspension.

QUELQUES PROPRIETES DES BULLES

D'après WOODCOCK (1953), la quantité de particules dans l'air, ainsi que le nombre de bulles qui les ont produites, dépendent de la force du vent. La plupart des bulles ont un diamètre inférieur à 200 μ .

BLANCHARD et WOODCOCK (1957) montrent que le comportement des bulles, dans le cas de l'eau de mer, n'est pas affecté par la présence des bulles voisines : il n'y a pas coalescence. Pour ces auteurs, la vie des bulles dépend du degré de saturation en air de l'eau. On comprend aisément que si l'eau est sursaturée, les bulles vont pouvoir grandir en remontant à la surface. En cas de non-saturation le phénomène inverse se produit. L'avenir de la bulle dépend donc du degré de saturation de l'eau, de la dimension initiale de la bulle et du trajet qu'elle doit parcourir.

Les hauteurs atteintes par les gouttelettes et leurs dimensions sont liées au diamètre de la bulle-mère. BLANCHARD (1970) affirme que la hauteur maximum est de 18 cm, valeur qui est atteinte par la première des gouttelettes projetées par une bulle de 2mm de diamètre. On estime qu'en général les deux premières gouttes d'un jet ont un diamètre environ dix fois inférieur à celui des bulles dont elles dérivent. La vitesse d'éjection peut atteindre 300 km/h.

La vie biologique des eaux côtières est responsable de la formation d'un film monomoléculaire de matière organique insoluble à la surface de la mer. Pour GARRETT (1968), la présence de cette couche provoque une augmentation du nombre de particules salines dans l'air. Ceci serait dû au fait que le film monomoléculaire, en se fixant sur

les bulles, réduirait leur stabilité et accélérerait leur éclatement. Toutefois ce phénomène, circonscrit aux régions côtières, ne peut pas avoir d'importantes répercussions sur les plans météorologique et océanographique. De plus, par mer agitée, le film organique est brisé et éparpillé de telle sorte qu'il ne peut plus recouvrir l'entièreté de la surface et que son activité se trouve encore réduite. D'autre part les gouttelettes, issues de très petites bulles, sont projetées avec une vitesse telle que le film organique n'a pas le temps de recouvrir la cavité de la bulle éclatée avant que l'éjection n'ait lieu (BLANCHARD 1963).

Les particules éjectées des océans sont porteuses de charges positives. Le flux de courant positif ainsi dégagé par l'océan mondial atteint 160 A, soit 17% du flux de courant total s'écoulant de l'atmosphère vers la surface terrestre (BLANCHARD 1963).

BLANCHARD (1966) fait une étude de l'électricité dégagée par la mer sur les côtes déchiquetées de Hawaii, où l'activité des vagues est intense. Lorsque le vent souffle du large, il mesure de 1.000 à 3.000 charges positives par cm^3 d'air; des variations de l'ordre de 1.000 unités en l'espace de 30 secondes sont chose courante. Le potentiel ainsi créé est d'environ 240 V/m. Par contre, lorsque le vent souffle de la terre, le nombre de charges tombe brutalement à une centaine par cm^3 d'air, avec une différence de potentiel d'approximativement 50 V/m. Le même auteur estime qu'une mer recouverte d'écume libre de quelques milliers à 50.000 charges élémentaires par cm^2 et par seconde.

AEROSOLS D'ORIGINE MARINE.

Les gouttelettes projetées dans l'air par les bulles peuvent soit retomber sous l'effet de la pesanteur si leur taille est trop grande (au-dessus de 25μ de rayon), soit rester en suspension dans l'air. Très rapidement dans ce dernier cas, et si l'humidité relative est inférieure à 70% (BLANCHARD 1970), ces particules se déshydratent. Ceci provoque la formation d'aérosols dont le rayon varie de 0,1 à 20μ

environ et le poids de 10^{-18} à 10^{-14} g.

Dans le cours de ses travaux, WOODCOCK (1953 par ex.) se livre à un grand nombre de prélèvements d'aérosols à différentes altitudes. Il peut ainsi établir leur courbe de distribution. Par temps calme, leur taille moyenne est de 2μ . Cependant lorsque la force du vent augmente, les dimensions des particules croissent jusqu'à atteindre une valeur moyenne de 10μ en cas de tempête.

Au niveau de l'océan par temps calme, le nombre de particules est de l'ordre de quelques centaines par cm^3 . Cette valeur reste assez constante jusqu'à la base des nuages. En raison de leur pouvoir hygroscopique ces particules sont incluses dans les nuages où elles restent captives. En conséquence, leur concentration est fortement diminuée au-dessus des nuages.

I.2.2.2. LES AEROSOLS D 'ORIGINE CONTINENTALE.

Les aérosols d'origine continentale se présentent sous diverses formes.

LES POUSSIÈRES.

Les poussières sont des particules sèches constituées de minéraux insolubles, d'une dimension de 0,1 à 10μ . Ces particules se mettent en suspension dans l'air, dans les régions arides ou semi-arides, sous l'action du vent (tempête de sable). Par régions arides ou semi-arides, nous entendons ici les régions désertiques, dépourvues ou peu couvertes de végétation, de même que les régions agricoles dont les sols sont périodiquement à découvert.

La taille des particules est limitée, non par la source, mais par l'action de la pesanteur. Remarquons cependant que DELANY et al. (1967) retrouvent aux Barbades des particules de 50μ de rayon dont l'examen minéralogique révèle qu'elles sont d'origine africaine et européenne. Ces poussières peuvent donc être transportées sur de

grandes distances. C'est ainsi que les sédiments atlantiques contiennent des sables sahariens. JUNGE (1963) retrouve des traces de ces mêmes sables en Floride. Dans certaines plaines de Chine on trouve des dépôts de loess qui ont pour origine les régions arides d'Asie Centrale.

LES NOYAUX HYGROSCOPIQUES.

Les noyaux hygroscopiques sont des particules de sels solubles qui peuvent ou non être chargées d'eau. En général elles sont plutôt composées d'un mélange de ces sels et de poussières insolubles. Leur taille, qui est supérieure à $0,1\mu$, dépend de l'humidité relative de la masse d'air où elles se trouvent ainsi que de leur pouvoir hygroscopique.

TWOMEY (1960) estime que ces noyaux sont formés par échauffement et dessiccation de la surface du sol. Le matériel soluble cristallise en fines particules qui sont alors emportées sous l'action du vent.

LES PARTICULES DE AITKEN.

Les premières études des noyaux de condensation ont porté sur les particules de Aitken, en raison de leur abondance. Le nombre de ces particules est souvent très élevé (10^4 à 10^5 par cm^3) et varie suivant la situation géographique, la densité de la population, le degré d'industrialisation et les circonstances atmosphériques.

Grâce aux travaux de AITKEN (1923) et d'autres, tels FORSTER (1940), on sait que ces particules peuvent être produites :

- par condensation et sublimation de matériaux dont la tension de vapeur est très basse. C'est le cas pour les fumées produites par chauffage ou combustion de certains corps. Peu de phénomènes naturels donnent lieu à ce processus. Citons cependant les éruptions volcaniques et les incendies de forêts;
- par réactions chimiques entre des gaz atmosphériques, sous l'action de la chaleur, des radiations ou de l'humidité. C'est ainsi que des cristaux de NH_4Cl sont formés par réaction entre HCl et NH_3 , tous

deux présents dans l'air. Le SO_2 est photooxydé et forme en présence de vapeur d'eau des molécules de H_2SO_4 . GERHARD et JOHNSTONE (1955) estiment qu'il se forme, toutes les heures, $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de H_2SO_4 lorsque la concentration en SO_2 s'élève à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air.

Les molécules ainsi produites forment des grappes par coagulation ou se fixent sur d'autres aérosols, même lorsque l'humidité relative est basse.

I.2.2.3. LES AEROSOLS DUS A L'ACTIVITE HUMAINE.

L'activité humaine est responsable du rejet dans l'atmosphère d'un grand nombre de particules de toutes tailles, dont le sort est lié à celui des aérosols naturels. Ce rejet se fait notamment sous forme de suies, fumées, vapeurs, projections de particules métalliques en fusion, La quantité de particules produites par l'industrie humaine est énorme, ainsi qu'on peut le voir par leur distribution géographique. Il est courant de trouver dans l'air au-dessus des cités industrielles de 10 à 100 fois plus de particules qu'au-dessus des zones rurales (tableau 2). A titre d'exemple rappelons qu'à Londres, dans certains brouillards, on détecte $4.000 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ de matière particulaire contre 5 à $50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ au-dessus des campagnes (JUNGE 1963).

Une autre source de contamination de l'atmosphère réside dans les explosions d'engins thermonucléaires, dont les débris de toutes tailles sont disséminés aussi bien dans la troposphère que dans la stratosphère. Certaines de ces particules ainsi créées se comportent en aérosols indépendants et sont intégrées dans les processus atmosphériques. D'autres se fixent sur les aérosols existants dont elles suivent le cycle.

CHAPITRE 3

CIRCULATION DES CONSTITUANTS ATMOSPHERIQUES.

RETOMBEE DES AEROSOLS.

La circulation atmosphérique d'éléments gazeux ou particuliers est définie comme le transport de ces éléments le long de trajets bien déterminés. Il ne peut être question, dans cette définition, d'échanges moléculaires entre l'air et l'océan par exemple. ERIKSSON (1959) rappelle que pratiquement tous les constituants de l'atmosphère participent à ces transports. Ils sont injectés dans l'atmosphère en certains endroits du globe terrestre et en sont éliminés en d'autres régions. Chaque constituant demeure donc un certain temps dans l'atmosphère et est caractérisé par un temps de résidence. Les produits radioactifs naturels, comme le radon et le thoron exhalés par les roches, constituent d'excellents traceurs des mouvements des masses d'air.

I.3.1. CIRCULATION ATMOSPHERIQUE.

La circulation des constituants atmosphériques se décompose en circulation zonale (dans des bandes de latitudes) et circulation méridionale (le long des méridiens). En raison du mouvement de rotation de la Terre ainsi que des forces de friction qui existent entre elle et son atmosphère, la composante dominante de la circulation des masses d'air est zonale (fig.7). Toutefois le relief des continents, les différences dans les gradients de températures au-dessus des océans et des continents, les trajets cycloniques... font que la composante méridionale n'est pas négligeable. Elle ne l'est certainement pas entre les régions équatoriales-subtropicales et les régions tempérées. Entre les régions tempérées et polaires, certains échanges méridionaux subsistent pour les gaz; mais les échanges de matière particulaire sont affectés par les précipitations qui sévissent aux zones de convergence polaires.

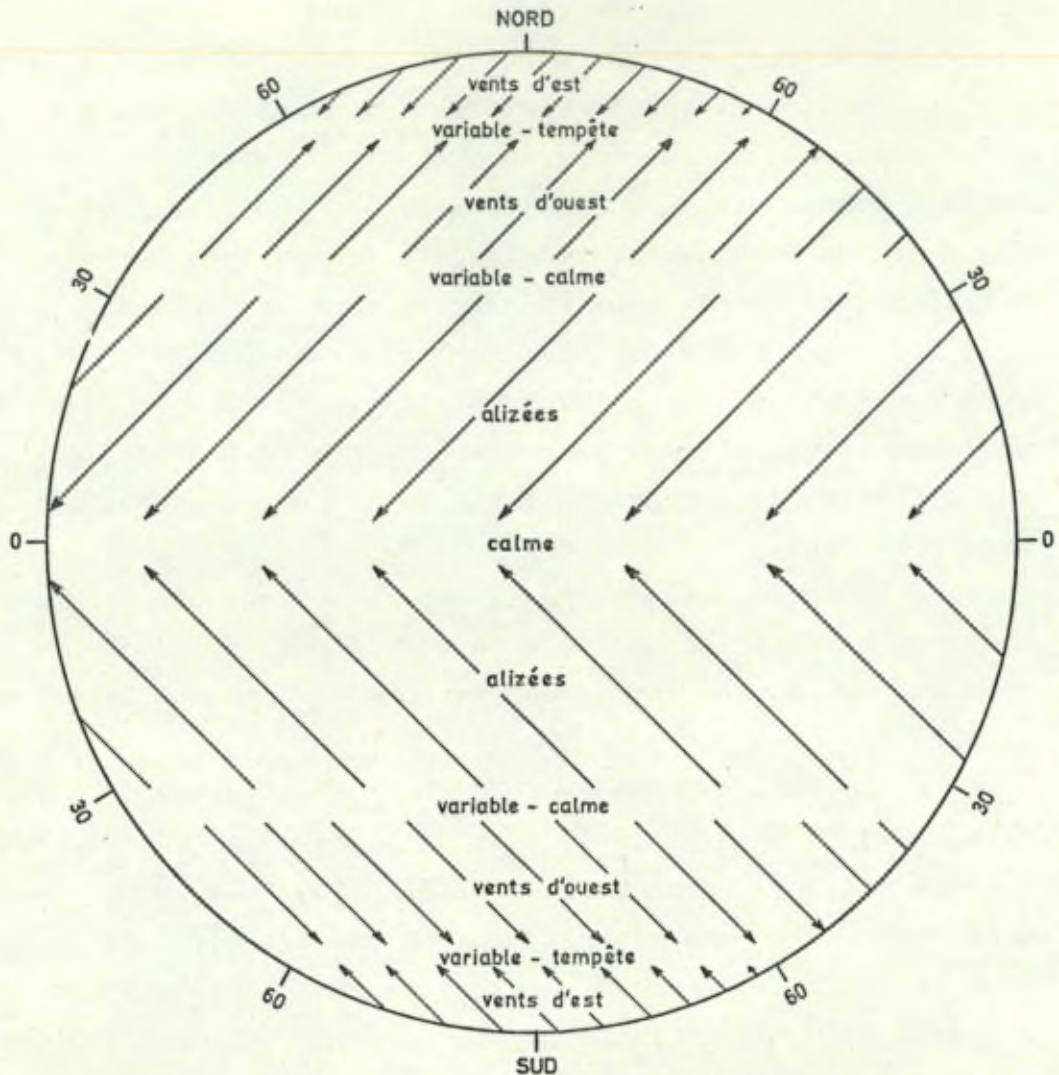
La circulation générale des gaz, résultant des composantes zonale et méridionale, se fait depuis l'équateur jusqu'aux pôles où ils sont repris par l'océan en raison de leur solubilité accrue dans des eaux plus froides.

Le temps de résidence de l'argon est de 100.000 ans ou plus (ERIKSSON 1959), celui du CO_2 est de l'ordre de 4 ans (JUNGE 1963). Pour ces deux gaz la pression partielle est relativement uniforme au-dessus du globe terrestre. Dans le cas de la vapeur d'eau, le temps de résidence varie de quelques jours à quelques semaines, mais la pression de vapeur subit une forte diminution entre l'équateur et les pôles. La matière particulaire hygroscopique, sur laquelle se condense l'humidité, a un temps de résidence de quelques jours lié à celui de la vapeur d'eau. On peut comparer cette dernière valeur à celle qui découlerait d'une situation hypothétique : les aérosols seraient indépendants des autres constituants atmosphériques et tomberaient uniquement sous l'action de la pesanteur, dans une atmosphère stable. Dans ce cas JUNGE (1963) calcule que pour des particules sphériques de densité 2, localisées à 5 km d'altitude, les temps de résidence dans l'atmosphère seraient de 220 jours pour les particules de 1μ de rayon et de

FIG. 7

TRAJETS DES VENTS DOMINANTS, AU NIVEAU DE LA MER, DANS L'HYPOTHESE
D'UN GLOBE TERRESTRE IDEALEMENT LISSE.

(d'après PETTERSSSEN 1958)



- 1). 0° - 30° N et S : La terre tourne plus vite que les masses d'air : les vents soufflent d'est.
- 2). 35° - 55° N et S : La terre tourne moins vite que les masses d'air : les vents soufflent d'ouest.
- 3). 60° - 90° N et S : Les vents soufflent d'est.
- 4). Au point de rencontre de chacune des zones de vents dominants existe une zone de convergence. Les convergences polaires, sont caractérisées par une très basse pression, responsable d'abondantes précipitations.

0,58 jour pour celles de 20 μ (tableau 3).

TABLEAU 3 VITESSE DE CHUTE ET TEMPS DE RESIDENCE D'AEROSOLS SPHERIQUES, DE DENSITE 2, SITUES A 5 KM D'ALTITUDE (d'après JUNGE 1963).

Rayon des particules en μ	1	2	4	6	8	10	15	20
Vitesse de chute en cm/sec.	0,026	0,10	0,38	0,88	1,6	2,7	6,0	10
Temps de résidence en jours	220	58	15	6,6	3,6	2,1	0,96	0,58

1.3.2. CIRCULATION VERTICALE.

En dehors de leurs mouvements horizontaux, les masses d'air sont également sujettes à une circulation verticale importante, surtout sensible dans les trois premiers kilomètres. Elle dépend notamment des courants de convection, dus au gradient de température, et à la diffusion turbulente. Cette turbulence entraîne les aérosols en altitude, phénomène contrecarré par la pesanteur. Le flux vertical de matière dépend de la loi

$$F = -K \frac{\delta \rho}{\delta z} + V \rho$$

où K est le coefficient de diffusion turbulente

z la coordonnée verticale

V la vitesse de chute

ρ la concentration de l'élément considéré (nombre/volume)

I.3.3. RETOMBEE DES AEROSOLS.

Une fraction des aérosols peut retomber par voie de déposition sèche (sédimentation ou impact sur le sol). Ce sont principalement les poussières minérales insolubles. D'autres aérosols, grâce à leur pouvoir hygroscopique, font office de noyaux de condensation pour la vapeur d'eau et sont entraînés avec les précipitations.

Il convient de remarquer que les aérosols peuvent être inclus dans les précipitations de deux manières différentes :

- capture des aérosols dans les nuages : ce phénomène est désigné par le terme "rainout";
- capture des aérosols pendant la chute de la pluie, entre les nuages et le sol : c'est le "washout".

Les précipitations se forment suivant deux modes distincts.

PLUIE FROIDE.

C'est un mécanisme de cristallisation qui se passe surtout aux hautes latitudes. Le nuage, composé de gouttelettes de 20μ de rayon environ, s'élève dans l'atmosphère. La température baisse jusqu'à -20° à -30° C. Les petites gouttes d'eau sont en surfusion. Quelques cristaux de glace se forment cependant. Comme la tension de vapeur de la glace est inférieure à celle de l'eau en surfusion, les gouttes s'évaporent et vont se condenser sur les cristaux de glace (effet BERGERON). Ceux-ci croissent puis tombent sous l'action de la pesanteur. Ils entrent en collision avec d'autres glaçons, forment des grappes puis des flocons de neige. Ces derniers peuvent fondre en pénétrant dans les couches plus chaudes de l'atmosphère.

PLUIE CHAUDE.

C'est un phénomène de capture qui joue dans les régions subtropicales où les couches d'air sont rarement à basse température. Des noyaux de condensation pénètrent dans les nuages. Ils se chargent de vapeur d'eau et grandissent jusqu'à atténuation de leur pouvoir hygroscopique. Les plus grosses gouttes tombent et, par collisions avec d'autres plus petites, croissent encore. C'est le phénomène de coalescence.

CHAPITRE 4

CHIMIE DES PRECIPITATIONS

Les précipitations sont responsables de l'élimination de nombreux constituants atmosphériques. Elles ne sont cependant que l'un des mécanismes de retombée de ces constituants. Les aérosols peuvent également se déposer par sédimentation ou impact sur le sol; tandis que les gaz s'adsorbent partiellement sur la surface terrestre. De toute manière, les précipitations entraînent environ 75% de tous les sels déposés annuellement sur le territoire des U.S.A. (JUNGE et GUSTAFSON 1957). ERIKSSON (1960) estime que ce chiffre est également de l'ordre de 70% pour nos régions.

Dans le chapitre I.5, consacré à la chimie du névé antarctique, nous discutons dans le détail des sources des différents constituants atmosphériques, ainsi que de certaines de leurs propriétés physico-chimiques. Ici nous nous limitons à rappeler les caractéristiques les plus marquantes des précipitations.

ELEMENTS MESURES.

Pour des raisons d'abondance mais aussi de possibilités techniques, certains éléments sont plus souvent mesurés que d'autres. Les plus fréquemment analysés sont :

- les anions : Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, NO_3^- , NO_2^- et HCO_3^-
- les cations : Na^+ , Mg^{++} , K^+ , Ca^{++} et NH_4^+ .

Les concentrations moyennes (pour toute l'année) pour chacun de ces éléments, en quelque endroit que ce soit des régions subtropicales et tempérées, s'étendent de quelques dixièmes à quelques mg par litre d'eau. En général la teneur des éléments est plus élevée dans les pluies hivernales que dans celles d'été; on peut le remarquer, par exemple, pour les valeurs obtenues à Berlin par LIESEGANG (1934) :

mg/litre	Cl^-	$\text{SO}_4^{=}$	NH_4^+
Hiver	9,2	42	0,61
Eté	4,1	12	0,62
Année	6,0	25	0,60

CONCENTRATIONS EN FONCTION DE L'INTENSITE ET DE L'ABONDANCE DES PRECIPITATIONS.

Nous définissons l'intensité des précipitations comme la hauteur d'eau (en mm) tombée par unité de temps; tandis que l'abondance est la hauteur d'eau tombée pendant toute la durée du phénomène.

La dispersion des concentrations en sels dans les précipitations est particulièrement importante pour des pluies peu abondantes. GEORGII et WEBER (1960) montrent que les teneurs peuvent varier d'un facteur 20 pour des pluies de 1 mm, 10 pour des pluies de 10 mm et 5 pour des pluies de 20 mm. Les importantes variations, enregistrées dans le cas de précipitations peu abondantes, sont dues à l'influence du phénomène "washout", c'est-à-dire capture des particules en suspension dans l'atmosphère par les gouttes de pluie sous les nuages. D'un autre côté, pendant que les gouttes tombent, elles subissent une

évaporation dont l'ampleur dépend du chemin à parcourir et de l'humidité relative. Ces deux phénomènes ont pour résultat de faire croître les teneurs en éléments.

GEORGII et WEBER constatent que les concentrations, dans les précipitations séparées par une période de sécheresse de 3 jours, sont deux fois plus élevées que lorsqu'elles se suivent à 12 heures d'intervalle.

Dans les pluies abondantes et fréquentes, la teneur en sels est due surtout à la présence de noyaux de condensation (sels hygroscopiques) dans les nuages. L'air est déjà lavé, alors que la pluie tombe toujours : le washout devient peu important. L'humidité relative est élevée et empêche l'évaporation des gouttes.

Toutes ces conditions provoquent une décroissance de la concentration moyenne des sels lorsque l'abondance de la pluie croît. Ceci est mis en évidence par GEORGII et WEBER (1960). Ils procèdent à l'analyse de pluies prélevées simultanément à Francfort et à l'Observatoire du Mont Taunus, localisé à 25 km de cette ville et plus élevé de 800 m. La situation géographique et la proximité de ces deux sites permettent de supposer que l'influence des noyaux de condensation s'exerce de la même façon sur les précipitations prélevées en chacun de ces endroits. Par contre le washout doit surtout se marquer à Francfort, en raison du degré de pollution beaucoup plus élevé de l'air. Cette supposition est vérifiée, car les teneurs sont, pour la plupart des constituants, supérieures à Francfort dans les précipitations de 2 à 6 mm. Lorsque l'abondance des pluies est plus élevée (de 6 à 20 ou 30 mm), les concentrations deviennent sensiblement identiques à celles déterminées sur le Mont Taunus : l'atmosphère est à peu près complètement nettoyée.

DUCE et al. (1969) mettent en évidence, au cours d'un même phénomène de précipitation, la variation des teneurs en Na et Cl en fonction de l'intensité de la pluie. Cette variation est inversement liée à l'intensité : lorsque la pluie est plus intense, les concentrations deviennent plus faibles. Ces auteurs attribuent ce phénomène

principalement à deux causes :

1. Le washout.

Pendant leur chute, les gouttes de pluie lavent l'atmosphère en se chargeant des particules en suspension dans l'air. Mais cette capture dépend :

- du chemin parcouru par la goutte;
- du volume d'air traversé, il dépend de la surface de la goutte (en r^2);
- de l'inverse du volume de la goutte ($1/r^3$), car la concentration provoquée par la dissolution d'un aérosol, contenant une quantité donnée de sels, est inversement proportionnelle au volume;
- du produit $r^2 \times \frac{1}{r^3} = \frac{1}{r}$. Donc les gouttes les plus grosses, entraînant les intensités de pluie les plus fortes, contiennent le moins de sels dus au washout (voir aussi GEORGII et WÖTZEL 1970).

D'autre part, la salinité dépend aussi de la mobilité des masses d'air. Si elles sont plus lentes que la vitesse de chute de la pluie, les premières gouttes lavent l'atmosphère, et les suivantes traversent un air nettoyé. Dans ce cas le washout est moins important, et les concentrations sont plus faibles.

2. L'évaporation.

La surface des gouttes les plus petites (responsables des pluies peu intenses) est relativement plus grande que celle des grosses gouttes. L'évaporation, qui fait s'élever les teneurs en sels, est donc plus importante pour les petites gouttes.

DUCE et al. vérifient qu'à la fin de la précipitation, et à intensité égale, l'eau de pluie contient moins de Na et Cl (moins de washout).

CONCENTRATIONS ANNUELLES MOYENNES DES ELEMENTS DANS
LES PRECIPITATIONS.

Un important réseau de stations météorologiques, établi sur le territoire des Etats-Unis et d'Europe septentrionale, permet à JUNGE et ERIKSSON d'établir la carte des concentrations annuelles moyennes pour divers ions contenus dans les précipitations (exemple pour Cl^- , fig. 8). Dans le tableau 4 nous donnons des valeurs de ces concentrations, représentatives de la situation aux Etats-Unis.

TABEAU 4 : CONCENTRATIONS ANNUELLES MOYENNES DES IONS DANS LES
PRECIPITATIONS AU-DESSUS DES ETATS-UNIS
(d'après JUNGE 1963).

mg/l	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{++}	$\text{SO}_4^{=}$	NH_4^+	NO_3^-
Continent	0,1-0,3	0,2-0,6	0,1-0,4	1-3	1-3	0,1 -0,4	0,5-1,5
Côte	2-7	1-4	0,2-0,4	0,3-0,5	0,3-0,5	0,01-0,04	0,1-0,3

Depuis quelques années, les chercheurs soviétiques s'intéressent beaucoup aux contenus en sels dans les pluies, qu'ils étudient dans le but de déterminer les mécanismes des précipitations ainsi que l'importance de la pollution industrielle. Les tableaux 5 et 6 reprennent certains de leurs résultats.

FIG. 8 CONCENTRATION ANNUELLE MOYENNE DU Cl^- (mg/l) DANS LES PLUIES AU-DESSUS DE L'EUROPE SEPTENTRIONALE ET DES ETATS-UNIS. (extrait de JUNGE 1963)



TABLEAU 5 : COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES PRECIPITATIONS SUR LES TERRITOIRES EUROPEENS DE L'UNION SOVIETIQUE (d'après PETRECHUK et SELEZNEVA 1970).

Région	Concentration en mg/l.								
	$SO_4^{=}$	Cl^-	NO_3^-	HCO_3^-	Na^+	Mg^{++}	Ca^{++}	NH_4^+	Total
Nord (peu indus- trialisé)	4,4	2,5	0,6	2,7	1,6	0,4	0,7	0,7	14,1
S-E Biélo- russie et Ukraine (très indus- trialisé)	10,5	2,5	1,8	7,7	1,7	1,8	2,2	1,3	30,3

TABLEAU 6 : CONCENTRATIONS ANNUELLES MOYENNES D'ELEMENTS EN TRACES DANS LES PRECIPITATIONS AU-DESSUS DES TERRITOIRES EUROPEENS DE L'UNION SOVIETIQUE (d'après DROZDOVA et MAKHON'KO 1970)

Région	Concentration en $\mu g/l.$			
	Mn	Ni	Pb	Fe
Nord	8,7	3,3	2,7	9,1
Nord-Ouest	10,9	4,2	8,0	48,5
Centre	12,7	3,9	3,4	30,9

CHAPITRE 5

CHIMIE DU NEVE ANTARCTIQUE

La composition chimique du névé antarctique dépend essentiellement de celle des sources qui participent à sa salinité. Dans ce chapitre nous discutons de ces différents apports ainsi que de leurs importances relatives.

Les précipitations sont le moyen le plus efficace pour éliminer la matière particulaire de l'atmosphère. La grande majorité des substances à l'état de traces dans l'air se retrouvent dans les pluies et les neiges. Toutefois dans l'Antarctide, où les précipitations sont peu abondantes, d'autres phénomènes jouent un rôle non négligeable dans l'élimination des aérosols troposphériques : il s'agit de la sédimentation et de l'impact sur le sol.

Avant d'aller plus avant, nous attirons l'attention sur la différence qu'il y a entre la chimie des précipitations et la chimie du névé antarctique. Les précipitations sont caractérisées notamment par :

- une intensité (hauteur d'eau par unité de temps);
- une abondance (hauteur d'eau pour la durée totale du phénomène);

- une variabilité des concentrations avec l'intensité et l'abondance de la pluie (par exemple DUCE et al. 1969).

Sur le Continent Antarctique, nous mesurons au contraire les teneurs en éléments dans du névé, c'est-à-dire de la neige déposée sur la surface du continent et qui a subi diverses transformations : sublimation, fusion, recristallisation, compaction. Ce dépôt de névé peut être érodé ou au contraire accru par les vents. Sa teneur en différents éléments peut être enrichie par voie de déposition sèche.

Le point commun entre le névé et les précipitations est que l'un et l'autre contiennent de la matière extraite de l'atmosphère. Dans le cas de l'analyse du névé, nous nous occupons en fait de doser la somme des éléments déposés par les précipitations d'une part, et par voie de déposition sèche d'autre part.

I.5.1. SOURCE MARINE.

En première approximation, il paraît raisonnable d'admettre que la contribution de la source marine est prépondérante dans les neiges antarctiques. En effet le Continent Antarctique est entouré d'océans, tandis que la source terrigène est presque complètement masquée par une épaisse couverture de glace. L'activité humaine est négligeable dans cette contrée. Quant à la source extraterrestre, les meilleures estimations s'accordent pour admettre que sa contribution est faible (voir par exemple BARKER et ANDERS 1968).

Différents auteurs, CROZIER et al. (1952), TWOMEY (1955) et BYERS et al. (1955), recueillent et identifient des particules marines dans l'atmosphère (entre 700 et 3.000m) et cela loin au-dessus des continents, que ce soit au centre des Etats-Unis ou en Australie. On peut donc s'attendre à retrouver des aérosols marins dans les masses d'air au-dessus des plateaux antarctiques.

Lorsqu'on parle de particules marines, il s'agit bien entendu de particules produites par l'océan et qui contiennent les mêmes composants que ce dernier. Cependant depuis plus de vingt ans, une contro-

verse règne quant aux abondances relatives des éléments dans les aérosols d'origine marine.

Deux théories s'affrontent.

- a. La première considère que les sels se retrouvent dans les aérosols marins, avec les rapports d'abondances qu'ils ont dans l'eau de mer. Cette position est défendue par JUNGE (voir JUNGE 1963) et plus récemment par PATTERSON et ses collaborateurs (MUROZUMI et al. 1969) ainsi que par LAZRUS et al. (1970).
- b. La deuxième théorie défend la thèse d'un enrichissement des éléments les plus lourds dans les particules marines et cela au cours de leur formation. Ce phénomène a été mis expérimentalement en évidence et interprété par SUGAWARA et al. (1949). Plus tard KOMABAYASI (1962) a exprimé ce fractionnement sous forme d'une loi expérimentale. Actuellement ce problème est étudié systématiquement par nombre de chercheurs, dont le groupe de Gif-sur-Yvette dirigé par R. CHESSELET (MORELLI 1968, BUAT-MENARD 1970). De nombreuses tentatives d'explications de ce phénomène de fractionnement ont déjà été avancées, sans qu'aucune puisse convaincre entièrement.

Le sodium est considéré comme un traceur typique de l'origine marine. Il fait l'objet de nombreuses analyses dans la suite de ce travail. De plus la détermination d'éléments tels que le magnésium, le potassium et le calcium, doit nous aider à prendre position pour l'un ou l'autre des modèles proposés. Le tableau 7 reprend les abondances de différents éléments dans l'océan, ainsi que les valeurs des rapports du sodium à différents éléments dans les "aérosols marins".

Dans les paragraphes suivants nous allons présenter les travaux et les arguments qui plaident en faveur ou en défaveur de chacune des hypothèses.

I.5.1.1. MODELE DES AEROSOLS NON FRACTIONNES.

Sur les côtes de Floride et de Hawaii ainsi que sur le continent américain, à Boston, JUNGE (1956, 1957) procède à une série de filtrations d'air. Il recueille les aérosols et les classe en particules géantes ($> 1\mu$) et grosses particules ($0,1$ à 1μ). Il procède également à la récupération des gaz contenus dans les volumes d'air filtré; dans cette phase gazeuse sont également compris les aérosols de diamètre $< 0,1\mu$. Immédiatement il apparaît que les particules géantes se manifestent lorsque le vent souffle du large. Au contraire les vents continentaux sont chargés de grosses particules. Les ions retrouvés dans la phase gazeuse (formes dérivées de HCl , NH_3 , NO_2 , SO_2) sont présents quelle que soit la direction du vent.

Ayant défini un critère de l'origine marine, JUNGE analyse le Cl et la Na dans les particules géantes. Leur rapport d'abondance est, dans les limites des erreurs expérimentales, comparable à leur rapport dans l'eau de mer ($Cl/Na = 1,8$). La concentration en particules géantes, et par là aussi en chlore et en sodium, diminue au-dessus des continents. Cela confirme leur origine marine. Par ailleurs les teneurs des ions de dimensions inférieures à $0,1\mu$, présents dans la phase "gazeuse" ($SO_4^{=}$, NH_4^{+} , NO_3^{-} , Cl^{-}), décroissent au-dessus des côtes et de l'océan, prouvant ainsi leur origine continentale.

Un réseau de stations de mesures, établi sur le territoire des Etats-Unis et dans l'Atlantique, permet à JUNGE et GUSTAFSON (1957) d'étudier la variation géographique des teneurs en chlore dans les pluies. Ils constatent une décroissance de la concentration avec l'augmentation de l'éloignement des côtes. Cette décroissance, très rapide dans les vingt premiers kilomètres, atteint un plateau à environ 500km à l'intérieur du continent. Ces auteurs justifient ce phénomène de la manière suivante :

- la concentration en particules géantes, qui est de $1.000/m^3$ d'air à la surface des océans, n'est plus que de $1/m^3$ à 1.500 m d'altitude (cf. expériences de WOODCOCK aux îles Hawaii);
- par contre au-dessus du continent, le nombre de ces particules est de $200/m^3$ d'air environ, et cela depuis le niveau du sol jusqu'à

TABLEAU 7a : ABONDANCE DE DIVERS ELEMENTS DANS LES 3 SOURCES THEORIQUES D'APPORT EN ANTARCTIQUE

(en g/g)

Elément	Source extraterrestre	Source terrestre			Source marine
	chondrite carbonée type I (1)	granite (2)	basalte (2)	croûte (2)	eau de mer (3)
Na	$5,58 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \cdot 10^{-2}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$
Mg	$9,81 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$2,33 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$
K	$4,87 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$3,92 \cdot 10^{-4}$
Ca	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$6,72 \cdot 10^{-2}$	$4,15 \cdot 10^{-2}$	$4,11 \cdot 10^{-4}$
Mn	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Fe	$19,1 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$8,56 \cdot 10^{-2}$	$5,63 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$
Co	$5,21 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$
Ni	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-9}$
Os	$5,2 \cdot 10^{-7}$			$1,5 \cdot 10^{-10}$ (4)	
Ir	$4,2 \cdot 10^{-7}$			$1,5 \cdot 10^{-10}$ (4)	

(1) CAMERON 1968

(2) TAYLOR 1964

(3) TUREKIAN 1969

(4) CROCKET 1966

TABLEAU 7b: RAPPORT D'ABONDANCE DANS LES DIVERS APPORTS THEORIQUES EN ANTARCTIQUE.

Rapport	Apport extraterrestre	Apport terrestre			Apport marin	
	chondrite carbonée type I (1)	granite (2)	basalte (2)	croûte (2)	eau de mer (3)	aérosols fraction. (4)
Na/Mg	0,057	17	0,43	1	8,4	6
Na/K	11	0,83	2,3	1,1	28	5,5
Na/Ca	0,49	1,8	0,29	0,57	26	4,3
Na/Mn	3	69	13	25	$2,7 \cdot 10^7$	
Na/Fe	0,029	1,0	0,23	0,42	$3,2 \cdot 10^6$	
Na/Ni	0,54	$5,5 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^2$	$3,1 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^6$	
Mg/Ni	9,5	$3,2 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^2$	$3,1 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^5$	
K/Ni	0,047	$6,7 \cdot 10^4$	55	$2,8 \cdot 10^2$	$5,9 \cdot 10^4$	
Ca/Ni	1,1	$3,2 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^2$	$5,5 \cdot 10^2$	$6,2 \cdot 10^4$	
Mn/Ni	0,18	$8,0 \cdot 10^2$	10	13	0,06	
Fe/Ni	19	$5,4 \cdot 10^4$	$5,7 \cdot 10^2$	$7,5 \cdot 10^2$	0,52	

(1) d'après CAMERON 1968

(2) d'après TAYLOR 1964

(3) d'après TUREKIAN 1969

(4) d'après MORELLI 1968

- 4.000 m au moins. Cette uniformité de la distribution est due à une homogénéisation par les courants de convection qui règnent au-dessus des terres (cf. les mesures de BYERS en Illinois);
- en conséquence le plateau des concentrations correspond aux régions où l'homogénéisation est réalisée, tandis que la décroissance indique que l'influence maritime se fait encore sentir.

JUNGE (1963) fait la synthèse des résultats obtenus en de multiples endroits du globe par différents auteurs. Ces travaux montrent que le plateau des concentrations n'est pas toujours atteint à la même distance des côtes, comme le montrent les valeurs ci-dessous (pour les pluies) :

Angleterre	:	30 km
Hollande	:	50 km
Australie	:	150 km
Suède	:	300 km
U.S.A.	:	600 km
France	:	50 km (BUAT-MENARD 1970 dans les aérosols).

Poursuivant les travaux de JUNGE et GUSTAFSON, JUNGE et WERBY (1958) et JUNGE (1963) déterminent les Cl, Na, K, Ca et sulfates dans les pluies recueillies au-dessus des Etats-Unis. Le rapport Cl/Na, proche de celui de l'eau de mer près des côtes, diminue significativement au-dessus du continent. Cela est attribué à une addition de sodium par la poussière continentale. Il y a donc pour cet élément un excès qui peut-être calculé par la relation

$$[Na]_{\text{excès}} = [Na]_{\text{total}} - \frac{[Cl]_{\text{total}}}{(Cl/Na)_{\text{mer}}}$$

dans l'hypothèse où tout le chlore est marin.

Le même raisonnement s'applique aux valeurs de K et Ca trouvées par ces auteurs.

Il est à remarquer que :

- les excès de Na et de K présentent des valeurs relativement constantes sur toute l'étendue du territoire, ce qui implique une source terrigène uniforme;

- le Ca en excès n'a pas cette répartition uniforme. L'apport est plus important dans la région du sud-ouest où les tempêtes de poussières sont nombreuses;
- étant donné la faible abondance du potassium dans l'océan ($\text{Na/K}=28$), le rapport Na/K proche de 1 dans les pluies indique, selon JUNGE et WERBY, que tout le potassium est d'origine continentale.

Les ions $\text{SO}_4^{=}$ sont également en excès dans les précipitations, et cela non seulement au-dessus des terres mais aussi au-dessus des océans. Il faut voir là un apport dû à la décomposition de matières organiques qui libèrent du H_2S , lequel se transforme en anions $\text{SO}_4^{=}$ par photooxydation dans l'atmosphère.

JUNGE (1963) affirme que la plupart des analyses de précipitations indiquent des rapports d'abondances chimiques fort proches de ceux de l'eau de mer. Lorsque des écarts se manifestent on peut les attribuer à différentes causes :

- erreurs systématiques au cours des analyses, particulièrement sensibles pour des rapports;
- modification de la composition ionique à la surface des océans, provoquée par la formation d'un film de débris organiques enrichis en cations;
- perte de chlore sous forme de HCl gazeux, dont le temps de résidence serait plus élevé que celui d'autres formes chimiques de cet élément;
- apports de poussières minérales;
- production de chlore par l'industrie.

En résumé, JUNGE et ses collaborateurs estiment :

- a) que les aérosols d'origine marine ont la même composition relative que l'eau de mer;
- b) que tout écart des rapports d'abondances chimiques dans les pluies, comparés à ceux de l'eau de mer, indique un apport continental;
- c) qu'il est exclu qu'il y ait une décomposition des particules dans l'atmosphère, telle que les rapports chimiques soient affectés;
- d) qu'on peut envisager que les aérosols soient éjectés de l'océan, déjà fractionnés, mais que c'est une hypothèse peu vraisemblable

que rien ne soutient (JUNGE 1963).

Dans un travail récent, MUROZUMI et al. (1969) procèdent à de nombreuses analyses des éléments suivants : Na, K, Mg, Ca, Cl, Pb, Ti et Si, tant dans des neiges du Groenland que du Continent Antarctique. Ces auteurs croient pouvoir affirmer que les cinq premiers de ces éléments sont d'origine marine, car leurs abondances relatives dans le névé se présentent dans les mêmes rapports qu'ils ont entre eux dans l'eau de mer.

Cette constatation vaut aussi bien pour les échantillons prélevés près des côtes que pour ceux recueillis loin sur le continent (New Byrd Station, par exemple, est situé à près de 700 km des côtes les plus proches; voir fig. 10).

Remarquons que la façon dont MUROZUMI et al. conservent leurs échantillons est assez précaire. En effet ils maintiennent ces solutions contenant quelques ppb de chacun des éléments, à l'état liquide dans des récipients en polyéthylène, et cela pendant plusieurs années. Les risques d'adsorption sur les parois, ou au contraire de contamination, sont grands dans de telles conditions. D'autre part, leurs méthodes analytiques sont assez complexes (enrichissement par congélations fractionnées successives) et de ce fait sujettes à contaminations ou à pertes.

Toutefois il ne semble pas que les techniques expérimentales de ces auteurs soient fort sujettes à caution. En effet nous avons pu analyser une partie aliquote de l'un de leurs échantillons, et malgré des procédés expérimentaux fort différents (VOSTERS et al. 1970), nos résultats sont comparables aux leurs, quoique légèrement inférieurs en Cl et en Na.

Une tentative intéressante est faite par LAZRUS et al. (1970) pour mettre en évidence un éventuel fractionnement chimique dans les sels d'origine marine. A cette fin, ces auteurs recueillent plusieurs échantillons d'eau dans les nuages qui coiffent certains pics rocheux de l'île de Porto-Rico. Ils effectuent cinq prélèvements par temps calme et trois par mer agitée. Ils analysent les Cl, Na, Mg, Ca et sulfates. En supposant que tout le chlore est d'origine marine, il

leur est loisible de calculer les "excès" pour chacun des éléments (comme défini plus haut).

Ces chercheurs dégagent plusieurs constatations de leurs travaux :

- pour le Na et le Cl, étant donné les limites d'erreurs expérimentales, il est impossible de distinguer un quelconque enrichissement;
- il y a un excès de sulfates qui est attribué à une contribution terrigène, anthropogénique ou organique;
- le magnésium en excès montre une étroite dépendance avec la teneur en chlore, ce qui implique un phénomène d'enrichissement dans les sels marins. Une fraction du magnésium en excès est cependant indépendante du chlore et constitue un apport terrigène;
- le calcium en excès n'est que très faiblement, et non significativement, corrélé avec le chlore. On ne peut donc pas attribuer cette fraction du calcium à un fractionnement des sels marins;
- en portant en graphique le Ca excès en fonction du Cl, et en traçant la meilleure droite, on obtient une composante terrigène (non liée au chlore). Les auteurs estiment qu'à cause de leur comportement chimique fort semblable, les Ca et Mg non liés au chlore, et supposés d'origine terrigène, devraient être dans le rapport que ces éléments ont entre eux dans la lithosphère ($Mg/Ca = 0,57$ dans la croûte terrestre moyenne, TAYLOR 1964). Or ce rapport est de 0,2. Cette observation infirme encore la thèse d'un fractionnement, surtout pour le calcium en raison de l'absence de corrélation entre cet élément et le chlore.

Au terme de ce travail, LAZRUS et al. estiment qu'il n'y a pas d'enrichissement dans les aérosols marins pour ce qui concerne les Na, Ca et Cl. Pour ce qui est du Mg, l'enrichissement constaté est probablement un arte-fact. Il n'y a donc pas de fractionnement dans les aérosols d'origine marine.

Nous ne souscrivons pas aux conclusions de ces auteurs, pour les raisons décrites ci-dessous.

LAZRUS et ses co-auteurs traitent ensemble les résultats obtenus à partir d'échantillons prélevés par mer calme et par mer agitée. Or il est évident, que lorsque les vagues sont fortes, la production d'aérosols marins est plus grande. En conséquence les par-

ticules introduites dans les nuages sont plus nombreuses, plus grosses et partant vraisemblablement moins fractionnées (si le fractionnement est un fait réel).

Si on traite séparément les résultats obtenus pour les échantillons prélevés par temps calme et par mauvais temps, et pour autant que les auteurs nous aient fourni tous les éléments d'appréciation (absence de contamination, précision analytique des résultats, ...), il apparaît rigoureusement que :

- les concentrations en Na et Cl présentent le même rapport que dans l'océan;
- les excès de Mg et Ca sont étroitement liés au chlore;
- l'apport terrigène de Mg et de Ca ne se remarque que par mauvais temps (transports par vents violents);
- le rapport des composantes terrigènes du Mg au Ca ($1/3$) est plus proche du rapport de ces éléments dans la croûte terrestre ($1/2$, TAYLOR 1964) que ne le prétendent LAZRUS et al. ($1/5$);
- le fractionnement est plus important par mer calme que par mer agitée

I.5.1.2. MODELE DES AEROSOLS FRACTIONNES.

Les analyses de neiges et de pluies, faites par LIPP en 1931 en Autriche et par MIYAKE en 1939 au Japon, retiennent vivement l'attention de SUGAWARA et de ses collaborateurs. En effet les éléments supposés d'origine marine, sont présents dans les précipitations avec des rapports d'abondances chimiques très différents de ce qu'ils sont dans l'océan. SUGAWARA et al. (1949) entreprennent une série de mesures simultanées, sur les côtes japonaises et à l'intérieur du territoire ainsi qu'en altitude. Ils constatent un enrichissement du Na et surtout des Mg, Ca et sulfates par rapport au chlore, croissant avec l'éloignement des côtes et l'altitude. Ces auteurs attribuent ce phénomène à une cristallisation, par évaporation dans l'air, des sels d'origine marine. Ce processus donnerait naissance à deux types de particules. Les unes, très hygroscopiques composées de Na et de Cl seraient entraînées rapidement par les précipitations et seraient de

ce fait plus abondantes près des côtes. Les autres, moins hygroscopiques et composées de Mg, Ca et ions sulfates seraient plus stables et resteraient plus longtemps en suspension dans l'air, ce qui expliquerait que ces éléments sont plus abondants en altitude et loin au-dessus des continents.

Les travaux de SUGAWARA et de ses collaborateurs sont à l'origine d'un grand nombre d'études concernant un éventuel fractionnement des sels d'origine marine. Quelle que soit l'opinion des chercheurs à l'égard de ce phénomène, chacun s'accorde maintenant pour admettre que cet enrichissement, s'il est réel, ne peut se faire dans l'atmosphère mais est déjà réalisé au moment où les gouttelettes d'eau de mer sont éjectées de leur milieu (expérience en laboratoire, voir par exemple KOMABAYASI 1964).

Des échantillons de neige, prélevés dans les montagnes de Nouvelle-Zélande, contiennent des dérivés organiques de l'azote en quantité telle que leur rôle est loin d'être négligeable en tant que fertilisant pour l'agriculture. En l'absence dans ces neiges, de traces de matière organique insoluble (résidus végétaux), WILSON (1959) conclut que cet azote n'est pas d'origine continentale et que sa seule source possible est l'océan. D'autre part le rapport Na/K dans les échantillons est de l'ordre de 3, au lieu de 28 pour l'eau de mer. Comme pour l'azote, il y a donc un enrichissement certain pour le potassium. WILSON attribue cela au fait que les aérosols marins sont arrachés à la surface de la mer. Près de cette surface vivent des microorganismes, bactéries, zoo- et phytoplancton, qui pourraient être responsables de la concentration, dans les couches supérieures de l'océan, d'éléments tels que le potassium et de dérivés organiques de l'azote.

A l'occasion d'un imposant travail sur le bilan et la circulation du chlore et du soufre, ERIKSSON (1959, 1960) est amené à discuter des proportions relatives de différents éléments dont les Na, Mg, K et Ca. Il constate que les rapports entre ces éléments, dans les précipitations, ne sont pas ceux existant dans l'eau de mer : les cations les plus lourds sont enrichis. Cet auteur admet, qu'au-

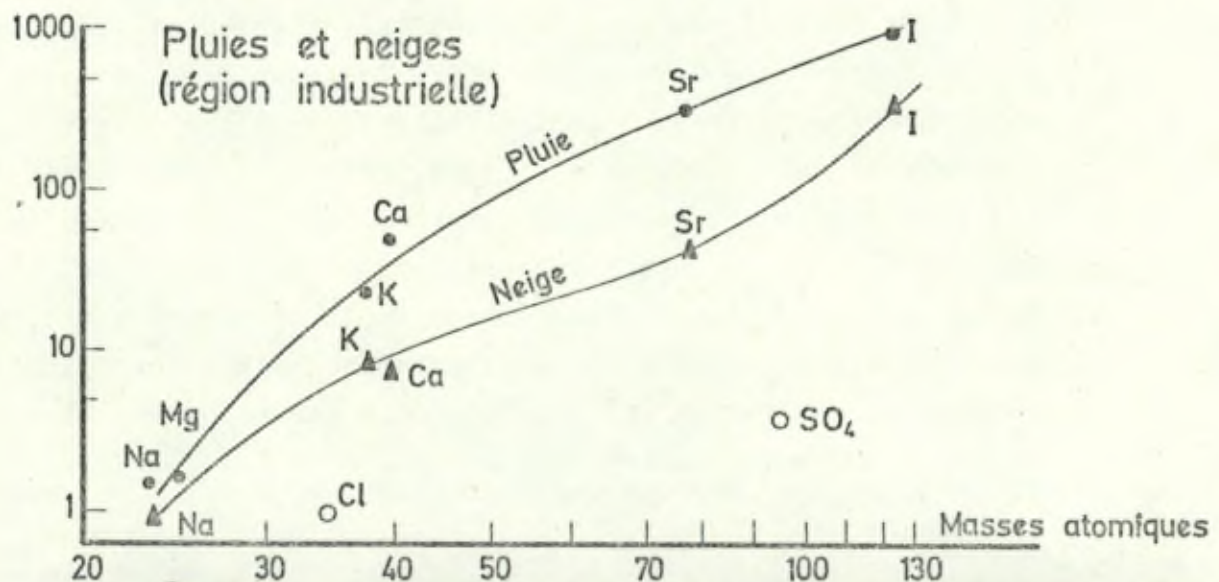
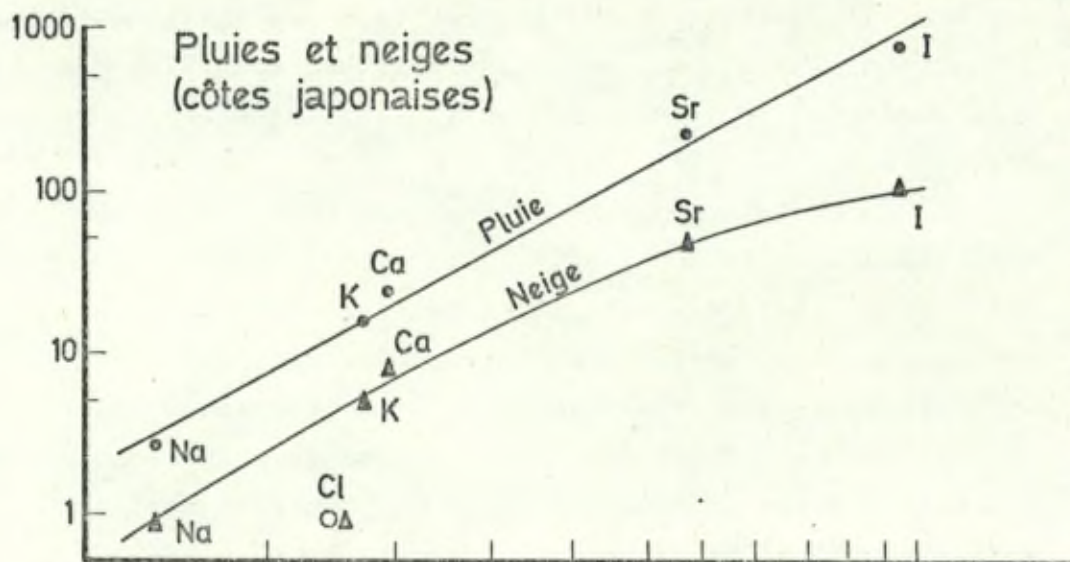
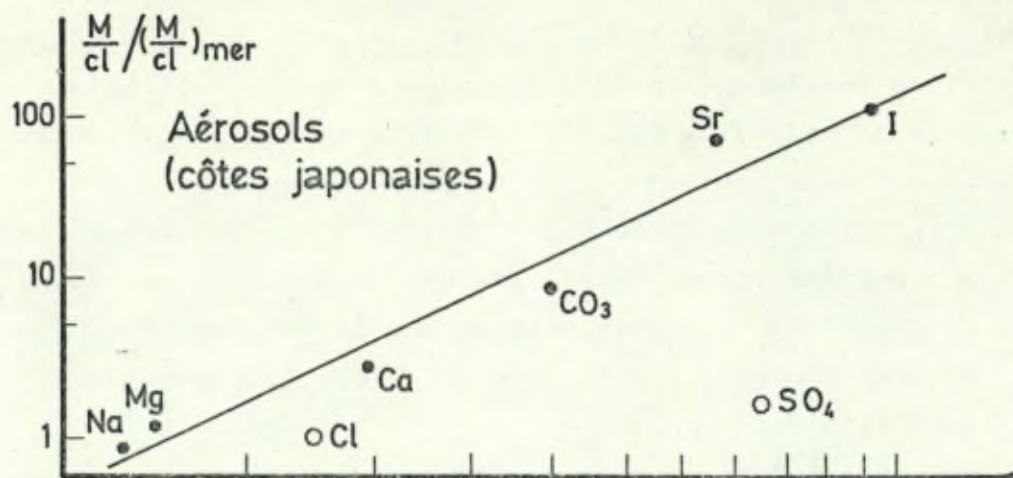
dessus des continents, on peut voir là le reflet d'une contribution terrigène. Cependant dans les régions côtières, et lorsque le vent souffle du large, cette dernière hypothèse n'est plus valable. Il y a donc effectivement un fractionnement des éléments d'origine marine, du moins pour les cations. ERIKSSON, tout comme WILSON, explique ce phénomène par la présence d'un film de matière organique à la surface de la mer, dans lequel seraient enrichis les éléments métalliques. Ce même auteur constate également l'évolution du rapport Cl/Na. Sur les côtes il est inférieur à sa valeur dans l'eau de mer. Cela serait dû à une perte de chlore sous forme gazeuse (HCl : action du SO_4H_2 formé dans l'air sur les cristaux de Na Cl). Ce rapport décroît au-dessus des terres jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique soit entraîné par les précipitations, en même temps que les autres composés atmosphériques. A ce moment le chlore devient plus abondant, et le rapport Cl/Na devient alors supérieur à sa valeur dans la mer. Plus loin encore au-dessus des terres, l'addition de sodium contenu dans les poussières minérales modifie à nouveau la valeur du rapport.

KOMABAYASI (1962) rappelle que CAUER en 1951, KÖHLER et BÄTH en 1952 et SUGAWARA en 1959 ont mis qualitativement le phénomène de fractionnement en évidence au cours d'expériences en laboratoire. KOMABAYASI définit un coefficient d'enrichissement :

$$f = \frac{(M/Cl)_{\text{observé}}}{(M/Cl)_{\text{eau de mer}}}$$

A partir de mesures de concentrations dans les aérosols, faites par SUGAWARA sur une île japonaise, ce même auteur établit une loi empirique qui montre l'existence d'une relation linéaire entre le logarithme du coefficient d'enrichissement et le logarithme des masses atomiques des éléments mesurés (voir fig. 9). Certains ions, comme Cl^- et SO_4^{2-} , répondent cependant mal à cette loi. En poursuivant l'interprétation des résultats obtenus par SUGAWARA au Japon et en Antarctique, JUNGE aux U.S.A. et ERIKSSON en Europe, KOMABAYASI (1962) constate que cette relation linéaire peut être étendue aux aérosols et aux pluies, aussi bien au-dessus des océans que dans les régions

FIG. 9 - Enrichissement des ions en fonction de leurs masses atomiques (d'après KOMABAYASI, 1962)



où le régime maritime est prépondérant. Au-dessus des continents, un apport terrigène ou industriel s'ajoute aux sels d'origine marine et dès lors le modèle linéaire n'est plus valable. Dans le cas de la neige, la relation s'écarte également de la linéarité. Cela est dû à la conjonction de deux causes :

- l'efficacité de capture par collision des petites particules ($< 2 \mu$) par les flocons de neige est faible. Les éléments de masse élevée, fort enrichis dans ces petites particules, ne sont donc pas capturés par les flocons. C'est pourquoi l'iode (par exemple) se trouve sous la droite (fig. 9) ;
- par contre des aérosols géants, peu fractionnés et riches en Na et Cl, se collent aisément sur ces cristaux de neige.

Une expérience menée en laboratoire par KOMABAYASI (1964) confirme l'hypothèse de l'enrichissement des alcalino-terreux dans les aérosols. Toutefois cet auteur est beaucoup plus réservé quant à la linéarité de la relation qu'il avait énoncée auparavant.

Un certain nombre de chercheurs (KOMABAYASI 1962, DUCE et al. 1963, MIYAKE et TSUNOGAI 1963, DEAN 1963 et DUCE et al. 1965, cités par DUCE et al. 1966) mettent en évidence un fractionnement de l'iode par rapport au chlore, dans l'atmosphère marine des régions tempérées. Cet enrichissement atteint deux ou trois ordres de grandeur, par comparaison avec leurs abondances relatives dans l'eau de mer. Les mécanismes invoqués pour expliquer ce phénomène sont :

- oxydation photochimique de I^- dans l'eau de mer ;
- film organique à la surface de l'océan, riche en iode.

Si l'un de ces processus est effectivement responsable du fractionnement, ce dernier doit être fortement réduit dans des échantillons prélevés pendant l'hiver dans les régions polaires. Pour vérifier ce fait, DUCE et al. (1966) recueillent une série d'échantillons en Alaska : aérosols, neige fraîche, névé et eau de mer. Ils procèdent à ces opérations pendant l'hiver arctique, alors que le soleil est caché et qu'en raison de la température ($-30^\circ C$) la mer est fermée. Aussi bien pour les aérosols que pour la neige, ces chercheurs constatent un enrichissement des halogènes les plus lourds ($I > Br > Cl$). Notons que les rapports I/Cl , Br/Cl et I/Br sont

dans l'eau de mer, respectivement, de $\sim 3.10^{-6}$, $3,4.10^{-3}$ et $\sim 0,9.10^{-3}$. Le fractionnement augmente brutalement (jusqu'à 5.10^3 fois pour I/Cl) dans les aérosols prélevés par temps très calme, lorsque l'activité de la source marine est minimum.

Tirant les conclusions du travail précédent, WINCHESTER et DUCE (1966) constatent la cohérence qui existe entre leurs mesures de Cl, Br et I effectuées en différents points du globe : Alaska, Hawaii, Massachusetts et Antarctique (Byrd Station). Partout en altitude et au-dessus des terres, dans les aérosols comme dans les précipitations, les halogènes les plus lourds sont enrichis. Cependant des particules d'origine marine, prélevées directement au-dessus de l'océan (entre 300 et 1500 m d'altitude) au large de Hawaii, présentent des rapports Br/Cl jusqu'à 10 fois inférieurs à ce qu'ils sont dans l'eau de mer.

Intrigués par cette dernière constatation, DUCE et al. (1967) étudient les variations des rapports I/Cl, Br/Cl et I/Br en fonction des dimensions des aérosols ($0,2$ à 10μ) prélevés sur les côtes de Hawaii, donc à proximité immédiate de la source des particules marines.

Le rapport I/Cl montre une croissance régulière en passant des plus grosses aux plus petites particules, pour lesquelles l'iode est enrichi approximativement 1.000 fois. Deux explications plausibles pour ce phénomène peuvent être avancées.

1. Une réaction de photooxydation, dans les couches superficielles de l'océan, libère de l'iode gazeux I_2 . Cette vapeur se fixe sur la surface des particules de sels en suspension dans l'air. Il est évident que les particules les plus petites sont relativement les plus enrichies en I_2 .
2. Un film de matière organique, riche en iode, flotte sur les eaux. Les bulles d'air qui remontent à la surface se coiffent de cette mince couche organique. Les plus grosses des bulles éclatent en projetant en l'air des myriades de gouttelettes issues de la pellicule qui les couvre. De fines particules, fort enrichies en iode, sont ainsi entraînées dans l'air. Ce processus est moins marqué pour des bulles plus petites qui éjectent des gouttelettes plus grosses (cf. I.2.2.1.).

Le rapport Br/Cl est minimum, et a une valeur inférieure à celle de l'eau de mer, pour les particules de tailles intermédiaires. Cela serait dû à une perte (dans les aérosols) de brome sous forme de HBr ou Br₂, dont l'importance dépendrait de ce que

- le temps de résidence des particules les plus petites est le plus long;
- la surface des petites particules est relativement plus grande et dégage relativement plus de brome gazeux.

Dans un travail sur la géochimie du fluor, CARPENTER (1969) constate que, comme le chlore, cet élément est presque entièrement recyclé depuis l'océan. Bien qu'une contamination significative d'origine terrigène ou industrielle soit exclue, le rapport F/Cl est enrichi de 10 à 1.000 fois dans les précipitations, par rapport à la source marine (F/Cl dans la mer égal à 10^{-4}).

Il faut remarquer que VALACH (1967) affirme qu'une partie du chlore et du fluor gazeux dans l'atmosphère est d'origine volcanique. Ainsi pour le seul site de la Vallée des Dix Mille Fumées en Alaska, il s'exhale $1,2 \cdot 10^6$ T/an de chlore sous forme HCl et $0,2 \cdot 10^6$ T/an de fluor sous forme HF (KORITNIK 1951, cité par VALACH 1967). Cette production de gaz volcaniques pourrait expliquer pourquoi les valeurs F/Cl dans les précipitations, avancées par CARPENTER et par VALACH, sont plus élevées que dans l'océan.

L'opinion émise par VALACH est fortement critiquée par DUCE (1969). En effet il est admis par chacun que les sels d'origine marine perdent une partie de leur chlore (10-20%) sous forme gazeuse. L'océan rejette chaque année 10^{10} T de sels dans l'atmosphère, dont $6 \cdot 10^9$ T de Cl (BLANCHARD 1963). La production d'origine volcanique n'atteint que $9 \cdot 10^6$ T/an pour cet élément, et son rôle ne peut être que de faible importance dans le bilan total du chlore. Par contre cette conclusion n'est pas nécessairement vraie dans le cas du fluor.

Depuis quelques années, le Centre des Faibles Radioactivités de Gif-sur-Yvette consacre (sous la direction de R. CHESSELET) une partie de ses activités à l'étude du fractionnement. MORELLI (1968) détermine les concentrations en Cl, Na, Mg, K et Ca, ainsi que les rapports

entre ces éléments (voir tableau 7), dans les aérosols recueillis au-dessus des océans et des continents ainsi que dans les précipitations. Jusqu'à 7 ou 8m au-dessus du niveau de la mer, les conditions météorologiques agissent fortement sur les concentrations des éléments et les rapports des abondances. Lorsque la mer est agitée par un vent violent, les aérosols produits sont beaucoup plus nombreux, plus gros (ils comprennent des embruns de 20 à 100 μ) et moins fractionnés. Les teneurs peuvent être décuplées par comparaison avec celles trouvées par temps calme, et les abondances relatives sont proches de celles de l'eau de mer. Au-delà de 8m et jusqu'à 4.300m au moins, les concentrations et les rapports conservent des valeurs quasiment identiques à celles trouvées déjà au niveau de la mer par temps calme, dans des aérosols très fins (quelques μ). La constance des rapports chimiques avec l'altitude est également observée sur les côtes antarctiques (Terre Adélie). D'autre part, il n'y a pas d'effet de latitude puisque ces rapports se maintiennent dans les masses d'air, tout au long du trajet aérien Paris-Madagascar (CHESSELET, communication personnelle). MORELLI constate encore que les teneurs en Cl, Na, Mg, K et Ca dans les aérosols décroissent parallèlement avec l'éloignement des côtes (au moins dans les 10 premiers kilomètres) et aussi avec l'altitude au-dessus des terres (sommet du Mont Agel). Cependant les rapports conservent leurs valeurs "fractionnées". Ces mêmes rapports se retrouvent également dans les pluies et les neiges.

De l'ensemble des travaux effectués jusqu'à présent, il se dégage que les éléments dans les aérosols marins sont enrichis par rapport au sodium. Toutefois en ce qui concerne le chlore, la question n'a jamais été définitivement tranchée. En effet JUNGE (1956, 1957) met en évidence l'existence de chlore gazeux (HCl ou Cl_2) alors que les rapports Cl/Na dans les aérosols géants (significatifs de l'origine marine) sont très proches du rapport dans l'eau de mer. Par ailleurs lorsque des chercheurs constatent des écarts, ils les attribuent soit à une perte de chlore sous forme gazeuse, soit à une contribution minérale en Na, soit encore à une condensation du chlore gazeux sur les aérosols entraînés dans les précipitations.

Afin de résoudre ce problème, BUAT-MENARD (1970) procède à une série de prélèvements d'aérosols et de précipitations, aussi bien au-dessus de l'océan que sur le continent. D'autre part il étudie la composition d'aérosols produits au cours d'expériences en laboratoire. En dehors des cations tels que Na, Mg, K et Ca, il mesure le chlore lié aux particules salines (chlore particulaire Cl p) et le chlore en phase gazeuse (Cl g). La teneur en chlore particulaire décroît au fur-et-à-mesure qu'on s'éloigne de la source marine : de l'ordre de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur la côte, cette valeur tombe à environ $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à 50 km à l'intérieur du continent. Cette concentration reste dès lors à peu près constante, car les plus gros aérosols se sont déposés ou ont été retenus par la végétation. Le chlore gazeux décroît également, mais sa décroissance n'est pas parallèle à celle du chlore particulaire car la phase gazeuse est indépendante de la pesanteur et n'est pas fixée par les obstacles naturels.

Dans chacun des échantillons recueillis, de même qu'au cours des expériences en laboratoire, le rapport Clp/Na est égal ou très proche de 1,8 : sa valeur dans l'eau de mer. Le fait que le rapport Clp/Na dans les pluies est le même que dans les aérosols, indique que le Clg ne se dissout pas dans les gouttes de pluie, comme l'ont également constaté DUCE et al. (1969).

La fraction de chlore gazeux est de l'ordre de 10 à 50% de la quantité totale de cet élément. La somme des deux phases du chlore, entraînant un rapport Cl total/Na supérieur à celui de l'eau de mer, démontre clairement que cet élément est enrichi par rapport au sodium.

LORIUS et al. (1969), dans une étude du névé des régions côtières antarctiques (Terre Adélie), déterminent les concentrations en Cl, Na, K, Ca, Mg, ions SO_4^{2-} et SiO_2 . Les plus abondants (Cl, Na et SO_4^{2-}) ont des teneurs comprises entre 0,1 et 1 ppm. Les autres éléments ne dépassent pas quelques dizaines de ppb. De l'étude des rapports du sodium aux différents éléments, il ressort que tous les éléments (à l'exception du Mg) sont enrichis dans le névé. Sans prendre position, les auteurs constatent ce fait et font remarquer que les éléments en excès présentent entre eux les rapports qu'ils auraient dans une source continentale. Pourtant les sources terrigènes se trouvent à plus

de 1.000 km et leur contribution doit être faible, car en aucun cas la concentration en silice ne peut justifier un apport continental pour les alcalins et alcalino-terreux mesurés.

1.5.1.3. TENTATIVES D'EXPLICATION DU FRACTIONNEMENT

Diverses théories ont été avancées pour tenter d'expliquer le fractionnement des sels dans les aérosols marins. La plupart de ces explications sont résumées dans l'article de KOMABAYASI (1962). Aucun des mécanismes proposés jusqu'à ce jour n'est suffisamment convaincant; aussi nous contenterons nous de les citer et de les définir rapidement.

1. Adsorption négative des ions en surface.

Les solutés qui ont tendance à réduire la tension superficielle sont enrichis à la surface des solutions. Au contraire les corps qui augmentent la tension superficielle y sont appauvris. Ce dernier cas est l'adsorption négative qui s'applique notamment au chlorure de sodium. En 1951 CAUER d'une part et FACY d'autre part font appel à ce mécanisme pour expliquer l'enrichissement de certains ions dans les aérosols. Toutefois ce processus semble quantitativement insuffisant. De plus il n'affecte qu'une couche superficielle de $0,1\mu$ au maximum et ne peut donc avoir aucune influence sur les particules éjectées par des bulles d'un diamètre supérieur à $0,1\mu$.

2. Matière organique d'origine biologique.

WILSON (1959), JONES (1960) et ERIKSSON (1960) affirment que la vie des microorganismes marins est responsable de la formation d'un film organique à la surface des mers, lequel est enrichi en certains éléments. Qui plus est, pour ERIKSSON la pellicule organique, grâce à

la présence de groupements acides, se comporte comme des échangeurs d'ions. Les ions monovalents sont donc moins bien fixés que les bivalents. Sous certaines conditions, le film chargé de ses ions peut être fragmenté en de minuscules particules. Celles-ci sont éjectées en même temps que des gouttelettes d'eau. Le résultat est dans ce cas une composition chimique différente de celle de l'eau de mer. A l'appui de cette hypothèse, ERIKSSON rappelle que, dans les précipitations de certaines régions côtières d'Europe, la somme des cations dépasse la somme des anions inorganiques. Ceci confirmerait que certains cations sont liés à la fraction organique décelée dans les pluies. Toutefois l'activité biologique n'est pas la même en n'importe quel endroit de l'océan, de sorte que le fractionnement doit être différent d'un point à l'autre.

3. Cristallisation fractionnée.

SUGAWARA, OANA et KOYAMA en 1949 puis en 1953 suggèrent, qu'une fois en suspension dans l'air et pendant leur phase de dessiccation, les particules marines pourraient donner naissance à des cristaux de sels purs : NaCl , MgCO_3 , CaCO_3 , CaSO_4, dont en règle générale les plus lourds sont les plus insolubles. Ces derniers seraient plus stables et transportés plus loin de leur source avant d'être entraînés dans les précipitations.

ERIKSSON en 1960 et BLANCHARD en 1961 critiquent ce point de vue car, en raison des tensions superficielles qui y règnent, les gouttelettes d'eau de mer ne peuvent se scinder.

4. Formation d'une phase gazeuse.

Le premier CAUER suggère en 1951 que le chlore peut s'échapper sous forme gazeuse (HCl ou Cl_2) des aérosols, provoquant ainsi un rapport Cl/Na inférieur à celui de l'eau de mer. D'autre part GAST et THOMSON en 1959 puis MIYAKE et KADOKAI en 1961 remarquent qu'il se dégage du H_3BO_3 et du I_2 de l'océan.

Cependant ces processus, valables pour les anions, n'expliquent pas l'enrichissement des cations.

5. Thermodiffusion.

Des travaux comme ceux de AGAR en 1959, mettent en évidence que dans des solutions d'électrolytes, s'il y a un gradient de température, les ions les plus lourds se concentrent du côté le plus froid, et les plus légers du côté le plus chaud. Un gradient de température existe dans les couches supérieures de l'océan. En effet l'interface est refroidi par une évaporation permanente. De plus les rayonnements ultra-violet sont entièrement absorbés dans les 20 premiers microns. Les ions les plus lourds pourraient donc se concentrer à la surface, et la distribution de ces ions se ferait dans une couche superficielle de 20 μ , couche où se produit l'éclatement des bulles.

Remarquons que les valeurs théoriques, pour un maximum de 10° C entre chaque extrémité du gradient dans l'eau de mer, sont insuffisantes pour expliquer l'important fractionnement constaté par KOMABAYASI (1962).

6. Mobilité des ions.

BLOCH et al. (1966) rappellent que lorsque les bulles remontent à la surface, dans une eau non saturée en air, elles deviennent de plus en plus petites. Une solution circule entre les surfaces concave interne et convexe externe des bulles. Pour ces auteurs il y aurait une tendance pour que les ions les plus grands, et en général les plus lourds, restent dans la pellicule qui entoure les bulles, au contraire des petits ions. Les petites gouttes, formées par l'éclatement des bulles, seraient relativement plus riches en ions lourds.

7. Adsorption négative - Expériences.

Dans un travail récent BLOCH et LUECKE (1968) reprennent à leur compte l'explication du phénomène de fractionnement par l'adsorption négative. Ils font appel au théorème de GIBBS qui donne la relation entre l'adsorption et la tension superficielle.

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{dy}{dc}$$

où Γ = concentration de surface de soluté par unité de surface
c = concentration molaire de la solution
 γ = tension superficielle en dyn/cm.

Cette loi n'est valable que pour les solutions idéales, c'est à-dire diluées et à l'équilibre (ni condensation, ni évaporation), et lorsque la surface est statique. Elle n'est donc probablement pas d'application dans le cas de l'eau de mer, agitée par des vagues et dont la surface est continuellement crevée par des bulles.

Des expériences en laboratoire, menées par BLOCH et LUECKE, montrent un enrichissement plus important que ne le laisse prévoir la relation de GIBBS.

I.5.2. SOURCE TERRIGENE.

Isolé par des milliers de kilomètres d'océans et protégé par la zone de convergence polaire sud, le Continent Antarctique est à l'abri de l'influence des autres continents. D'autre part une épaisse calotte de glace et de névé recouvre la presque totalité du sol continental, minimisant ainsi la composante terrigène. Seuls quelques reliefs montagneux affleurent. On connaît mal la composition chimique moyenne de ces affleurements ainsi que l'importance des surfaces découvertes. Il semblerait que l'on soit surtout en présence de roches à caractère cristallophyllien. A défaut de meilleure information, nous considérons que l'apport terrigène se fait avec la composition chimique crustale moyenne calculée par TAYLOR (1964), dont le travail a été critiqué depuis par TUREKIAN (1968). Il semble cependant que les valeurs avancées par TAYLOR sont valables dans l'Antarctique car il les a établies en associant une part de basalte à une part de granite, roches dont la composition chimique moyenne doit être proche de celle des roches antarctiques.

Le meilleur élément de référence pour la source continentale est sans conteste le silicium. Malheureusement il ne nous est pas

possible de doser cet élément dans nos échantillons. C'est pourquoi nous choisissons un autre élément typique de la lithosphère : le fer. Il y a cependant certains inconvénients à y faire appel.

. En effet la matière extraterrestre participe à la chimie du névé antarctique, dans des proportions faibles mais non négligeables (5 à 10%, voir interprétation des résultats). Or le tableau⁷ nous apprend que le fer se trouve à raison d'environ 5% dans la matière crustale et d'environ 20% dans la matière extraterrestre. Une fraction du fer mesuré est de ce fait d'origine extraterrestre.

D'autre part JUNGE (1963) rappelle que des dépôts de sables sahariens, retrouvés en Europe Centrale, sont enrichis en oxydes de fer et de manganèse par rapport à la source originale. Il attribue cela à l'action d'un fractionnement physico-chimique dont le mécanisme est inconnu. Il n'est pas exclu que d'autres fractionnements pour d'autres éléments aient lieu.

Les valeurs de divers éléments dans les sources crustale moyenne ainsi que basaltique et granitique sont reprises dans le tableau 7 .

1.5.3. SOURCE EXTRATERRESTRE.

Il n'entre pas dans nos intentions de détailler ici les diverses considérations qui régissent la dynamique, l'origine, la composition et le flux de la matière extraterrestre. Il existe à ce sujet une abondante littérature de revue dans laquelle nous distinguons : VEDDER (1966), WHIPPLE (1967) et PARKIN et TILLES (1968). En outre ces différents points sont résumés dans la thèse présentée récemment par HANAPPE (1970).

La source de la matière extraterrestre est actuellement toujours fort controversée. Il était une époque où les seuls objets cosmiques connus étaient les météorites, dont on cherchait l'origine dans des débris soit de la lune, soit d'astéroïdes. Depuis il est devenu évident que les météorites ne constituent qu'une faible partie de la

retombée extraterrestre; la majeure partie en serait due à la poussière zodiacale libérée par les comètes. Celles-ci se seraient formées en même temps que le système solaire, dont elles font partie, et auraient la même composition chimique que la matière solaire primaire.

Dans l'impossibilité de recueillir un échantillon représentatif de la poussière extraterrestre, nous ne possédons que peu d'informations sur la composition chimique de celle-ci. Les météorites sont les seuls objets cosmiques pour lesquels nous ayons des analyses chimiques fort satisfaisantes. C'est pourquoi on a toujours tenté d'identifier la composition de la matière extraterrestre à celle des météorites qui ont le plus de probabilité d'être représentatives de la matière solaire primaire. A cette fin, on a tour à tour pris en considération la moyenne de toutes les chondrites (NODDACK et NODDACK 1930), la moyenne pondérée de toutes les météorites (BROWN 1949), la moyenne des chondrites à faible contenu en fer (UREY et CRAIG 1953), la chondrite carbonée de Renazzo (WOOD 1962) et la chondrite carbonée d'Orgueil (MASON 1960 et RINGWOOD 1966). La tendance qui prévaut actuellement est d'assimiler cette composition à celle des chondrites carbonées type I. Cette classe de météorites est en effet considérée comme la plus représentative de la matière primaire non volatile, à partir de laquelle s'est formé le système solaire. Les comètes, supposées responsables de la formation du nuage de poussière zodiacale, auraient donc la même composition que ces chondrites. En se fondant sur toutes ces hypothèses, CAMERON (1968), au terme d'une étude très sérieuse, fournit une table des abondances des éléments dans le système solaire. Ces valeurs sont renseignées au tableau 7 .

Les estimations les plus récentes et les plus sûres de la déposition totale de poussière extraterrestre, dont les dimensions sont comprises entre 0,1 et 100 μ , concordent pour avancer des valeurs comprises entre 50.000 et 350.000 T an⁻¹ pour tout le globe terrestre. Citons les méthodes suivantes :

- mesure de la lumière zodiacale (interprété par PARKIN et TILLES 1968) : 100.000 T an⁻¹ ;
- impact sur des détecteurs à pénétration placés dans les satellites Explorer 16 et 23, Pegasus 1, 2 et 3 (interprété par NAUMANN 1966) : 40.000 à 200.000 T an⁻¹ ;

- récolte de particules dans l'atmosphère terrestre (SHEDLOVSKY et PAISLEY 1966 et BANDHARI et al. 1968) : $100.000 \text{ T an}^{-1}$;
- mesure de radionuclides cosmogéniques dans les sédiments (LAL et VENKATAVARADAN 1966 interprété par PARKIN et TILLES 1968) : $350.000 \text{ T an}^{-1}$
- méthodes chimiques : osmium et iridium dans les sédiments (BARKER et ANDERS 1968) : $50.000 \text{ à } 100.000 \text{ T an}^{-1}$.

Certains éléments de la famille des platinides sont d'excellents témoins de la matière extraterrestre. En effet ils sont appauvris dans la croûte terrestre par rapport à la matière solaire primaire. Des difficultés analytiques (sensibilité, contaminations, pureté des matériaux) nous ont empêché de prendre ces éléments en considération. Par contre le nickel, également très appauvri dans la croûte terrestre, est accessible à l'analyse par activation neutronique. A partir des tables de TAYLOR (1964), pour la composition de la croûte terrestre, et de celles de CAMERON (1968), pour la matière solaire, on peut calculer le "facteur d'appauvrissement" pour ces éléments :

$$\frac{\text{chondrites carbonées I}}{\text{croûte terrestre}} \quad \text{Ni}=140; \quad \text{Os}=3.500; \quad \text{Ir}=2.800$$

I.5.4. SOURCE DUE A L'ACTIVITE HUMAINE.

L'activité humaine est responsable du rejet dans l'atmosphère d'un grand nombre de produits polluants. Ce sont surtout des substances organiques et des cendres. On y compte aussi un grand nombre de particules d'oxydes de métaux, dues au traitement et à l'utilisation de pièces métalliques; on y trouve également des sels métalliques fixés sur des aérosols dus à la combustion de carburants pour véhicules (plomb tétraéthyl.). D'autre part l'environnement humain produit aussi un certain nombre de gaz (SO_2 , NO_2 , NH_3 , Cl_2 , ...) qui subissent des photooxydations ou réagissent avec d'autres éléments contenus dans l'atmosphère, et qui se fixent ensuite sur la vapeur d'eau ou les aérosols.

La contamination de l'atmosphère atteint des valeurs extrêmes dans les régions à haute densité de population et dont le degré d'industrialisation est très poussé. Les Etats-Unis et l'Europe sont responsables de la presque totalité de cette pollution.

Le Continent Antarctique est situé dans l'hémisphère sud, où la densité de population ainsi que le développement industriel sont les moins élevés. En plus de cela, comme nous l'avons déjà rappelé à propos de la source terrigène, l'Antarctide est à l'abri de l'influence des autres continents, grâce à son éloignement et à la zone de convergence polaire.

MUROZUMI et al. (1969) relèvent des traces de l'influence humaine dans les neiges du Groenland. Ces auteurs se livrent à une analyse systématique du plomb dans des couches de névé, couvrant la période de 800 ans avant notre ère jusqu'à nos jours. Ils montrent que la concentration de cet élément augmente de $0,01 \mu\text{g/kg}$ de neige en 1750, au début de la révolution industrielle, à $0,07 \mu\text{g/kg}$ en 1940. A ce moment une recrudescence brutale se manifeste, qui est attribuée à l'usage de plus en plus répandu des carburants. En 25 ans, la teneur en plomb dans les neiges triple. En fait depuis 1750, cette teneur est multipliée par vingt dans le névé du Groenland, région déjà fort éloignée des centres industriels.

MUROZUMI et al. procèdent à une étude similaire dans le névé antarctique. Dans ce cas aucune trace de plomb n'est décelée, même pour les dernières décades.

DEUXIEME PARTIE
A S P E C T S E X P E R I M E N T A U X

L'objet principal de cette partie expérimentale est la présentation des résultats obtenus tout au long de ce travail. En outre on y trouve l'histoire complète des échantillons, depuis leur récolte sur le terrain jusqu'à la mesure finale.

Dans un premier chapitre nous montrons avec quels soins, déterminants pour la validité des résultats, les échantillons de névé ont été prélevés sur le terrain. Les modes de transport et de stockage sont décrits.

Une brève description des méthodes, utilisées pour l'analyse, précède une discussion des paramètres expérimentaux qui régissent l'emploi judicieux des appareils mis à notre disposition.

Dans un autre chapitre nous exposons la manière dont les échantillons ont été traités au laboratoire, ainsi que le détail des difficultés rencontrées.

Enfin cette partie expérimentale se termine par la présentation des résultats, que suit une discussion sur la confiance à leur accorder.

Les résultats ont été obtenus principalement par deux méthodes d'analyse extrêmement sensibles.

Grâce à la collaboration du Centre d'Etudes Nucléaires de Mol, F. HANAPPE a pu activer au réacteur BR 1 un grand nombre d'échantillons.

Certains d'entre eux étaient de grande taille (environ 4 litres) et devaient être maintenus à l'état de neige gelée, et ce malgré l'échauffement du réacteur. Cette méthode a permis de déterminer la teneur en potassium de quelques échantillons, ainsi que la plupart de nos valeurs de nickel et manganèse.

Une autre facette du travail, dont nous avons assumé la responsabilité, est le dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique des échantillons pour les sodium, magnésium, potassium, calcium, manganèse fer et nickel. Grâce à sa rapidité, sa relative simplicité et sa grande spécificité, cette technique convient particulièrement à notre problème (plus de 400 résultats obtenus). De plus cette méthode, relativement libre d'interférences, ne requiert aucune séparation chimique dans le cas de nos échantillons. Cependant l'absorption atomique ne s'est pas toujours révélée suffisamment sensible, notamment dans la plupart des cas pour le nickel et le manganèse, et cela en dépit d'une concentration préalable de nos échantillons.

Une solution mixte a dès lors été adoptée : après concentration les échantillons ont été divisés en deux parts dont l'une a été analysée pour les Na, Mg, K, Ca et Fe par absorption atomique et l'autre pour les Mn et Ni par activation neutronique.

Signalons également que certains de nos résultats en Fe et en Ni ont été confirmés par dilution isotopique stable, après une mise au point ardue de cette méthode pour ces éléments, et dont le mérite revient à Mme S. DEUTSCH.

CHAPITRE 1

PRELEVEMENT ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS.

L'objet de ce chapitre est l'exposé minutieux de la façon dont ont été conduits le prélèvement sur le terrain, le transport et la conservation des échantillons de neige. Ce chapitre prend toute sa signification lorsque l'on veut défendre la validité des résultats. Il est extrêmement difficile, pour qui n'a pas participé à l'échantillonnage, de décrire cette opération. C'est pourquoi, aussi souvent que possible, nous citons des extraits des rapports établis par ceux qui y ont pris part. Dans les cas où ces rapports n'existaient pas, E. PICCIOTTO nous a fourni tous les détails nécessaires, aidé en cela par F. HANAPPE pour la dernière campagne pendant l'été austral de 1967-1968.

Dans les paragraphes qui suivent on remarque, qu'au fur et à mesure du déroulement des expéditions, des progrès ont été faits dans le mode de prélèvement et le choix des matériaux. Ceci s'est d'ailleurs traduit dans les résultats sous la forme d'un meilleur contrôle des contaminations.

Cependant depuis le début des campagnes, deux exigences se sont impérativement imposées à l'esprit de E. PICCIOTTO, responsable des échantillonnages.

1. Les échantillons devaient être prélevés dans des couches antérieures à toute activité humaine dans l'Antarctide.
2. Il ne pouvait y avoir en aucun cas fusion des échantillons. Tout

le processus d'acheminement et de conservation devait se faire à une température largement inférieure à 0° C.

Grâce à cette dernière précaution, nous sommes sûrs de n'avoir perdu aucune particule éventuellement présente dans la neige.

D'autre part, les échanges chimiques à l'état solide, entre les échantillons et les parois de leurs récipients, doivent être extrêmement réduits, minimisant ainsi les possibilités de contamination par les containers.

II.1.1. RECOLTE DES ECHANTILLONS.

La fig. 10 reprend l'ensemble des huit stations échantillonnées et également certaines caractéristiques de ces bases : l'altitude, l'éloignement par rapport aux côtes ainsi que l'accumulation annuelle de neige exprimée en $\text{g/cm}^2 \text{ an}$.

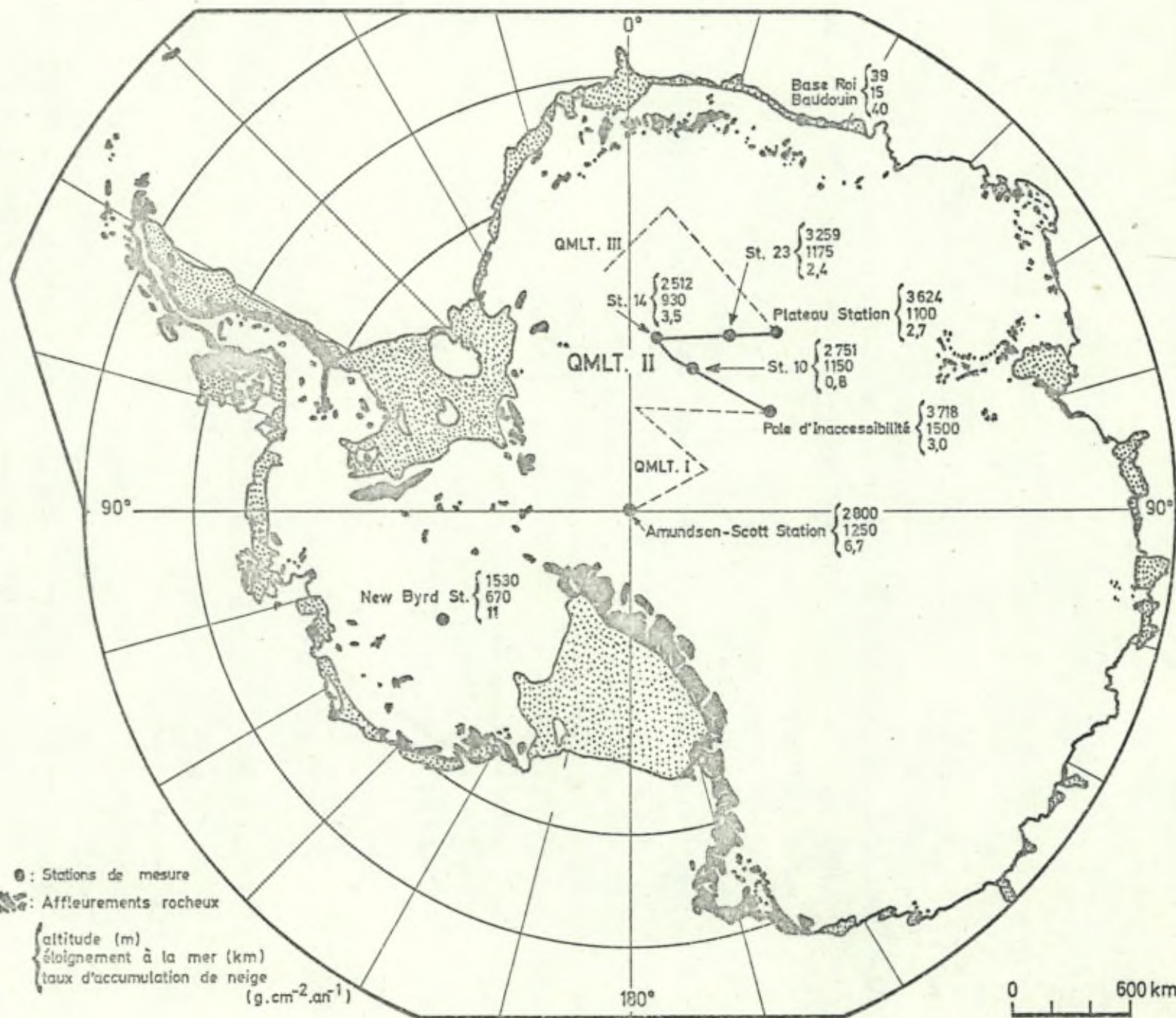
Certains échantillons ont été récoltés au cours de séjours pendant l'été austral dans des bases permanentes. D'autres ont été prélevés au cours de traversées du Plateau Antarctique, déplacements qui se sont déroulés dans des conditions extrêmement pénibles. L'absence de confort le plus élémentaire, le blizzard, des températures de l'ordre de -40° C ainsi que l'effet d'altitude (avoisinant ou même dépassant les 3.000 m) ont été le lot journalier de ceux qui ont entrepris ces expéditions.

CAMPAGNE D'ETE 1962-1963 A AMUNDSEN-SCOTT STATION.

Du 14 au 18 décembre 1962, E. PICCIOTTO et W. DE BREUCK ont récolté 130 kg de névé (soit 20 échantillons), dans un puits de 2,5m de profondeur creusé à 500m au N-E de la base américaine de Amundsen-Scott Station. Les vents dominants soufflaient du secteur N-E.

Extrait du rapport de PICCIOTTO et DE BREUCK (1963) :

"Les blocs de névé, découpés avec une scie Antico (alliage d'aluminium) ont été ajustés à une forme de parallépipède rectangle (approximati-



"vement 40 x 30 x 30cm) à l'aide d'une scie Aluman (alliage d'aluminium
"une mesure spectrographique n'a pas permis de détecter Ni, Co, Fe et
"Mg). Chaque bloc a été emballé dans une cuve de plastique et placé dans
"une caisse de bois bourrée avec de la neige".

Ces échantillons sont désignés par le sigle ASS-63.

CAMPAGNE D'ETE 1963-1964 A LA BASE ROI BAUDOUIN.

En février 1964, profitant de la réouverture de la Base Roi Baudouin par l'Expédition Antarctique Belgo-Néerlandaise 1963-1964, E. PICCIOTTO et W. DE BREUCK ont prélevé environ 300 kg de neige, dans la paroi d'un puits de 2,7m.

Extrait du rapport de PICCIOTTO et DE BREUCK (1964) :

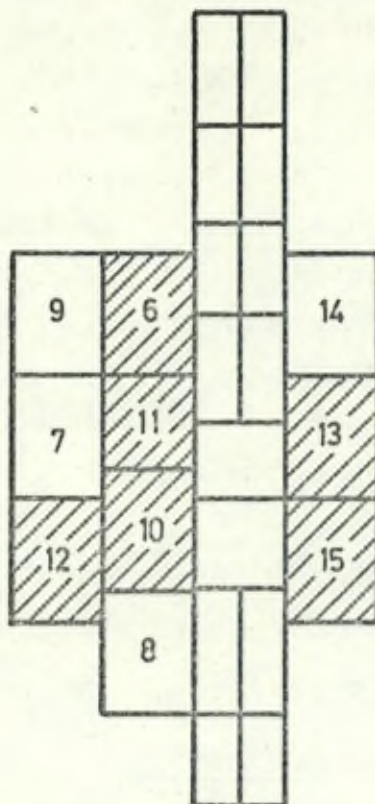
"Nous avons découpé à la scie 10 blocs d'environ 40 x 40 x 50cm dans la
"paroi ouest du puits entre les niveaux 80cm et 200cm. Ces niveaux ont
"été choisis de façon à correspondre à la période où la Base n'a pas
"été occupée, entre 1961 et 1964, de façon à réduire au minimum les
"risques de contamination de cette origine. Les scies ont été spéciale-
"ment faites en un alliage de composition bien connue. Ces blocs ont
"été emballés dans des feuilles en plastic et ont été placés chacun
"dans une caisse munie d'un rembourrage en caoutchouc pour préserver
"l'intégrité des blocs".

Ces échantillons sont notés BRB-64.(fig. 11)

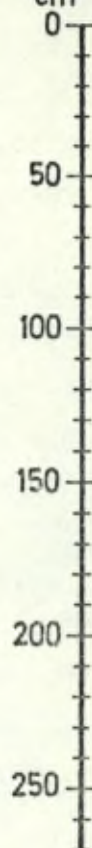
SOUTH POLE - QUEEN MAUD LAND TRAVERSE II 1965-66 (PICCIOTTO 1

Partant du Pôle d'Inaccessibilité Relative (dernière étape de la campagne précédente 1964-65), les onze membres de la South Pole - Queen Maud Land Traverse II ont entrepris le 15 décembre 1965 une équipe de 1340 km, au terme de laquelle ils ont atteint Plateau Station le 29 janvier 1966. Cette expédition, sous la direction de E. PICCIOTTO, avait été chargée du relevé topographique du fond rocheux, de l'étude du champ géomagnétique et de diverses études glaciologiques.

Position des échantillons



Profondeur
cm



Profil
stratigraphique

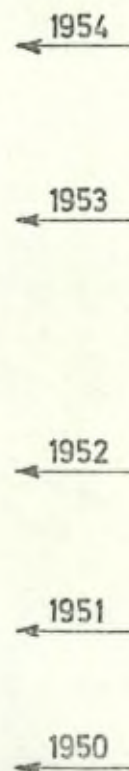
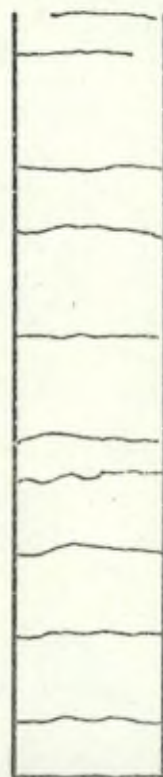
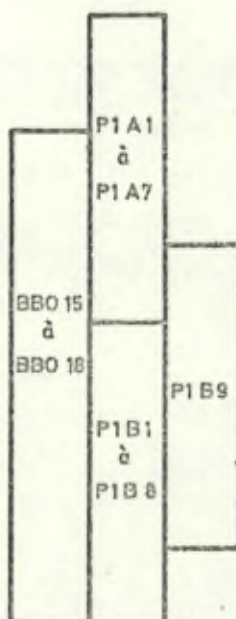
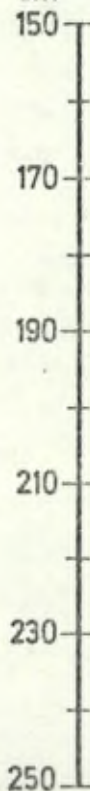


Surfaces
d'été



AMUNDSEN SCOTT. STATION

cm



Par la même occasion, E. PICCIOTTO et H. KANE ont prélevé une dizaine d'échantillons de 6 kg environ, destinés à l'analyse chimique. Pour chaque prélèvement, un petit puits a été creusé à quelques centaines de mètres du campement et contre le vent. Au fond du puits une surface plane a été soigneusement dégagée, puis raclée avec un outil de plexiglas immédiatement avant d'y enfoncer une cuve cylindrique de même matière. Le pourtour du récipient a été dégagé à la pelle; la neige sous la cuve a été découpée avec une scie en alliage spécial d'aluminium. La cuve a été ensuite arasée avec la scie puis tout de suite refermée. Les containers ont alors été calés avec des plaques de caoutchouc dans des cuves hermétiques en aluminium, puis disposés deux par deux dans des caisses.

Ces échantillons sont notés QML-66.

CAMPAGNE D'ETE 1966-1967 A PLATEAU STATION.

L'été austral de 1966-67 a été consacré, par les équipes des South Pole - Queen Maud Land Traverse, à la remise en état du matériel fort éprouvé pendant les campagnes précédentes. Des observations scientifiques ont été faites sur place, et E. PICCIOTTO a procédé à la récolte d'un certain nombre d'échantillons.

Un ensemble de huit échantillons ont été prélevés dans des cuves en plexiglas, suivant le schéma décrit dans le paragraphe précédent. Ils portent les désignations PLA-67-II.

D'autres échantillons (15 x 10 kg environ) ont été recueillis de la manière suivante : des blocs ont été sciés comme à la Base Roi Baudouin. Ils ont été déposés sur des cuves en polyéthylène et ajustés à la scie de manière à former des parallépipèdes aux dimensions de la cuve (20 x 30 x 50cm). Un couvercle en polyéthylène a été fixé sur chaque récipient au moyen de vis en nylon. L'étanchéité a été assurée par un joint de polyuréthane. Les cuves ont été scellées dans des sacs en plastique et calées dans des caisses tapissées de polystyrène expansé.

Ces échantillons sont notés PLA-67-III.

CAMPAGNE D'ETE 1967-68 A PLATEAU STATION ET AMUNDSEN-SCOTT STATION.

Pendant l'été austral de 1967-68, E. PICCIOTTO et F. HANAPPE ont séjourné aux stations de Amundsen-Scott et de Plateau. Ils y ont prélevé un grand nombre d'échantillons dans le cadre de deux programmes distincts : la recherche du Mn-53 dans les neiges d'une part et la poursuite des analyses chimiques d'autre part.

Récolte d'échantillons pour la recherche du Mn-53 à Plateau Station.

Le but de ce travail est de détecter et de mesurer l'éventuelle présence du Mn-53, nuclide cosmogénique induit. Celui-ci ne pouvant se former qu'en dehors de l'atmosphère, est à coup sûr un traceur du flux de matière extraterrestre qui tombe sur la Terre. Il faut cependant éviter de prélever dans des couches postérieures à 1955, car le Mn-53 est également produit par les explosions thermonucléaires.

Ce programme nécessite une énorme quantité de neige (environ 3,5 tonnes). Un ensemble de 55 sacs de polyéthylène, enfermés dans des caisses de bois, a été rempli de névé au moyen de pelles. Pour les cinq premières caisses on a utilisé une pelle en acier, pour les suivantes une pelle en alliage d'aluminium. Chacune des caisses contient environ 60 kg de neige.

Ces échantillons sont notés PLA-68-II.

Récolte d'échantillons pour la chimie à Plateau Station et Amundsen-Scott Station.

Dans le but de poursuivre et d'étendre le programme d'analyse des neiges, il a été décidé d'échantillonner différents niveaux dans deux stations également différentes, afin d'étudier les éventuelles variations dans le temps et suivant la position géographique. Cette campagne a bénéficié de l'expérience acquise précédemment. C'est ainsi que les récipients ont été façonnés en plexiglas, mais leurs dimensions ont été réduites à celles de tubes de 12cm de diamètre et 42cm de haut.

Ces dimensions ont permis d'enfourner les échantillons tels quels, sans transvasement, dans le réacteur BR 1; ce qui a éliminé une des possibilités de contamination des échantillons.

Pendant le prélèvement à Amundsen-Scott Station, les deux opérateurs ont revêtu, par-dessus leur équipement, une combinaison en plastique (P.V.C.) de sorte que les poussières contenues dans les vêtements n'ont pas pu tomber sur les échantillons. Ils ont de surcroît enfilé des gants de caoutchouc lavés à la neige. Un puits a été creusé jusqu'à dépasser les niveaux de 1955. Une banquette plane de 1,50m sur 0,50m a été dégagée à la pelle en alliage d'aluminium. Après avoir raclé une petite surface avec un grattoir en plexiglas, les manipulateurs ont enfoncé verticalement un tube dans la neige. Ils ont alors retiré ce tube, considéré comme nettoyé, et l'ont enfoncé à nouveau dans une surface contigüe fraîchement décapée. Le pourtour du récipient a été dégagé et la neige découpée (avec une scie Aluman) sous le tube. Le couvercle, lavé à la neige, a alors été remplacé immédiatement. Quelques tubes ont subi le même traitement, mais ont été ramenés vides ils ont été réservés pour des essais à blanc. Les échantillons ont été calés par de la neige dans des sacs de polyéthylène, eux-mêmes enfermés dans des caisses.

Les échantillons sont désignés par :

PLA-68-I pour ceux de Plateau Station

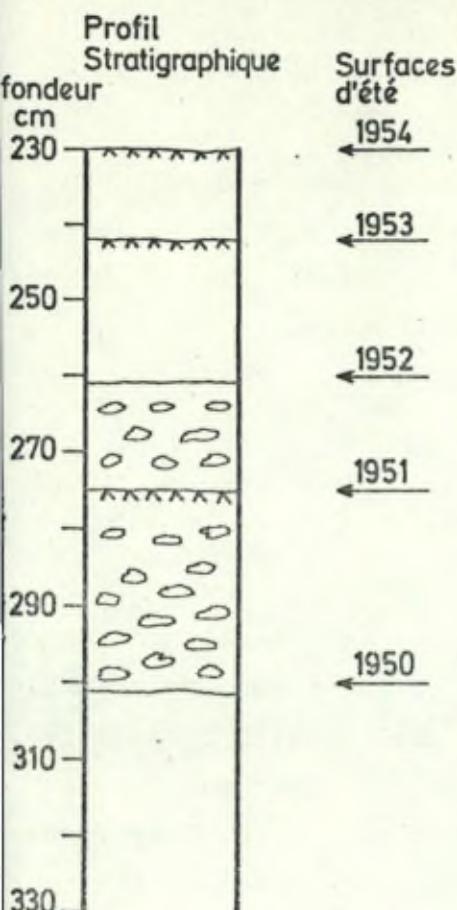
ASS-68-I pour ceux de Amundsen-Scott Station. (fig. 12)

ECHANTILLONNAGE A NEW BYRD STATION EN 1966.

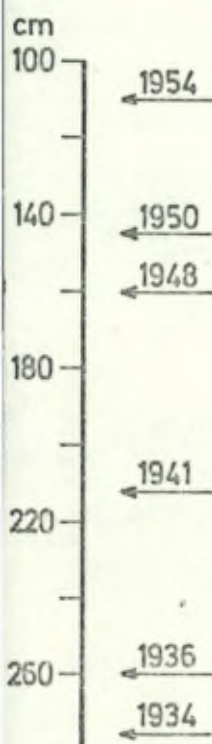
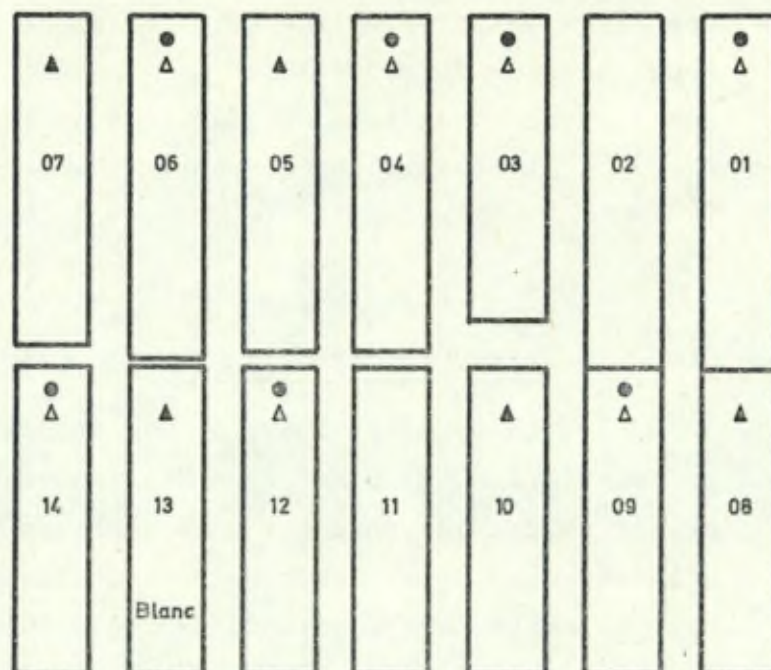
Dans le but de comparer les méthodes analytiques utilisées dans différents laboratoires intéressés par la chimie des neiges polaires C.C. PATTERSON du California Institute of Technology, nous a cédé l'un de ses échantillons de névé fondu.

Le mode de prélèvement a été abondamment décrit dans MUROZUMI et al. (1969). L'échantillon a été découpé, en janvier 1966, dans la paroi d'une tranchée inclinée descendant jusqu'à 44m de profondeur. Il a été prélevé à 28,50m sous la surface (année présumée 1805).

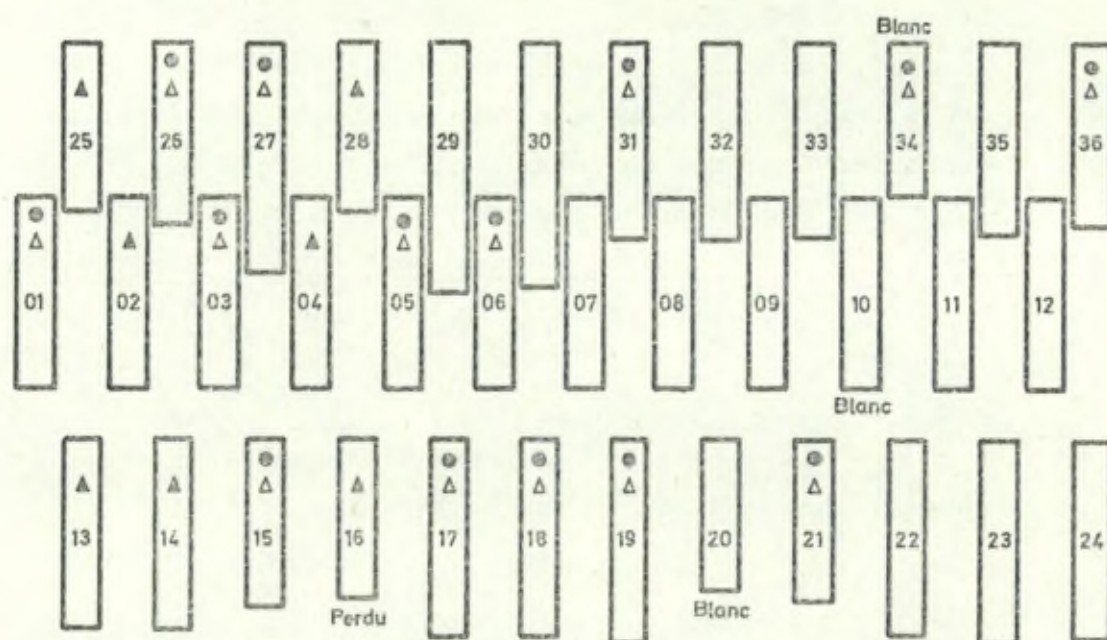
FIG. 12 - POSITION DES ECHANTILLONS



Amundsen-Scott Station - ASS - 68



Plateau Station - PLA - 68



Méthodes d'analyse

- : Absorption Atomique
- △ : Activation Neutronique
- ▲ : Activation Neutronique sur échantillon non-traité

L'échantillon a été fondu, sur place dans un petit laboratoire, dans des cuves en polyéthylène puis transféré au moyen de siphons en polyéthylène dans des bouteilles de même matière. Chacun des flacons a été emballé dans deux sacs de plastique et enfermé dans une caisse.

L'échantillon est noté BYR-66-A.

ECHANTILLONNAGE A NEW BYRD STATION EN 1967.

En décembre 1967, A. GOW et son groupe, responsables du sonde profond (+ 2.600m) à New Byrd Station, ont effectué un sondage thermique préliminaire. Ils nous ont cédé quelques unes des carottes recueillies, afin que dans notre laboratoire soit étudié le taux d'accumulation annuel de neige par la méthode du Pb210 (CROZAZ et al. 1964). Nous avons toutefois pu utiliser trois de ces carottes aux fins d'analyse chimique.

Le carottier utilisé était en acier inoxydable et les carottes ont été découpées par fusion du nêvé. Il est vraisemblable que l'eau de fusion a été contaminée par le carottier et que cette eau s'est partiellement infiltrée dans les échantillons. Toutefois, A. GOW a pu déterminer que la percolation ne s'est pas faite sur plus d'un centimètre d'épaisseur. Les carottes ont été emballées dans des feuilles de plastique et disposées dans des caisses.

Ces échantillons sont notés BYR-67.

Le tableau 8 reprend l'ensemble des caractéristiques des échantillons recueillis sur le terrain.

TABLEAU 8 - ORIGINE ET DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

Origine et (1) année de prélèvement	Dénomination sur le terrain	Profondeur en cm	Mode de prélèvement	Poids en Kg approximatif	Type de (3) container	Remarques
ASS-63	P ₁ B 2	200-240	Blocs sciés	6	C.P	couvercle métallique
BRB-64	Caisse n° 6	80-120	Blocs sciés	30	F.P	
"	10	150-190	"	"	"	
"	11	120-150	"	"	"	
"	12	160-200	"	"	"	
"	13	120-160	"	"	"	
"	15	160-200	"	"	"	
QML-66	P.I.N. 1b	130-160	Carottage	6	C. PL	
"	GS 10/3a	55-100	"	"	"	
"	GS 14/2a	110-140	"	"	"	
"	GS 23/4a	210-250	"	"	"	
PLA-67-II	PL II 200-230	200-230	Carottage	6	C. PL	
"	PL II 140-170	140-170	"	"	"	
PLA-67-III	PL III 130-150	130-150	Blocs sciés	13	C. P	
"	PL III 160-180	160-180	"	"	"	
PLA-68-I	O1 caisse 2	150-200	Carottage	2	T.PL	tube fêlé
"	O2 "	"	"	"	"	
"	O3 "	"	"	"	"	
"	O4 "	"	"	"	"	
"	O5 "	"	"	"	"	
"	O6 "	"	"	"	"	

"	09 "	"	"	"	"	blanc
PLA-68-I	13 caisse 3	213-263	Carottage	2	T. PL	
"	14 "	213-263	"	"	"	
"	15 "	213-257	"	"	"	
"	16 "	213-255	"	"	"	
"	17 "	213-265	"	"	"	
"	18 "	213-265	"	"	"	
"	19 "	213-267	"	"	"	
"	21 "	213-256	"	"	"	
PLA-68-I	25 caisse 4	110-154	Carottage	2	T. PL	
"	26 "	110-157	"	"	"	
"	27 "	110-170	"	"	"	
"	28 "	110-154	"	"	"	
"	31 "	110-161	"	"	"	
"	34 "	110-150	"	"	"	blanc
"	36 "	110-158	"	"	"	
PLA-68-II	1a caisse 5	145-275	Pelletage	60	S. P.	pelle acier
"	1a caisse 6	"	"	"	"	"
"	1a caisse 7	"	"	"	"	"
"	1a caisse 8	"	"	"	"	"
"	1a caisse 9	"	"	"	"	"
ASS-68	02 caisse 1	240-283	Carottage	2	T. PL	tube fêlé
	06 "	240-286	"	"	"	base trouée
	09 "	240-287	"	"	"	
	11 "	240-280	"	"	"	
	13 "	240-284	"	"	"	

	19 "	240-284	"	"	"	
ASS-68	01 caisse 1	286-326	Carottage	2	T. PL	
	07 "	"	"	"	"	
	08 "	"	"	"	"	
	14 "	"	"	"	"	
	18 "	"	"	"	"	blanc
	x "	"	"	"	"	
BYR-66 (4)	66-A-6	2850	bloc scié	10	FL.P+S.P	fondu
BYR-67	Run 20	3112-3184	Carottage	8	F. P	2 tronçons
"	Run 25	3726-3777	Thermique	6	"	
"	Run 15	2506-2565	"	6	"	

(1)

Les 3 premières lettres indiquent l'origine - ASS : Amundsen-Scott Station (90°S); BRB : Base Roi Baudouin (70°S, 24°E); PLA : Plateau Station (79°S, 40°E); BYR : New Byrd Station (80°S, 119°O); QML : South Pole-Queen Maud Land Traverse II. Le nombre désigne l'année de récolte.

(3)

F. P. : feuille de polyéthylène, C. P. : cuve en polyéthylène, C. PL : cuve en plexiglas, T. PL : tube en plexiglas, S. P. : sac en polyéthylène, FL. P : flacon en polyéthylène.

(4)

BYR-66 : voir référence MUROZUMI et al 1969.

N. B. : Tous les échantillons sont constitués de névé; neige ayant subi une recristallisation sous l'action des agents climatologiques et sous le poids des couches plus récentes.

II.1.2. TRANSPORT ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS.

Tous les échantillons, sauf BYR-66-I-1, ont été ramenés à l'état solide à Bruxelles.

Ceux de la Base Roi Baudouin ont été transportés dans les cales frigorifiques du "Magga Dan", bateau de l'Expédition Antarctique Belgo-Néerlandaise, jusqu'à Zeebrugge. De là ils ont été acheminés, par camion réfrigéré, vers des entrepôts frigorifiques de l'agglomération bruxelloise.

Les autres échantillons ont été transportés, par des avions (non chauffés) du Military Air Transport Service, depuis l'endroit de leur récolte jusqu'à Mc Murdo Station. Ensuite ils ont été confiés aux cales réfrigérées de bateaux de divers services maritimes (dont la U.S. Navy) qui les ont amenés dans différents ports : Zeebrugge, Anvers ou Rotterdam. Enfin des camions, également réfrigérés, ont pris le relais pour conduire ces échantillons aux Glacières de Bruxelles.

Jusqu'au moment de l'analyse, tous les échantillons ont été entreposés dans des chambres froides dont la température a toujours été maintenue sous -15°C .

II.1.3. NETTOYAGE DES RECIPIENTS

Le nettoyage des récipients, destinés à contenir les échantillons, a été effectué de manière identique pour chaque campagne. Chacun des containers a été lavé au détergent. Un deuxième lavage a été exécuté avec de l'acide nitrique dilué (1/5). Ensuite les récipients ont été abondamment rincés à l'eau distillée, avant d'être soigneusement emballés.

CHAPITRE 2

LA SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Une bonne part des résultats obtenus dans le cadre de ce travail, l'ont été par spectrophotométrie d'absorption atomique. Notre intention n'est pas d'exposer ici la théorie de cette méthode, pour laquelle le lecteur se référera aux ouvrages de KAHN (1968), MAVRODINEANU et BOITEUX (1965), DEAN (1960), ELWELL et GIDLEY (1961) ou ROBINSON (1966). Toutefois, dans ce chapitre sont soulevés de nombreux points qui ont demandé une étude et une adaptation de nos procédés expérimentaux.

II.2.1. PRINCIPE.

Au début du siècle dernier (en 1802) WOLLASTON constate pour la première fois l'extinction de raies dans le spectre émis par le soleil. En 1814, FRAUNHOFER confirme ces observations et les explique par une absorption due aux constituants de l'atmosphère terrestre. Il faut cependant attendre près d'un siècle et demi, avant que l'australien WALSH (1955) et l'équipe hollandaise de ALKEMADE et MILATZ (1955) ne proposent simultanément d'appliquer l'absorption des spectres atomiques

à l'analyse chimique quantitative. Depuis 1955 cette méthode n'a cessé de se développer, notamment sous l'impulsion d'équipes dirigées par WALSH (développements techniques), FASSEL (exploration des spectres d'absorption), ADAMS ou WILLIS (premières analyses).

La spectrophotométrie d'absorption atomique est fondée sur l'absorption, par les atomes à l'état fondamental de l'élément à doser, d'un rayonnement lumineux émis par une source. Cette source est en général une lampe à cathode creuse, laquelle est constituée du même élément que l'échantillon à mesurer. Une fraction de la lumière émise correspond à l'énergie de résonance de l'élément étudié, qui seul peut absorber cette énergie.

II.2.2. APPAREILLAGE.

L'appareil utilisé dans ce travail est un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 303. Il se compose essentiellement de (fig.13) :

Une source : lampe dont la cathode creuse est faite du même élément que l'élément à doser.

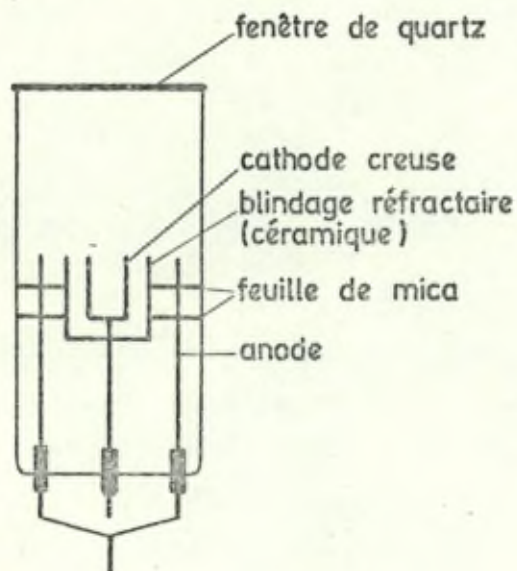
Pour les alcalins on utilise également les classiques lampes à décharges du type "Osram".

Un modulateur : constitué d'un miroir à secteurs. En tournant il envoie alternativement le faisceau par un système de référence et par un système d'échantillonnage. Ceci a l'avantage d'éviter l'instabilité au cours du temps et permet de compenser le fond d'émission de la flamme.

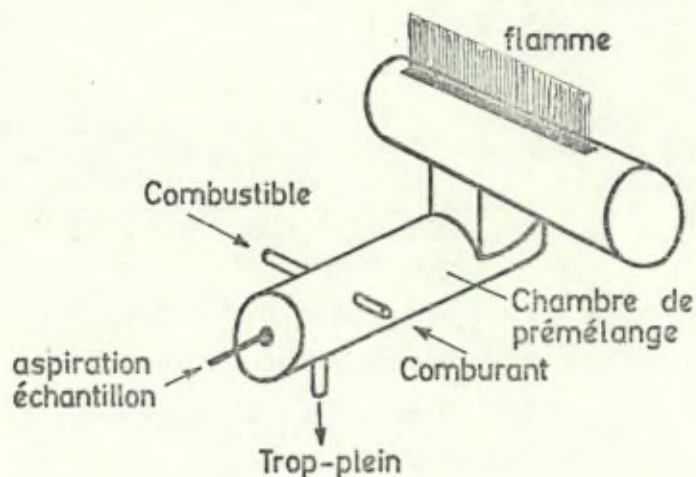
Un brûleur : du type Lundegardh. Il comporte une chambre de "pré-mélange" où la solution, le combustible (acétylène) et le comburant (air) sont intimement mélangés (grâce à un système d'ailettes fixes) avant d'être projetés dans la flamme. Cette flamme laminaire, d'une longueur de 10cm assure l'atomisation de l'échantillon.

FIG. 13

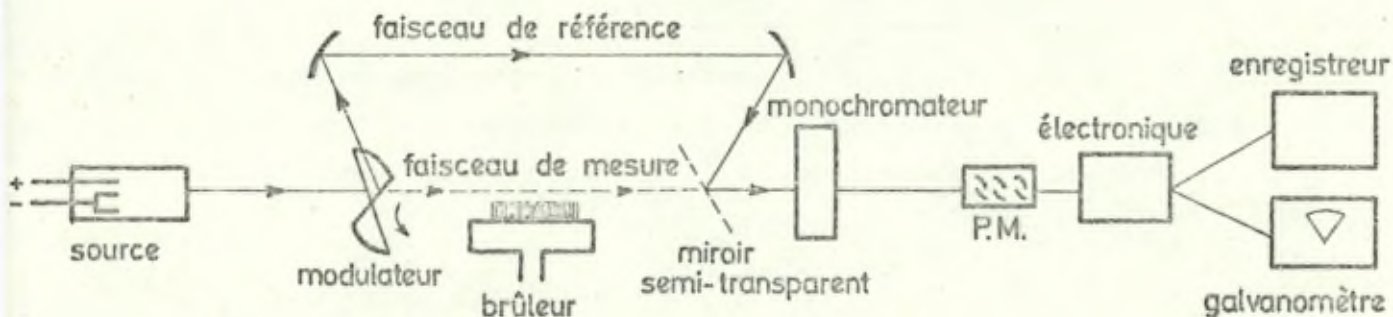
Source
Lampe à cathode creuse



Brûleur



Spectrophotomètre d'absorption atomique
à double faisceau



Deux monochromateurs : leur rôle est de sélectionner, dans le spectre émis par la lampe, la raie de résonance qui subit l'absorption. Ceux qui équipent le Perkin-Elmer 303 sont des réseaux à haut pouvoir dispersif du type Czerny-Turner (U.V. $6,5 \text{ Å/mm}$; visible 13 Å/mm)

Un photomultiplicateur : amplifie le signal lumineux sélectionné par les monochromateurs, et l'achemine vers le bloc électronique où il est interprété.

II.2.3. CHOIX DES CONDITIONS DE TRAVAIL.

Les éléments que nous avons à mesurer au spectrophotomètre d'absorption atomique sont sous la forme simple de sels en solution aqueuse. Grâce à la grande sélectivité de la méthode il n'est pas nécessaire de procéder à des séparations chimiques. Notre seul souci, étant donné les concentrations mises en jeu, est de réaliser la meilleure sensibilité possible avec notre appareil. Dans ce but nous avons procédé au réglage fin des divers éléments de l'appareil (voir annexe I)

Le tableau 9 reprend les conditions de travail sélectionnées pour la mesure de chacun des éléments qui nous intéressent.

II.2.4. ETUDES DES INTERFERENCES.

Nos mesures se faisant sans séparation chimique, il faut vérifier si la mesure de l'un des éléments est affectée par la présence des autres. Ces interférences éventuelles peuvent être de différents ordres : spectral, chimique ou physique.

TABLEAU 9 : CONDITIONS DE TRAVAIL AU SPECTROPHOTOMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE PERKIN-ELMER 303.

Elément	Raie de résonance Å	Intensité source m A	Bande passante Å	Hauteur faisceau dans la flamme mm	Acétylène		Air		Limite de détection ppb.
					Pression kg/cm ²	Débit l/min	Pression kg/cm ²	Débit l/min	
Na	5890	700 *	4,0	5	1	4	2,2	20	5
Mg	2852	12	20,0	5	1	4	2,5	20	3
K	7665	500 *	13,0	5	1	4	2,2	20	5
Ca	4227	10	13,0	5	1	4	2,6	20	10
Mn	2795	10	6,5	5	1	4	2,5	20	10
Fe	3720	12	6,5	5	1	4	2,8	20	50
Ni	2320	25	2,0	5	1	4	2,6	20	50

* Tubes à décharge du type Osram.

N.B. La limite de détection est définie comme le signal qui a deux fois l'amplitude du bruit de fond.

INTERFERENCES SPECTRALES.

Elles sont en principe exclues car la source émet un spectre de raies fines bien résolues. Toutefois la lampe peut contenir des impuretés, avec des spectres d'émission très proches de celui de l'élément principal. Dans ce cas les raies peuvent se superposer si le pouvoir dispersif du monochromateur est insuffisant. Il s'ensuit des interférences spectrales (JAWOROWSKI et WEBERLING 1966). Notons que le réseau Czerny-Turner de 2.880 lignes/mm monté sur le Perkin-Elmer 303 suffit à éviter de tels inconvénients.

INTERFERENCES CHIMIQUES.

Il existe une abondante littérature, souvent contradictoire, traitant du problème des interférences chimiques. Les auteurs s'accordent cependant pour admettre que la mesure des éléments ne subit pas d'altération de la part de l'anion NO_3^- , le seul à être présent de manière non négligeable dans nos solutions. De même la détermination des Mn, Fe et Ni n'est pas affectée par la présence d'autres éléments. (KINSON et BELCHER 1964; BIECHLER 1965; FISHMAN 1966; BUTLER et BRINK 1963).

Par contre l'interaction mutuelle des alcalins, comme Na et K, est à prendre en considération. Les alcalins ont tendance à augmenter le signal d'absorption d'autres éléments du même groupe, et cela de façon notable (VOSTERS et DEUTSCH 1967). Ceci s'explique par le fait qu'ils sont facilement ionisables dans la flamme. Ils libèrent des électrons qui se recombinent avec les atomes chargés des moins ionisables d'entre ces alcalins, dont un plus grand nombre d'atomes se retrouvent dès lors à l'état fondamental. DEAN (1960 p.103) et FISHMAN et DOWNS (1966) admettent que le sodium ne subit aucune influence de la part du potassium. Le contraire n'est pas nécessairement vrai : une influence se fait sentir lorsque le sodium devient trop abondant par rapport au potassium. Pour vérifier l'incidence de cette possibilité dans notre cas nous avons préparé une série de solutions synthétiques, proches de nos échantillons. Nous n'avons constaté aucune interférence pour le potassi

Pour Ca et Mg, BUTLER et BRINK (1963), FISHMAN (1966), DE WAELE (1967) ainsi que DE WAELE et RAIMOND (1967) ne signalent pas d'interférences de la part de Na et K. Par contre Si et Al provoquent une réduction du signal d'absorption. Ceci est expliqué par le fait que ces derniers éléments peuvent former, dans la flamme, des complexes avec les éléments environnants, réduisant ainsi le nombre d'atomes libres. Reprenant nos solutions synthétiques nous avons effectivement remarqué une réduction du signal d'absorption de 50% environ pour Mg et Ca. Nous avons compensé cette interférence en additionnant à nos solutions un excès de Sr (solution finale 0,1% Sr). Cet élément, étant donné son excès, s'allie préférentiellement aux éléments interférants (DAVID 1960).

INTERFERENCE PHYSIQUE (Viscosité de la solution).

Il est bien connu en spectrophotométrie d'absorption atomique (KAHN 1968) que la viscosité de la solution exerce une influence sur la mesure. En effet, lorsque la viscosité croît, l'apport de solution dans la flamme est moindre et par conséquent le signal d'absorption obtenu est réduit. Nos solutions contenant de l'acide nitrique à 3% vol/vol, il est nécessaire de vérifier quelle est l'influence d'une variation de l'acidité et donc de la viscosité.

Les essais, que nous avons faits pour chacun des éléments, ont montré que la diminution du signal est négligeable entre 0 et 5% vol/vol de HNO_3 . Au delà la décroissance devient brutale.

II.2.5. LES STANDARDS.

Les standards, auxquels sont comparés les échantillons, sont préparés par dilution d'une solution stock concentrée (de l'ordre de 1.000 à 5.000 ppm). Ils se trouvent, comme les échantillons, sous forme aqueuse contenant 3% vol/vol de HNO_3 distillé et 0,1% de strontium.

La préparation des solutions concentrées est décrite dans l'annexe II.

II.2.6. LA REPRODUCTIBILITE DES MESURES.

La reproductibilité des mesures définit les limites, autour de la moyenne, dans lesquelles toute nouvelle mesure a une certaine probabilité de s'inscrire. Ces limites sont fixées par la déviation standard σ

$$(\sigma^2 = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1})$$

Dans les cas favorables (concentration suffisante, stabilité de la lampe, bruit de fond négligeable) la reproductibilité est pour nos échantillons $\leq 5\%$. Dans les cas défavorables elle atteint ou dépasse les 10%.

CHAPITRE 3

TRAITEMENT DES ECHANTILLONS.

Les échantillons de neige, analysés après fusion, sont parmi les plus pures de toutes les eaux naturelles jamais rencontrées : la concentration des éléments les plus abondants (Na et Cl) n'y dépasse pas quelques dizaines de ppb (10^{-9} g/g). Une telle pureté exige de déployer les plus grandes précautions, afin d'éviter les contaminations. L'idéal serait de mesurer les solutions sans aucune manipulation préalable. Malheureusement, les éléments à doser (Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe et Ni) se trouvent à l'état de traces infimes, de sorte que même les techniques les plus poussées (mis à part la radioactivation) ne permettent pas de les mesurer directement. La spectrophotométrie d'absorption atomique nécessite, pour chacun des éléments cités plus haut, une concentration préalable des échantillons : de 5 à 50 fois pour les alcalins et alcalino-terreux et de 200 à 500 fois pour les métaux lourds. Ceci se fait par évaporation dans des ballons de quartz.

II.3.1. MANIPULATION DES ECHANTILLONS DE NEIGE.

Au moment d'entreprendre leur analyse, les échantillons sont ramenés des entrepôts frigorifiques où ils sont emmagasinés. Ils sont traités dans un laboratoire en surpression d'air filtré où, avant toute chose, les récipients qui les contiennent sont soigneusement lavés à l'eau déminéralisée. La suite de la manipulation dépend alors de la façon dont l'échantillon se présente.

LES BLOCS DE NEVE (BRB-64-I)

Ces blocs, d'une trentaine de kilos, sont enveloppés d'une feuille de polyéthylène. Ils sont débités, au moyen d'une scie faite d'un alliage spécial (Al - Si - Mg), en blocs plus petits de 5Kg environ. Ceux-ci sont introduits dans une hotte en plexiglas où toutes les surfaces de l'échantillon sont décapées, sur une épaisseur de 4 à 5cm, à l'aide d'un hachoir également en plexiglas. Cette dernière opération a pour but d'éliminer les surfaces contaminées. Le coeur du bloc est alors introduit par fractions successives dans l'un des ballons de quartz dans lesquels se font les évaporations.

LES CUVES EN POLYETHYLENE (PLA-67-III)

Les cuves ont été remplies sur le terrain par un bloc de névé. Malheureusement ce névé s'est effrité pendant le transport, de sorte qu'il nous est impossible de décaper les surfaces des blocs. Toutefois il est possible de prélever, au moyen d'une petite pelle en plexiglas, le coeur des échantillons qui est alors concentré dans les ballons de quartz. D'autre part nous traitons et analysons séparément la fraction de neige se trouvant près des parois des récipients.

LES CUVES CYLINDRIQUES EN PLEXIGLAS (QML-66 et PLA-67-II).

Tous les échantillons ramenés dans les cuves en plexiglas sont dans un parfait état de conservation. Nous introduisons le névé dans les ballons de quartz par petites pelletées successives. Toutefois nous traitons séparément d'une part le coeur de l'échantillon et d'autre part une pellicule de neige, de 2cm d'épaisseur environ, en contact avec les parois.

LES TUBES EN PLEXIGLAS (ASS-68 et PLA-68).

Les échantillons contenus dans les tubes sont en parfait état. Cependant quelques uns de ces récipients présentent des fêlures et l'un même (ASS-68-I-O2) a sa base trouée.

Les échantillons sont traités de la manière suivante : nous laissons se réchauffer pendant quelques minutes le tube de plexiglas. La dilatation qui en résulte fait s'écarter les parois de la carotte de neige et cela sans qu'il y ait trace de fusion sur celle-ci. Nous faisons tomber la carotte ainsi libérée dans une cuve en plexiglas propre. Ensuite nous transvasons la neige dans les ballons au moyen de la petite pelle en plexiglas.

LES SACS EN POLYETHYLENE (PLA-68-II).

Destinés à un autre programme de recherche, les échantillons contenus dans les sacs de polyéthylène font cependant l'objet d'une analyse des éléments qui nous intéressent. Ces sacs, d'un volume de 200 litres environ et contenant approximativement 60kg de neige, sont vidés dans une cuve de polyéthylène soigneusement lavée. Après fusion de névé et homogénéisation de la solution, soit 24 heures plus tard, nous prélevons environ 2 litres d'eau que nous transférons dans les ballons de quartz.

ECHANTILLON FONDU (BYR-66).

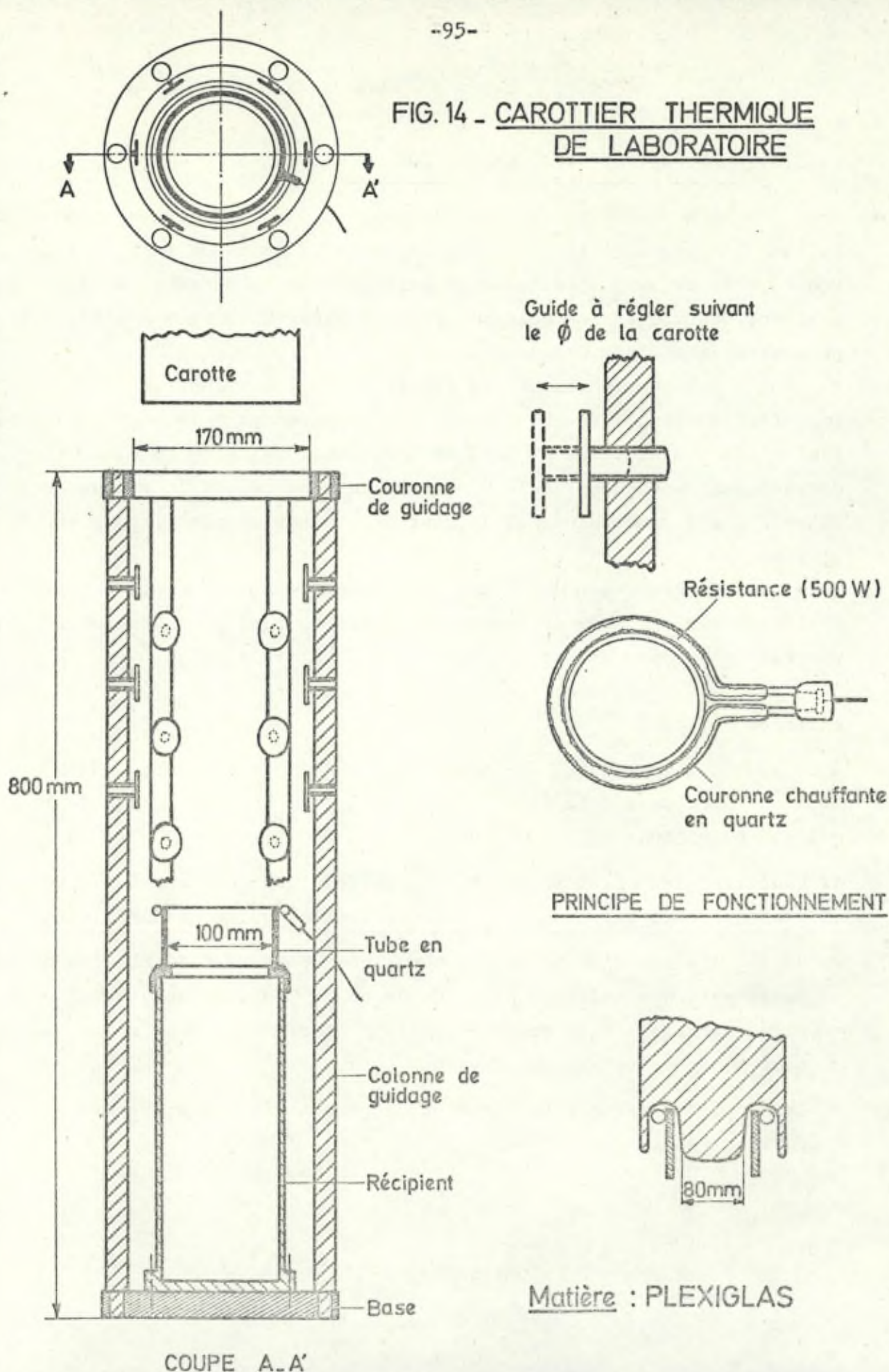
Cet échantillon nous est parvenu sous forme liquide (environ 10 litres) dans un flacon de polyéthylène.

Des aliquotes de l'échantillon sont transférées directement du container d'origine dans les ballons de quartz. Ce transfert se fait soit par l'intermédiaire d'un siphon en polyéthylène soit en versant simplement la solution dans les ballons.

LES CAROTTES DE NEW-BYRD STATION (BYR-67).

Expédiés dans un emballage de fortune (feuilles de plastique) ces échantillons présentent à leur surface des marques évidentes de contamination. Les carottes ont un diamètre de 16cm et mesurent entre 25 et 40cm. Afin d'éliminer la couche contaminée, nous procédons à un nouveau carottage dans les échantillons, qui réduit le diamètre de moitié. Cette opération se fait au moyen de l'appareil décrit dans la fig. 14. Le principe est le suivant : un tube de plexiglas est surmonté d'une résistance chauffante circulaire enrobée de quartz. La carotte est posée sur la couronne chauffante. Celle-ci provoque la fusion de la glace uniquement là où se fait le contact. La résistance pénètre dans l'échantillon à raison de 1cm à la minute environ. La partie centrale descend dans le tube de plexiglas, tandis que la partie externe contaminée reste à l'extérieur du tube. L'eau de fusion passe de part et d'autre de la résistance et une partie s'accumule au fond du tube (eau analysée séparément). On arrête le chauffage avant que la carotte centrale ne baigne dans le liquide. On sépare le cœur propre de l'échantillon, de la partie contaminée à laquelle il est encore soudé. Puis on introduit la partie centrale de la carotte dans les ballons de quartz pour évaporation.

FIG. 14 - CAROTTIER THERMIQUE
DE LABORATOIRE



II.3.2. MODE DE CONCENTRATION DES ECHANTILLONS.

Les concentrations, par évaporation des échantillons dans les ballons de quartz (2 litres), sont faites sous hotte de plexiglas. On ajoute 2 ml de HNO_3 distillé à la neige, dès son introduction dans les ballons, dans le but de solubiliser plus aisément d'éventuelles particules présentes dans l'eau de fusion.

Lorsque le volume est réduit à 50 ml environ, le liquide est transféré quantitativement dans un ballon plus petit (500 ml). On ajoute 5 ml d' HCl 6 M distillé et 5 ml de HNO_3 distillé, afin de dissoudre complètement toute particule présente. Puis on réduit le volume jusqu'à obtenir 2 à 3 gouttes, ce qui permet d'éliminer la plus grande partie de l'acide.

De grandes précautions sont prises, spécialement vers la fin de l'évaporation, pour éviter les surchauffes locales du ballon : ce qui pourrait provoquer des pertes de sels par volatilisation.

Les résidus au fond du ballon sont repris par 10g d'eau déminéralisée.

Les solutions finales d'environ 10ml sont réparties de la manière suivante :

1. Nous transférons et pesons 4 à 5g de solution dans des tubes en plexiglas qui sont destinés à la radioactivation du Mn et du Ni (HANAPPE).
2. Nous prélevons 2 ml de solution que nous portons à 10 ml dans un bal jaugé avec une solution mixte de Sr et de HNO_3 . La solution finale a diluée contient 0,1% de Sr et 3% vol/vol de HNO_3 . Dans cette solution sont mesurés les Na, Mg, K et Ca.
3. La dernière fraction de la solution concentrée est dosée telle quelle pour le Fe.

CHAPITRE 4.

CONTROLE DES FACTEURS POUVANT AFFECTER LES DOSAGES.

Un soin particulier est porté à l'étude des erreurs qui peuvent éventuellement s'introduire au cours de chacun des stades de la préparation ou de la mesure des échantillons.

II.4.1. PERTES DE SELS AU COURS DE L'EVAPORATION.

L'évaporation se fait à partir d'une solution diluée sans sel support. Dès lors des pertes sont à craindre soit par projection, soit par entraînement à la vapeur, soit surtout par volatilisation des sels en fin de concentration. Un exemple nous est donné par R. CHESSELET (communication privée) : la fraction distillée de l'eau de mer contient quelques dixièmes de ppm de Na, alors qu'au départ cette eau contient environ 10.000 ppm de cet élément. La perte dans ce cas est négligeable; cependant il faut nous assurer qu'elle l'est également pour nos solutions diluées et pour tous les éléments.

Na, Mg, K, Ca et Mn.

Différents tests montrent que les pertes pour les éléments tels que Na, Mg, K, Ca et Mn sont négligeables.

Pour la Base Roi Baudouin, nous avons dosé un échantillon après évaporation complète et reprise du résidu par 10 ml d'eau. Nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux mesurés directement sur l'eau de fusion d'un fragment du même bloc de névé. Compte tenu de l'hétérogénéité de la neige nous pouvons conclure que les résultats sont en bon accord.

Pour Plateau Station, nous avons prélevé et mesuré des aliquots à différentes étapes de l'évaporation d'un échantillon (PLA-67-II-2). Une opération analogue a été effectuée sur un échantillon de New Byrd Station (BYR-66). Dans ces deux cas, dans les limites des erreurs expérimentales, les résultats sont également en bon accord.

Le tableau 10 reprend l'ensemble de ces résultats.

FER.

A cause de la faible teneur en fer dans les échantillons (quelques ppb) et du manque relatif de sensibilité de l'absorption atomique pour cet élément, il est toujours nécessaire de pousser la concentration à son terme ultime pour pouvoir mesurer le fer. Il n'est donc pas possible de vérifier les pertes de la manière décrite dans le paragraphe précédent.

Nous avons donc décidé d'ajouter un traceur radioactif à la neige contenue dans les ballons, pour étudier les pertes éventuelles. Ce traceur, le Fe-59, a été dilué de telle sorte que la concentration de son sel sur le fer soit négligeable par rapport au fer contenu dans nos solutions. Le Fe-59 est un émetteur γ de 1,1 et 1,3 MeV; il émet également un rayonnement β de 0,46 MeV; sa période est de 45 jours. Il est aisé de mesurer l'activité γ totale par spectrométrie sur un cristal de Na I de 3 x 3".

Au terme de l'évaporation, nous avons chaque fois (6 essais) récupéré de 92 à 100% du traceur. Nous pouvons donc affirmer que les pertes sont négligeables dans le cas du fer.

TABEAU 10 : COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS SUR DES ALIQUOTES D'UN MEME ECHANTILLON A DIFFERENTS STADES DE LA CONCENTRATION.

Echantillon	Facteur de réduction du volume.	Concentration en ppb.				
		Na	Mg	K	Ca	Mn
BRB-64-I-21	1	249 $\pm$ 12	29 $\pm$ 3	31 $\pm$ 4	25 $\pm$ 3	
BRB-64-I-17 *	207	222 $\pm$ 10	28 $\pm$ 1	43 $\pm$ 3	28 $\pm$ 3	
PLA-67-II-2	21	28 $\pm$ 2	4,3 $\pm$ 0,8	8 $\pm$ 3		
	100					0,21 $\pm$ 0,03
	342	32 $\pm$ 3	5,9 $\pm$ 0,6	13 $\pm$ 1		0,24 $\pm$ 0,02
BYR-66	28	22 $\pm$ 2	2,7 $\pm$ 0,5	1,4 $\pm$ 0,5	1,5 $\pm$ 0,5	
	142	23 $\pm$ 2	2,5 $\pm$ 0,4	1,0 $\pm$ 0,4	2,1 $\pm$ 0,4	

* Pour BRB : les résultats ont été obtenus à partir de fragments différents d'un même bloc de névé. Il faut tenir compte de l'hétérogénéité possible du névé.

NICKEL.

Comme pour le fer, nous avons utilisé un traceur radioactif pour étudier les pertes en nickel pendant la concentration de l'échantillon. Ce traceur, le Ni-63, émet un rayonnement β pur de 67keV; sa période est de 82 ans.

Une première tentative de mesure de l'activité β résiduelle, après concentration, a été faite avec un compteur proportionnel Baird Atomic (bruit de fond 0,5 coup par minute). En raison de la faible énergie du rayonnement β , nous avons équipé le détecteur d'une fenêtre ultramine en papier "mylar" pesant $80 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Malheureusement il nous a été impossible, à partir de nos solutions résiduelles, d'obtenir des sources présentant la même géométrie. Dès lors, à cause de la faible énergie du β émis, des problèmes d'auto-absorption ont ôté toute signification aux mesures.

Cependant le Professeur LEONIS a eu l'amabilité de mettre un compteur à liquide scintillant (BBOT) à notre disposition. Après une certaine mise au point, et grâce à une collaboration efficace avec Mme S. DEUTSCH, il nous a été possible d'estimer que l'activité du Ni-63 récupérée était supérieure à 85%. Une meilleure information n'a pu être obtenue, car l'acidité (de l'ordre de 0,5 M HNO_3) de nos solutions a suffi à altérer le liquide scintillant et a réduit de cette façon le rendement du compteur.

Néanmoins pour le nickel comme pour les autres éléments, les pertes sont négligeables et sont, dans tous les cas, comprises dans les limites des erreurs expérimentales.

II.4.2. MISE EN SOLUTION DES PARTICULES CONTENUES DANS LA NEIGE.

Une partie des sels contenus dans les échantillons de neige pourrait être sous forme de particules insolubles (BROCAS et PICCIOTTO 1967). Ces particules peuvent être des oxydes ou des silicates, ces derniers particulièrement difficiles à solubiliser.

MUROZUMI et al. (1969) mesurent les teneurs en K et Ca, qu'ils supposent trouver sous forme de silicates dans leurs échantillons de neige. Ils ne remarquent aucune différence dans les résultats obtenus, seize mois après avoir fait fondre la neige, et cela qu'ils aient ou non ajouté de l'acide lors de la fusion. Ces auteurs estiment que la solubilisation de particules silicatées peu nombreuses doit être réalisée dans leurs échantillons et que de toute façon elle doit être rapide et aisée en milieu acide concentré et à chaud.

Nous partageons cette dernière opinion. C'est pourquoi l'évaporation se fait en présence de 2ml d'acide nitrique. Pour la même raison nous introduisons en fin de concentration 5 ml de HCl 6 M et 5 ml de HNO_3 concentré. Le volume est réduit à quelques gouttes avant de reprendre le résidu par 10 ml d'eau. Cette méthode semble suffire pour dissoudre les insolubles éventuellement présents.

A l'appui de cette affirmation nous avons fait l'expérience suivante. Nous avons mesuré le fer, dont nous pouvons raisonnablement supposer qu'une fraction est sous forme silicatée, dans l'échantillon BRB-64-I-20 suivant la méthode habituelle; la teneur est $3,1 \pm 0,3$ ppb. Après une homogénéisation de la même solution, nous en avons repris une aliquote sur laquelle nous avons fait une attaque à l'acide fluorhydrique et nous avons trouvé cette fois une concentration en fer de $3,5 \pm 0,5$ ppb. On constate que les valeurs obtenues ne donnent pas de différence significative.

D'autre part les résultats concordants obtenus à différents stades de l'évaporation pour les Na, Mg, K, Ca et Mn de certains échantillons, offrent un argument de plus en faveur d'une mise en solution facile des particules présentes dans la neige.

II.4.3. CONTAMINATIONS.

Au cours d'analyses, mettant en jeu des concentrations de l'ordre du ppb, des contaminations sont à craindre. Elles constituent en fait l'une des principales limites aux déterminations. De très sévères

précautions sont prises à tous les stades des manipulations afin de réduire autant que possible ces contaminations. Une estimation de cette source d'erreurs est faite grâce à une série de tests à blanc.

PROPRETE DU LABORATOIRE.

Les échantillons sont traités dans un laboratoire extrêmement propre dont l'aménagement fait largement appel à des matières non minérales telles que le bois et les plastiques. Ce laboratoire, pourvu d'un sas, est maintenu en surpression par un apport constant d'air filtré. Les manipulateurs sont revêtus, de la tête aux pieds, d'une combinaison en tissu synthétique électrostatiquement neutre. De plus la neige est manipulée à l'abri de hottes en plexiglas, matériau extrêmement pauvre en sels minéraux, avec des outils de même matière.

Un échantillonnage d'air a permis d'évaluer le niveau des poussières du laboratoire à environ 1 particule par litre d'air filtré (diamètre $> 5\mu$), niveau très bas mais cependant 250 fois plus élevé qu'à Plateau Station (HAMILTON, communication personnelle).

CHOIX DES MATERIAUX.

Il est de notre intérêt d'utiliser des matériaux de haute pureté au cours du traitement de nos échantillons. HANAPPE (1970) s'est livré à une étude comparative de différentes matières. L'irradiation d'une série de récipients (quartz, téflon, polyéthylène, polypropylène, plexiglas et polycarbonate) permet d'affirmer que les matériaux qui nous conviennent le mieux sont le quartz et le plexiglas. C'est pourquoi toutes les concentrations se font dans des ballons de quartz (2 litres) et que dans la mesure du possible, les échantillons sont conservés dans des récipients de plexiglas.

Nous espérons obtenir un meilleur résultat en utilisant du matériel fait à partir de quartz synthétique (Tétrasil : dérivé d'halogénure de silicium), contenant moins d'impuretés que le quartz naturel.

Malheureusement l'usinage de cette matière lui fait perdre sa pureté d'origine. Nous avons dû renoncer à son utilisation.

REACTIFS.

Tous les réactifs utilisés font l'objet d'une purification poussée. L'eau, déjà purifiée par les services compétents de l'Université, est soigneusement déminéralisée sur une résine cationique Dowex 50 (le peu d'anions encore présents ne sont pas gênants) dans un appareil entièrement construit en plexiglas.

Les acides utilisés, HCl et HNO_3 , sont distillés dans un appareil de quartz et sont conservés dans des flacons de polyéthylène.

Les solutions de strontium sont préparées à partir d'un sel spectrographiquement pur : CO_3Sr .

Pour chacun des réactifs, la contamination est complètement négligeable.

EVAPORATION.

La contamination introduite en cours d'évaporation est due aux échanges entre les parois des ballons de quartz et l'eau en ébullition, ainsi qu'aux apports éventuels de poussières extérieures pendant le chargement des ballons.

Pour estimer cette contamination, nous avons effectué une série de six essais à blanc, tout à fait similaires à ce que nous faisons sur un échantillon véritable. Nous avons rempli chacun des ballons de quartz de 2 litres d'eau déminéralisée additionnée de 2 ml de HNO_3 distillé. Nous avons évaporé le liquide jusqu'au volume de 100 ml environ. Nous avons transvasé ce résidu quantitativement dans un ballon de 500 ml et avons continué l'évaporation jusqu'à 10 ml environ. Cette dernière solution a été mesurée par absorption atomique pour Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe et Ni.

Une première constatation intéressante est que des ballons différents ont un niveau de contamination semblable. D'autre part, les

valeurs obtenues sont comprises dans des limites assez étroites : l'écart maximum entre les extrêmes ne dépasse pas un facteur trois. Les six essais à blanc permettent d'évaluer que l'apport moyen pour chacun des éléments est, exprimé en μg :

Na : 2,21; Mg : 0,62; K : 0,85; Ca : 0,36; Mn : $<0,3$; Fe : $<0,5$; et Ni : $<0,5$.

Cependant ces valeurs sont des limites supérieures. En effet, il faudrait en soustraire les quantités de sels éventuellement apportés par l'eau déminéralisée. Cette dernière contribution doit néanmoins être peu importante, voire négligeable, car les teneurs en chacun des éléments dans cette eau sont inférieures aux limites de détection de l'absorption atomique.

ACTION DES ACIDES SUR LE FOND DES BALLONS.

Vers la fin de l'évaporation, seuls les acides nitrique et chlorhydrique restent en présence dans les ballons. Ce mélange porté à chaud exerce une violente attaque sur le quartz. Ceci libère une certaine quantité d'impuretés qui peut facilement être mesurée.

Cette contribution est estimée en faisant agir un mélange de 5 ml de HCl 6 M et 5 ml de HNO_3 concentré sur le fond des ballons. L'action se fait à chaud et jusqu'à réduction du volume à une goutte. Le résidu est repris par 10 ml d'eau. Un ensemble de vingt essais montre que l'apport est comparable pour chacun des ballons et que les valeurs sont faiblement dispersées. Les quantités libérées sont en μg :
Na : 0,33; Mg : 0,32; K : 0,32; Ca : 0,21; Mn : $<0,3$; Fe : $<0,5$; et Ni : $<0,5$.

CAS PARTICULIER DES Mn, Fe et Ni.

La contamination en Mn, Fe et Ni est inférieure aux limites de détection de l'absorption atomique lorsque l'on mesure séparément la contribution pour chaque étape du processus d'évaporation. Le Mn et le Ni étant le plus souvent mesurés par activation neutronique, nous avons

laissé à F. HANAPPE le soin d'établir une valeur plus précise des contributions accidentelles.

Par contre pour le fer, nous avons effectué une manipulation complète (évaporation de 2 litres d'eau, attaque par les acides et reprise du résidu par 3 ml d'eau) pour tenter d'estimer l'éventuelle contamination pour cet élément. L'apport trouvé est de 0,3 μ g, pour l'ensemble du processus.

DILUTION DE LA SOLUTION FINALE CONCENTREE.

Après concentration de l'échantillon, le résidu subit une dilution. Le but principal de cette opération est d'ajouter à la solution une certaine quantité de Sr, dont le rôle est de supprimer les interférences au cours de la spectrophotométrie d'absorption atomique du Mg et du Ca. En plus de ces deux éléments on mesure dans cette solution le Na et le K.

Pour effectuer cette dilution, on transfère à la pipette 2 ml de la solution dans un ballon jaugé de 10 ml. On ajoute 2 ml d'une solution mixte de Sr 0,5% - HNO_3 15% v/v. et on met au trait avec de l'eau déminéralisée. Cette opération a été simulée cinq fois et l'apport moyen est, exprimé en μ g :

Na : 0,57; Mg : $<0,03$; K : 0,26 et Ca : 0,22.

ESSAI A BLANC TYPE.

Compte tenu de tous les types de contamination cités dans les paragraphes précédents, il est possible d'avancer des chiffres pour la contribution moyenne, apportée pour chaque élément, au cours du traitement de l'échantillon. Le tableau 11 donne un aperçu de ces contaminations pour un échantillon de 2kg.

TABLEAU 11 : CONTAMINATION APPORTEE AU COURS DU TRAITEMENT D'UN
ECHANTILLON DE 2 Kg.

Elément	Réduction du volume	Contamination en 10^{-9} g/g					Concentration du blanc 10^{-9} g/g
		Réactifs	Dilution	Evaporation	Attaque finale	Somme	
Na	40	5	57	44	7	108	3
Mg	40	3	3	12	6	18	0,5
K	40	5	26	17	6	49	1,2
Ca	40	10	22	7	4	33	0,8
Fe	200	50	-	<50	<50	30	0,2

CHAPITRE 5

PRESENTATION DES RESULTATS

Dans ce chapitre sont présentés tous les résultats obtenus dans le cadre de ce travail. Les tableaux 12 à 16 reprennent sur une première ligne, pour chaque échantillon, les valeurs brutes trouvées. Simultanément sur une deuxième ligne figurent les concentrations nettes corrigées pour la contamination, seul facteur affectant significativement nos valeurs.

La reproductibilité des mesures (paragraphe II.2.6.), dont sont affectés les résultats bruts, est de l'ordre de 5% dans la plupart des cas. Toutefois pour certains éléments dont la concentration est particulièrement faible, cette reproductibilité est moins bonne.

La précision des résultats nets dépend, outre de la reproductibilité des mesures, de diverses erreurs possibles lors du traitement des échantillons (pesées, manipulations, ...) ainsi que de la dispersion des blancs. Il est difficile de chiffrer avec exactitude tous ces facteurs, de sorte que nous ne pouvons donner pour les concentrations finales qu'une estimation raisonnable de la précision. Cette précision est en général de 10 à 20%, mais peut atteindre 50% de la valeur brute dans certains cas défavorables.

TABLEAU 12 : ANALYSE DE NEVE

BASE ROI BAUDOUIN (70°S, 24°E) - Blocs de névé.								
Echantillon	Concentration en 10^{-9} g/g							Résultats suspects
	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni	
BRB 64.I.16 2,19 kg					0,15 $\pm$ 0,01 0,15 $\pm$ 0,02	12 $\pm$ 1 11 $\pm$ 1	0,42 $\pm$ 0,04 0,42 $\pm$ 0,04	
BRB 64.I.17 2,01 kg	229 $\pm$ 10 222 $\pm$ 10	28 $\pm$ 1 28 $\pm$ 1	46 $\pm$ 2 43 $\pm$ 3	31 $\pm$ 3 28 $\pm$ 3		15 $\pm$ 2 15 $\pm$ 2	0,80 $\pm$ 0,08 0,80 $\pm$ 0,08	
BRB 64.I.19 5,65 kg	251 $\pm$ 10 234 $\pm$ 10	31 $\pm$ 1 30 $\pm$ 2	32 $\pm$ 2 30 $\pm$ 2	21 $\pm$ 2 20 $\pm$ 2	0,055 $\pm$ 0,006 0,055 $\pm$ 0,010	3,0 $\pm$ 0,1 3,0 $\pm$ 0,2	0,26 $\pm$ 0,03 0,26 $\pm$ 0,03	
BRB 64.I.20 2,38 kg	269 $\pm$ 10 261 $\pm$ 10	29 $\pm$ 1 29 $\pm$ 2	18 $\pm$ 1 14 $\pm$ 2	9,4 $\pm$ 0,9 6,8 $\pm$ 0,9	0,12 $\pm$ 0,01 0,12 $\pm$ 0,01	3,2 $\pm$ 0,1 3,1 $\pm$ 0,2	0,13 $\pm$ 0,04 (*)	
BRB 64.I.21 0,02 kg	250 $\pm$ 12 249 $\pm$ 12	30 $\pm$ 3 29 $\pm$ 3	31 $\pm$ 3 31 $\pm$ 4	25 $\pm$ 3 25 $\pm$ 4				+
BRB 64.I.22 3,93 kg	63 $\pm$ 3 58 $\pm$ 3	7,6 $\pm$ 0,7 7,4 $\pm$ 0,7	7,6 $\pm$ 0,7 5,0 $\pm$ 1,0	2,4 $\pm$ 0,1 2,3 $\pm$ 0,2	< 0,05 < 0,05	2,2 $\pm$ 0,1 2,1 $\pm$ 0,1	< 0,2 < 0,2	
BRB 64.I.23 2,29 kg	64 $\pm$ 3 62 $\pm$ 3	6,8 $\pm$ 0,3 6,3 $\pm$ 0,4	26 $\pm$ 1 25 $\pm$ 1	22 $\pm$ 1 21 $\pm$ 1		4,6 $\pm$ 0,2 4,5 $\pm$ 0,2		
BRB 64.I.24 4,54 kg	267 $\pm$ 10 262 $\pm$ 10	29 $\pm$ 1 29 $\pm$ 2	16 $\pm$ 1 14 $\pm$ 2	22 $\pm$ 1 20 $\pm$ 2	0,10 $\pm$ 0,01 0,10 $\pm$ 0,01	11 $\pm$ 1 11 $\pm$ 1	< 0,15 < 0,15	
BRB 64.I.25 3,42 kg	264 $\pm$ 10 259 $\pm$ 10	30 $\pm$ 1 30 $\pm$ 2	22 $\pm$ 1 19 $\pm$ 2	25 $\pm$ 1 23 $\pm$ 2	0,18 $\pm$ 0,02 0,18 $\pm$ 0,02	20 $\pm$ 1 20 $\pm$ 1		

N.B. (*) Le nickel de l'échantillon BRB 64-I-20 a été obtenu par Mme S. DEUTSCH par la méthode de dilution isotopique.

TABLEAU 13 : ANALYSE DE NEVE

AMUNDSEN-SCOTT STATION (90°S) - Carottes de névé.						
Echantillon	Concentration en 10^{-9} g/g					Résultats suspects.
	Na	Mg	K	Ca	Fe	
ASS 68.I.02 1,64 kg	23 ± 1 20 ± 2	2,8 ± 0,1 2,2 ± 0,4	9,6 ± 0,5 8,1 ± 0,8	12 ± 1 12 ± 3	1,9 ± 0,1 1,7 ± 0,2	+
ASS 68.I.04 1,72 kg	21 ± 1 18 ± 2	2,6 ± 0,1 2,0 ± 0,4	7,5 ± 0,3 5,7 ± 1,0	6,4 ± 0,3 5,2 ± 0,5	2,9 ± 0,1 2,7 ± 0,3	
ASS 68.I.05 1,76 kg	16 ± 1 12 ± 1	2,7 ± 0,1 2,2 ± 0,3	2,9 ± 0,1 2,4 ± 0,3	3,3 ± 0,2 2,3 ± 0,7	1,1 ± 0,1 1,0 ± 0,2	
ASS 68.I.07 1,68 kg	17 ± 1 14 ± 1	3,0 ± 0,1 2,4 ± 0,2	4,6 ± 0,2 3,8 ± 0,4	5,1 ± 0,5 4,0 ± 1,5	12 ± 1 12 ± 1	
ASS 68.I.09 1,61 kg	11 ± 1 9,2 ± 1,0	1,4 ± 0,1 0,8 ± 0,2	1,8 ± 0,2 1,2 ± 0,5	3,6 ± 0,2 3,1 ± 0,3	1,5 ± 0,1 1,3 ± 0,1	
ASS 68.I.12 1,67 kg	11 ± 1 7,9 ± 0,8	1,9 ± 0,2 1,4 ± 0,3	14 ± 1 13 ± 1	1,9 ± 0,2 1,7 ± 0,6	6,6 ± 0,3 6,4 ± 0,3	
ASS 68.I.14 1,65 kg	10 ± 1 6,6 ± 0,7	8,5 ± 0,3 7,9 ± 0,8	6,2 ± 0,3 4,7 ± 0,8	4,0 ± 0,4 3,7 ± 0,9	1,6 ± 0,1 1,4 ± 0,2	

TABLEAU 14 :

ANALYSE DE NEVE

PLATEAU STATION (79°S, 40°E) - PLA 67 - Blocs de névé PLA 68-I - Carottes de névé PLA 68-II - Névé pelleté.						
Echantillon	Concentration en 10^{-9} g/g				Fe	Résultats suspects
	Na	Mg	K	Ca		
PLA 67.II.01	20 ± 1	3,8 ± 0,4	5,7 ± 0,3	2,2 ± 0,2	7,4 ± 0,3	
4,71 kg	15 ± 2	2,9 ± 0,6	3,4 ± 0,6	2,1 ± 0,4	7,3 ± 0,3	
PLA 67.II.02	37 ± 2	6,8 ± 0,3	15 ± 1	29 ± 3	6,9 ± 0,3	+
4,62 kg	32 ± 4	5,9 ± 0,6	13 ± 2	27 ± 3	6,8 ± 0,3	
PLA 67.III.02	34 ± 1	5,2 ± 0,2	4,4 ± 0,2	19 ± 2	7,8 ± 0,4	+
21,03 kg	32 ± 1	4,8 ± 0,2	3,4 ± 0,3	18 ± 2	7,8 ± 0,4	
PLA 68.I.01	20 ± 1	3,0 ± 0,1	3,7 ± 0,2	3,3 ± 0,2	3,6 ± 0,2	
1,88 kg	18 ± 1	2,6 ± 0,3	2,5 ± 0,5	2,5 ± 0,3	3,5 ± 0,3	
PLA 68.I.03	29 ± 1	3,8 ± 0,2	5,1 ± 0,3	3,4 ± 0,2	2,3 ± 0,1	
1,88 kg	26 ± 1	3,3 ± 0,3	3,8 ± 0,4	2,5 ± 0,5	2,1 ± 0,2	
PLA 68.I.05	27 ± 1	3,7 ± 0,2	5,0 ± 0,2	5,7 ± 0,3	2,2 ± 0,1	
1,98 kg	26 ± 1	3,2 ± 0,3	3,7 ± 0,7	4,8 ± 0,7	2,0 ± 0,2	
PLA 68.I.06	24 ± 1	3,5 ± 0,2	3,6 ± 0,2	5,2 ± 0,2	2,6 ± 0,1	
1,84 kg	21 ± 1	3,0 ± 0,3	2,0 ± 0,4	4,1 ± 0,6	2,4 ± 0,2	
PLA 68.I.15	27 ± 1	3,5 ± 0,2	10,2 ± 0,5	6,0 ± 0,3	3,5 ± 0,2	
1,68 kg	23 ± 1	3,0 ± 0,6	8,5 ± 0,4	5,2 ± 0,8	3,3 ± 0,3	
PLA 68.I.17	26 ± 1	8,9 ± 0,4	4,0 ± 0,2	3,4 ± 0,2	2,9 ± 0,1	

1,81 kg	23 ± 1	6,8 ± 0,7	4,0 ± 0,6	5,4 ± 0,8	2,6 ± 0,3	
PLA 68.I.19	22 ± 1	3,2 ± 0,2	3,7 ± 0,2	3,7 ± 0,2	5,8 ± 0,3	
1,76 kg	18 ± 1	2,6 ± 0,3	2,1 ± 0,5	2,7 ± 0,4	5,6 ± 0,5	
PLA 68.I.21	30 ± 1	4,4 ± 0,2	10,2 ± 0,5	30 ± 1	1,1 ± 0,1	+
1,48 kg	26 ± 1	3,8 ± 0,4	8,4 ± 0,8	28 ± 1	0,9 ± 0,3	
PLA 68.I.26	21 ± 1	6,9 ± 0,3	5,2 ± 0,2	3,3 ± 0,2	3,0 ± 0,2	
1,72 kg	20 ± 1	6,6 ± 0,3	4,4 ± 0,4	2,9 ± 0,7	2,8 ± 0,3	
PLA 68.I.27	18 ± 1	3,4 ± 0,2	3,2 ± 0,2	19 ± 1	1,8 ± 0,2	
1,99 kg	15 ± 1	2,9 ± 0,3	1,7 ± 0,4	18 ± 1	1,6 ± 0,2	
PLA 68.I.31	29 ± 1	13 ± 1	6,7 ± 0,3	4,6 ± 0,2	3,2 ± 0,2	
1,75 kg	26 ± 1	12 ± 1	5,3 ± 0,5	3,6 ± 0,6	3,0 ± 0,3	
PLA 68.I.36	26 ± 1	6,4 ± 0,3	7,6 ± 0,4	8,1 ± 0,4	2,6 ± 0,2	
1,59 kg	22 ± 1	5,8 ± 0,6	6,0 ± 0,5	7,0 ± 0,7	2,4 ± 0,2	
PLA 68.II.05	28 ± 1	3,0 ± 0,2	8,6 ± 0,4	7,4 ± 0,4	3,6 ± 0,2	+
60,7 kg	25 ± 1	2,5 ± 0,5	7,2 ± 0,4	6,4 ± 0,6	3,5 ± 0,3	
PLA 68.II.061	24 ± 1	5,8 ± 0,3	2,2 ± 0,2	4,8 ± 0,3	2,1 ± 0,2	+
63,0 kg	21 ± 1	5,4 ± 0,5	0,9 ± 0,3	3,9 ± 0,8	2,0 ± 0,2	
PLA 68.II.062	23 ± 1	4,1 ± 0,2	2,0 ± 0,2	5,8 ± 0,3	3,5 ± 0,2	+
63,0 kg	20 ± 1	3,7 ± 0,4	0,7 ± 0,3	4,9 ± 0,5	3,4 ± 0,3	
PLA 68.II.07	23 ± 1	3,7 ± 0,2	3,6 ± 0,2	4,3 ± 0,2	1,8 ± 0,2	+
63,4 kg	20 ± 1	3,1 ± 0,4	2,0 ± 0,4	3,3 ± 0,6	1,6 ± 0,2	
PLA 68.II.08	22 ± 1	3,8 ± 0,2	5,1 ± 0,2	3,4 ± 0,2	1,9 ± 0,2	+
64,5 kg	21 ± 1	3,2 ± 0,3	3,6 ± 0,6	2,4 ± 0,5	1,7 ± 0,2	
PLA 68.II.09	22 ± 1	3,3 ± 0,2	2,9 ± 0,2	3,9 ± 0,2	3,4 ± 0,2	+
67,5 kg	19 ± 1	2,8 ± 0,3	1,5 ± 0,7	2,9 ± 0,6	3,3 ± 0,3	

NB. Les échantillons PLA 68.II.061 et PLA 68.II.062 sont 2 aliquotes d'un même échantillon fondu (PLA 68.II.06), prélevées à 10 jours d'intervalle.

TABLEAU 15 : ANALYSE DE NEVE.

NEW BYRD STATION (80°S, 119°0) BYR-66-A - Névé fond BYR-67 - Carottes de névé.						
Echantillon	Concentration en 10^{-9} g/g					Résultats suspects
	Na	Mg	K	Ca	Fe	
BYR 66.A.61	23 ± 1	3,2 ± 0,1	1,9 ± 0,2	1,4 ± 0,3		+
0,44 kg	21 ± 2	2,7 ± 0,4	1,1 ± 0,4	1,0 ± 0,3		
BYR 66.A.62	25 ± 1	7,9 ± 0,2 (*)	1,8 ± 0,2	2,1 ± 0,3		+
1,16 kg	23 ± 2	7,3 ± 0,7	0,9 ± 0,4	1,7 ± 0,4		
BYR 66.A.63	24 ± 1	3,0 ± 0,1	1,7 ± 0,2	2,4 ± 0,3		+
1,47 kg	23 ± 2	2,5 ± 0,4	1,0 ± 0,4	2,1 ± 0,4		
BYR 67.15	27 ± 2	4,3 ± 0,2	4,3 ± 0,2	4,4 ± 0,2	1,9 ± 0,2	
1,74 kg (**)	26 ± 2	4,2 ± 0,4	4,0 ± 0,3	4,2 ± 0,4	1,8 ± 0,2	
BYR 67.20	33 ± 1	2,6 ± 0,1	13 ± 1	4,2 ± 0,2	6,2 ± 0,3	.
2,18 kg	31 ± 2	2,2 ± 0,2	12 ± 1	3,5 ± 0,4	6,1 ± 0,6	
BYR 67.25	19 ± 1	2,4 ± 0,1	3,7 ± 0,2	3,7 ± 0,2	2,7 ± 0,1	
1,52 kg	15 ± 1	1,8 ± 0,4	2,2 ± 0,3	2,6 ± 0,3	2,5 ± 0,3	

N.B. Les échantillons BYR 66-A-61, BYR 66-A-62 et BYR 66-A-63 sont trois aliquotes d'un même échantillon fondu BYR 66-A-6.

(*) Probablement contaminé pendant l'absorption atomique.

(**) En collaboration avec J.C. POMMERENKE.

TABLEAU 16 : ANALYSE DE NEVE

SOUTH POLE - QUEEN MAUD LAND TRAVERSE II - Carottes de névé.						
Echantillon	Concentration en 10^{-9} g/g					Résultats suspects.
	Na	Mg	K	Ca	Fe	
QML 66.PI.01	23 ± 1	6,5 ± 0,3	3,5 ± 0,1	13 ± 1	6,2 ± 0,3	+
2,49 kg	21 ± 1	6,1 ± 0,6	2,6 ± 0,5	13 ± 1	6,1 ± 0,6	
QML 66.PI.02	22 ± 1	6,6 ± 0,3	3,2 ± 0,1	10 ± 1	7,3 ± 0,3	
2,42 kg	20 ± 1	6,3 ± 0,6	2,3 ± 0,4	9,4 ± 0,9	7,2 ± 0,7	
QML 66.PI.03	30 ± 1	6,9 ± 0,3	6,3 ± 0,3	18 ± 1	6,3 ± 0,3	+
1,37 kg	27 ± 1	6,2 ± 0,6	4,7 ± 0,6	17 ± 1	6,0 ± 0,6	
QML 66.10.01	18 ± 1	3,8 ± 0,2	7,7 ± 0,4	3,6 ± 0,2	3,5 ± 0,2	
1,93 kg	15 ± 2	3,3 ± 0,3	6,5 ± 0,6	2,8 ± 0,5	3,4 ± 0,3	
QML 66.10.02	17 ± 1	4,1 ± 0,2	1,9 ± 0,2	3,4 ± 0,2	4,6 ± 0,2	
1,91 kg	14 ± 1	3,6 ± 0,4	0,6 ± 0,5	2,5 ± 0,4	4,5 ± 0,4	
QML 66.10.03	17 ± 1	3,4 ± 0,2	1,8 ± 0,2	7,5 ± 0,3	2,5 ± 0,1	
2,01 kg	15 ± 2	2,9 ± 0,3	0,7 ± 0,5	6,8 ± 0,7	2,3 ± 0,2	
QML 66.14.01	21 ± 1	6,8 ± 0,3	12 ± 1	18 ± 1	4,2 ± 0,2	
2,10 kg	19 ± 1	6,4 ± 0,6	11 ± 1	17 ± 1	4,1 ± 0,4	
QML 66.14.02	16 ± 1	6,7 ± 0,3	1,6 ± 0,2	19 ± 1	3,8 ± 0,2	
2,04 kg	13 ± 1	6,3 ± 0,6	0,5 ± 0,4	18 ± 1	3,6 ± 0,4	
QML 66.14.03	20 ± 1	4,6 ± 0,2	2,4 ± 0,1	15 ± 1	3,2 ± 0,1	
1,97 kg	18 ± 1	4,1 ± 0,4	1,2 ± 0,5	14 ± 1	3,1 ± 0,3	
QML 66.23.01	10 ± 1	1,9 ± 0,2	3,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,8 ± 0,1	+
2,15 kg	8,5 ± 0,9	1,7 ± 0,4	2,6 ± 0,3	1,6 ± 0,2	1,8 ± 0,2	
QML 66.23.02	19 ± 1	3,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	4,1 ± 0,2	3,2 ± 0,1	
1,97 kg	17 ± 2	3,1 ± 0,3	0,5 ± 0,3	3,3 ± 0,3	3,1 ± 0,3	
QML 66.23.03	25 ± 1	4,4 ± 0,2	2,7 ± 0,2	16 ± 1	14 ± 1	+
2,14 kg	22 ± 1	4,0 ± 0,4	1,6 ± 0,6	15 ± 1	14 ± 1	

Notons que les tableaux 12 à 16 contiennent également les résultats douteux (marqué d'un signe + dans la colonne "résultats suspects") qui ne sont pas pris en considération dans la suite de la discussion. Les raisons qui nous font écarter certaines valeurs sont exposées dans les paragraphes suivants.

II.5.1. BASE ROI BAUDOUIN.

Sans être suspect du point de vue des résultats, l'échantillon BRB 64-I-21 est cependant rejeté à cause de son très faible poids statique. Il provient en effet d'un fragment de 20g, prélevé sur le bloc de névé analysé sous le numéro BRB 64-17 (2,01kg).

II.5.2. PLATEAU STATION.

En dehors des valeurs données dans le tableau 14, nous avons également pu donner une idée de la concentration en Mn et Ni dans les échantillons :

PLA 67-II-1 :	Mn <0,02 ppb	Ni <0,07 ppb
PLA 67-II-2 :	Mn 0,24 ppb	Ni 0,25 ppb
PLA 67-III-2 :	Mn 0,41 ppb	Ni 0,062ppb

L'échantillon PLA 67-III-2, contenu dans deux cuves de polyéthylène, était constitué de blocs de névé. Ces derniers se sont complètement effrités pendant le transport. Il nous a dès lors été impossible de décaper les surfaces contaminées des blocs. De plus, de petits fragments de polyéthylène (provenant des récipients) et de mousse de polyuréthane (provenant du joint assurant l'étanchéité des cuves) ont été introduits dans l'eau de fusion. Une analyse de ces plastiques a révélé que leur contribution en chacun des éléments est négligeable. Par ailleurs l'analyse de névé prélevé tout près des parois n'a pas montré

de valeurs significativement différentes de celles obtenues sur le coeur de l'échantillon. De cette observation il découle que la contamination déposée à la surface des blocs a dû affecter l'ensemble de l'échantillon, ce qui peut être expliqué par l'effritement suivi d'une certaine homogénéisation du névé. En conséquence nous rejetons les résultats acquis pour cet échantillon.

En vue d'une éventuelle mesure de sa teneur en chlore (par activation neutronique), l'échantillon PLA 68-I-21 a subi un traitement particulier. Afin d'éviter toute contamination par le chlore présent dans l'air, nous avons traité cet échantillon dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'azote. L'opération, effectuée avec les gants en polyéthylène de la hotte, s'est avérée difficile et peu sûre. Une certaine quantité de matériel a dû être introduite dans la boîte à gants, pour effectuer parallèlement le traitement habituel de l'échantillon et le prélèvement d'une aliquote pour l'analyse du chlore. L'examen des résultats obtenus montre que les concentrations en Na, K et Ca sont particulièrement élevées. En raison du processus inhabituel suivi, nous renonçons à utiliser les valeurs obtenues pour cet échantillon.

La série PLA 68-II n'est pas prise en considération dans la suite de la discussion. En effet nous avons analysé une aliquote de l'eau de fusion de ces échantillons. Nous ne sommes pas sûrs de ne pas avoir perdu une partie des sels, sous forme de particules, soit par sédimentation, soit par adsorption sur les parois de la cuve de fusion. De plus la neige a été prélevée par pelletage au moyen d'une pelle en acier, opération susceptible d'introduire une contamination.

II.5.3. AMUNDSEN-SCOTT STATION.

L'échantillon ASS 68-I-02 était contenu dans un tube en plexi-glas dont la base a été accidentellement trouée pendant le transport. Cet échantillon a de ce fait pu être contaminé par des agents atmosphériques, soit pendant le transport, soit pendant le stockage, soit au cours de n'importe quelle manipulation avant le traitement en laboratoire dé-

poussiéré. Pour cette raison les résultats obtenus sont suspects et sont rejetés.

II.5.4. BYRD STATION.

Les échantillons BYR-66-A ne sont pas retenus pour l'interprétation des résultats, car ils ont été conservés à l'état liquide. De ce fait nous craignons qu'il y ait eu des échanges entre les parois du récipient en polyéthylène et l'eau, ou encore des pertes de sels sous forme de particules soit par sédimentation, soit par adsorption sur les parois.

II.5.5. SOUTH POLE - QUEEN MAUD LAND TRAVERSE II.

Les échantillons de la Queen Maud Land Traverse II étaient contenus dans des cuves en plexiglas. Chacune des cuves a donné lieu à trois analyses distinctes. Les deux premières ont été faites sur le névé puisé dans le coeur de l'échantillon. La troisième fraction analysée provenait de la couche de névé proche des parois. Des résultats élevés pour cette troisième partie de l'échantillon laissent suspecter une contamination par les parois du récipient. C'est le cas pour QML 66-PI-03 et QML 66-23-03 dont les valeurs sont rejetées.

Une erreur de chauffage, à la fin de l'évaporation de l'échantillon QML 66-23-01, a provoqué l'assèchement complet de la solution ainsi qu'une surchauffe locale du ballon. Ceci a probablement causé des pertes de sels par volatilisation. Cette dernière hypothèse a été confirmée en portant à sec dans un ballon très chaud (200 à 300°C) une solution de traceur de Fe 59. Nous ne prenons pas cet échantillon en considération dans la suite de la discussion.

TROISIEME PARTIE

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

CHAPITRE 1

DISCUSSION DES RESULTATS

Il nous a paru plus fructueux de procéder à l'interprétation de l'ensemble des résultats obtenus sur les mêmes échantillons de névé. C'est pourquoi toute la discussion porte à la fois sur les valeurs obtenues par activation neutronique (F. HANAPPE) et par absorption atomique (M. VOSTERS), ainsi que sur celles obtenues par dilution isotopique pour le fer et le nickel de la Base Roi Baudouin (S. DEUTSCH).

Les tableaux 17 à 21 reprennent ces résultats ainsi que les moyennes pondérées pour chaque niveau étudié et chaque station. Il nous paraît également important de donner (tableau 22) la déposition annuelle totale des éléments pour les différentes couches de chacune des stations.

TABLEAU 17

ANALYSE DE NEVE A LA BASE ROI BAUDOUIN (70°S, 24°E)

Echantillon (1)	Niveaux en cm	Années présümées	Poids en kg	Méthodes (2)	Concentration en 10^{-9} g/g						
					Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni
BRB 64.I.16	120-150	1962	2,18	AA					0,15	11	0,42
BRB 64.I.17	120-150	1962	2,01	AA+DI	222	28	43	28		15	0,77 *
BRB 64.I.18	120-150	1962	1,73	AN					0,19		0,42
BRB 64.I.19	120-160	1962	5,65	AA+DI	234	30	30	20	0,055	2,7*	0,28 *
BRB 64.I.20	120-160	1962	2,38	AA+DI	261	29	14	6,8	0,12	3,1	0,13 +
BRB 64.I.22	80-120	1963	3,93	AA	58	7,4	5,0	2,3	<0,05	2,1	<0,2
BRB 64.I.23	80-120	1963	2,29	AA+AN	62	6,3	25	21	0,14	4,5	0,11
BRB 64.I.24	150-190	1962	4,54	AA+AN	262	29	14	20	0,10	11	0,064
BRB 64.I.25	160-200	1962	3,42	AA+AN	259	30	19	23	0,12	20	0,018
Moyenne	95-185	1962	25,5		195	23	21	17	0,10	8,0	0,18

(1) Les 3 premières lettres indiquent le lieu et le premier nombre l'année du prélèvement.

(2) Les méthodes utilisées sont AA: absorption atomique, AN: activation neutronique, DI: dilution isotopique.

NB. Les résultats marqués * sont les moyennes obtenues à partir des valeurs AA et DI

Le résultat marqué + a été obtenu par DI

Echantillon	Niveaux en cm	Années présumées	Poids en kg	Méthodes	Concentration en 10^{-9} g/g						
					Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni
ASS 63.I.16	190-240	1953-1950	1,04	AN	9		<15		0,075		0,050
ASS 68.I.01	240-287	1952-1951	1,83	AN			4,4				0,045
ASS 68.I.03	240-280	1952-1951	1,32	AN			2,0				0,053
ASS 68.I.04	240-284	1952-1951	1,72	AA+AN	18	2,0	5,7	5,2	0,10	2,7	0,043
ASS 68.I.05	240-284	1952-1951	1,76	AA+AN	12	2,2	2,4	2,3	0,040	1,0	0,024
ASS 68.I.07	240-283	1952-1951	1,68	AA+AN	14	2,4	3,8	4,0	0,12	12	0,060
Moyenne	240-287	1952-1951	8,3		15	2,2	3,7	3,8	0,086	5,1	0,044
ASS 68.I.08	286-326	1950-1949	1,32	AN			3,7				0,066
ASS 68.I.09	286-326	1950-1949	1,60	AA+AN	9,2	0,8	1,2	3,1		1,3	0,027
ASS 68.I.10	286-326	1950-1949	1,62	AN			9,3		0,17		0,035
ASS 68.I.12	286-326	1950-1949	1,67	AA+AN	7,9	1,4	13	1,7	0,041	6,4	0,039
ASS 68.I.14	286-326	1950-1949	1,65	AA+AN	6,6	7,9	4,7	3,7	0,037	1,4	0,019
Moyenne	286-326	1950-1949	7,9		7,9	3,4	6,4	2,8	0,082	3,1	0,036
Moyenne générale	240-326	1952-1949	16,2		12	2,8	5,0	3,3	0,084	4,1	0,040

TABLEAU 19

ANALYSE DE NEVE A PLATEAU STATION (79°S, 40°E)

Echantillon	Niveaux en cm	Années présümées	Poids en kg	Méthodes	Concentration en 10^{-9} g/g						
					Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni
PLA 68.I.01	150-200	1949-1943	1,88	AA+AN	18	2,6	2,5	2,5	0,035	3,5	0,015
PLA 68.I.02	150-200	1949-1943	1,91	AN			4,8		0,075		0,012
PLA 68.I.03	150-200	1949-1943	1,88	AA+AN	26	3,3	3,8	2,5	0,032	2,1	0,012
PLA 68.I.04	150-200	1949-1943	1,89	AN			3,0		0,057		0,012
PLA 68.I.05	150-200	1949-1943	1,98	AA+AN	26	3,2	3,7	4,8	0,034	2,0	0,015
PLA 68.I.06	150-200	1949-1943	1,84	AA+AN	21	3,0	2,0	4,1	0,006	2,4	0,013
Moyenne	150-200	1949-1943	11,3		23	3,0	3,3	3,5	0,039	2,5	0,013
PLA 68.I.13	213-263	1941-1936	1,85	AN			2,6		0,10		0,031
PLA 68.I.14	213-263	1941-1936	1,79	AN			3,1		0,043		0,039
PLA 68.I.15	213-257	1941-1937	1,68	AA+AN	23	3,0	8,5	5,2	0,061	3,3	0,029
PLA 68.I.17	213-265	1941-1936	1,88	AA+AN	23	8,4	2,6	2,5	0,068	2,7	0,030
PLA 68.I.18	213-265	1941-1936	1,81	AA+AN	23	6,8	4,0	5,4	0,035	2,6	0,046
PLA 68.I.19	213-267	1941-1936	1,76	AA+AN	18	2,6	2,1	2,7	0,053	5,6	0,026
Moyenne	213-267	1941-1936	10,8		22	5,3	3,7	3,9	0,060	3,6	0,034
PLA 68.I.25	110-154	1954-1948	1,52	AN			5,7		0,37		0,080
PLA 68.I.26	110-157	1954-1948	1,72	AA+AN	20	6,6	4,4	2,9	0,057	2,8	0,038
PLA 68.I.27	110-170	1954-1947	1,99	AA+AN	15	2,9	1,7	18	0,055	1,6	0,022
PLA 68.I.28	110-154	1954-1948	1,53	AN			3,2		0,16		0,068
PLA 68.I.31	110-161	1954-1948	1,75	AA+AN	26	12	5,3	3,6	0,089	3,0	0,049
PLA 68.I.36	110-158	1954-1948	1,59	AA+AN	22	5,8	6,0	7,0	0,064	2,4	0,026
Moyenne	110-170	1954-1947	10,1		21	6,8	4,3	8,4	0,13	2,4	0,046
Moyenne générale	110-267	1954-1936	32,2		22	5,0	3,7	5,2	0,075	2,8	0,030

Echantillon	Niveaux en cm	Années présümées	Poids en kg	Méthodes	Concentration en 10^{-9} g/g						
					Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni
QML 66.PI.01	130-160	1953-1950	2,49	AA+AN	21	6,1	2,6	13	0,14	6,1	0,079
QML 66.PI.02	130-160	1953-1950	2,42	AA+AN	20	6,3	2,3	9,4	0,14	7,2	0,074
Moyenne	130-160	1953-1950	4,91		21	6,2	2,5	11	0,14	6,6	0,077
QML 66.10.01	55-100	1944-1926	1,93	AA+AN	15	3,3	6,5	2,8	0,37	3,4	0,066
QML 66.10.02	55-100	1944-1926	1,91	AA+AN	14	3,6	0,6	2,5	0,065	4,5	0,033
QML 66.10.03	55-100	1944-1926	2,00	AA+AN	15	2,9	0,7	6,8	0,40	2,3	0,040
Moyenne	55-100	1944-1926	5,84		15	3,3	2,6	4,1	0,28	3,4	0,046
QML 66.14.01	110-140	1956-1953	2,10	AA+AN	19	6,4	11	17	0,14	4,1	0,11
QML 66.14.02	110-140	1956-1953	2,04	AA+AN	13	6,3	0,5	18	0,25	3,6	0,11
QML 66.14.03	110-140	1956-1953	1,97	AA+AN	18	4,1	1,2	14		3,1	0,12
Moyenne	110-140	1956-1953	6,11		17	5,6	4,4	16	0,20	3,6	0,11
QML 66.23.02	210-250	1940-1935	1,97	AA+AN	17	3,1	0,5	3,3	0,12	3,1	0,021

TABLEAU 21 : ANALYSE DE NEVE A NEW BYRD STATION (80°S - 119°O)

Echantillon	Niveaux en cm	Années présümées	Poids en kg	Méthodes	Concentration en 10 ⁻⁹ g/g						
					Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni
BYR 67.I.15	2506-2565	1842-1839	1,74	AA	26	4,2	4,0	4,2		1,8	
BYR 67.I.20	3112-3184	1819-1816	2,18	AA + AN	31	2,2	12	3,5	0,048	6,1	0,029
BYR 67.I.25	3726-3777	1781-1779	1,52	AA + AN	15	1,8	2,2	2,6	0,045	2,5	0,022
Moyenne			5,44		25	2,7	6,7	3,5	0,047	3,7	0,026

TABLEAU 22 : DEPOSITION ANNUELLE DES ELEMENTS DANS LES DIFFERENTES COUCHES DE CHACUNE DES STATIONS.

Station accumulation en $g\ cm^{-2}\ an^{-1}$	Années présumées	Déposition en $10^{-9}\ g\ cm^{-2}\ an^{-1}$						
		Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni
Amundsen-Scott Station 6,7 (1)	1949-1950	53	23	43	19	0,55	21	0,24
	1951-1952	100	15	25	25	0,58	34	0,29
Plateau Station 2,7 (1)	1936-1941	59	14	10	11	0,16	9,7	0,09
	1943-1949	62	8,1	8,9	9,5	0,11	6,8	0,035
	1948-1954	57	18	12	23	0,35	6,5	0,12
Station du Pôle d'Inaccessibi- lité Relative 3,1 (1)	1950-1953	63	19	7,5	33	0,42	20	0,23
QMLT II St. 10 0,8 (1)	1926-1944	12	2,6	2,1	3,3	0,22	2,7	0,04
QMLT II St. 14 3,5 (1)	1953-1956	60	20	15	56	0,70	13	0,39
QMLT II St. 23 2,4 (1)	1935-1940	41	7,4	1,2	7,9	0,29	7,4	0,05
Byrd Station 11 (2)	1780-1840	275	30	74	39	0,52	41	0,29
Base Roi Baudouin 40 (3)	1962	7800	920	840	680	4	320	7,2

(1) : PICCIOTTO et al. 1969

(2) : de BLANDER 1970

(3) : CROZAZ et al. 1964

La question se pose de savoir quelle confiance accorder à l'ensemble des valeurs avancées. Leur validité dépend essentiellement de trois facteurs :

- 1) l'estimation des pertes en sels au cours du traitement des échantillons;
- 2) l'évaluation de la contamination introduite lors du prélèvement, du transport, de la conservation et du traitement de ces échantillons;
- 3) la validité des méthodes expérimentales utilisées.

D'autre part, il faut s'inquiéter de la "valeur statistique" des résultats, car ceux-ci peuvent soit être affectés d'une erreur fortuite incontrôlée, soit refléter l'hétérogénéité du névé.

III.1.1. PERTES EN SELS.

Au niveau du ppb, il est extrêmement difficile de se rendre compte si une fraction de la matière, contenue dans un échantillon, est perdue à un stade quelconque du processus analytique.

Remarquons que dans le cas où le névé est irradié dans son container d'origine, sans manipulation préalable, des pertes sont incocevables. Les résultats en potassium, donnés par cette méthode directe, ne diffèrent pas sensiblement de ceux obtenus, après traitement des échantillons, par spectrophotométrie d'absorption atomique. Ceci ressort nettement de l'examen des tableaux 18 et 19. Notons cependant que les valeurs de potassium sont acquises sur des échantillons différents et qu'il faut tenir compte, dans la comparaison, d'une éventuelle hétérogénéité du névé. Néanmoins nous pouvons conclure que les pertes en potassium sont nulles ou insignifiantes.

D'autre part, au cours de la mise au point du processus suivi pour la préparation des échantillons destinés à l'absorption atomique, nous avons eu l'occasion d'avancer une série d'arguments tendant à démontrer que les pertes sont négligeables (paragraphes II.4.1 et II.4.2.

Nous rappelons ces arguments :

- 1) certitude de la mise en solution des particules éventuellement présentes dans les échantillons;
- 2) absence de volatilisation ou d'entraînement, des sels contenus dans les eaux de fusion, au cours de la concentration des échantillons. Ce fait est vérifié pour le Ni et le Fe par des traceurs radioactifs, et pour les Na, Mg, K, Ca et Mn en mesurant des aliquotes de la solution à différentes étapes de l'évaporation.

III.1.2. EVALUATION DES CONTAMINATIONS.

Les résultats globaux, repris dans les tableaux qui précèdent, doivent être considérés comme des limites supérieures.

En effet, ils peuvent être affectés d'une erreur par excès due à la contamination des échantillons, soit avant le traitement en laboratoire, soit au cours de celui-ci. Si la contribution d'impuretés introduites pendant ce dernier stade est relativement bien connue, il n'en est pas de même en ce qui concerne la récolte des échantillons sur le terrain, leur transport et leur conservation, car reproduire ces opérations en laboratoire est impossible.

Des essais à blanc pour l'activation neutronique, qui intègrent toute la séquence des opérations, ont montré qu'au moins pour le potassium, le manganèse et le nickel, les contaminations sont largement inférieures aux concentrations analysées. Ces essais ont été menés par HANAPPE (1970). Deux tubes de plexiglas, ASS 68-I-13 et PLA 68-I-09, ont été emplis de névé. Ils ont immédiatement été vidés et ont ensuite été ramenés à Bruxelles, en même temps et dans les mêmes conditions que les autres échantillons.

Au terme d'une irradiation de 2 heures sous un flux de $3.10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$, les tubes ont été rincés avec de l'eau distillée contenant 5% de HCl et 5% de HNO_3 ainsi que des entraîneurs de Na, K,

Fe, Mn et Ni. La solution récupérée contenait des quantités de K, Mn et Ni négligeables par rapport à celles mesurées dans les échantillons de névé.

Nous ne pouvons que présenter, pour les autres éléments, une série d'arguments qui plaident en faveur de la propreté des opérations

- au cours de chacune des campagnes de récolte, les opérateurs ont pris soin, pour prélever le névé, de s'éloigner de la base ou du campement en marchant contre le vent. Pour la campagne d'été 1967-68 à Amundsen-Scott Station, une précaution supplémentaire a été prise : pendant le prélèvement les membres de l'expédition ont revêtu des combinaisons de plastique, pour éviter que les poussières des vêtements ne tombent sur les échantillons;

- les containers ont toujours été soigneusement nettoyés avec de la neige avant d'être remplis définitivement. De plus ils ont toujours été enveloppés dans des sacs de plastique, refermés aussi hermétiquement que possible;

- dans le cas particulier des cuves en plexiglas, celles-ci ont été enfoncées une première fois dans la neige et vidées, puis enfoncées dans un banc de névé vierge immédiatement après que la surface en ait été nettoyée avec un outil en plexiglas. Ces échantillons ne peuvent donc pas avoir été contaminés par l'atmosphère ambiante;

- malgré les divers modes de prélèvement et les divers types de récipients, les résultats ne sont pas très significativement différents. Il semble même qu'entre le prélèvement décrit pour les campagnes 1965-66 (cuves de plexiglas) et celui décrit pour la campagne 1967-68 (tubes en plexiglas + survêtements de plastique) aucun progrès n'ait été accompli, laissant ainsi supposer que la contamination pendant le prélèvement tend à devenir négligeable, sans pouvoir être totalement exclue;

- le transport et l'entreposage ont été faits dans les emballages d'origine, en maintenant continuellement la température largement en dessous de 0° C. Il n'y a donc jamais eu fusion des échantillons, de sorte que les échanges entre le névé et les parois des récipients ont été réduits à un minimum;

- on pourrait craindre que pendant le transport, de l'air marin se soit infiltré dans les récipients et ait contaminé la neige en éléments alcalins et alcalino-terreux. Cette crainte est injustifiée si on prend en considération la façon dont les échantillons ont été emballés. Dans le cas de la campagne 1967-68 par exemple, les tubes ont été enfermés dans un sac en polyéthylène contenu dans une caisse en bois. Le fond du sac a été rempli de neige, puis une couche de tubes a été posée, ensuite les couches de neige et de récipients se sont succédées de manière à terminer par une couche de neige. La partie ouverte du sac a été repliée plusieurs fois et coincée contre le couvercle de la caisse grâce à une plaque de caoutchouc mousse. Dans ces conditions les infiltrations d'air sont hautement improbables et ont, en tout cas, été filtrées par la neige de bourrage avant d'atteindre les échantillons.

Il existe d'autres arguments plus rigoureux, car basés sur des chiffres, pour nous rassurer quant aux éventuelles contaminations.

De l'examen des tableaux 18 et 19 il ressort que, pour un même mode de prélèvement, les valeurs en sodium à Amundsen-Scott Station sont systématiquement inférieures à celles de Plateau Station. Par ailleurs dans cette dernière base, les concentrations en nickel varient d'une couche de névé à l'autre, tandis qu'elles sont semblables pour un même niveau. De telles variations systématiques ne peuvent apparaître lorsque la contamination affecte sérieusement les mesures.

Les résultats montrent également, qu'à Amundsen-Scott Station et Plateau Station, les valeurs obtenues pour le potassium, dans des échantillons indépendants d'une même station, sont en bon accord, qu'ils soient mesurés par activation neutronique de névé non traité au laboratoire ou par absorption atomique précédée d'un traitement des échantillons.

Dans un même ordre d'idées, l'accord entre les valeurs obtenues par MUROZUMI et al. (1969) et nous-mêmes, pour un même échantillon de névé fondu (tableau 23), plaide en faveur d'un bon contrôle des contaminations introduites lors du processus analytique.

TABLEAU 23:COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR DIFFERENTS CHERCHEURS POUR UN MEME

ECHANTILLON (BYR 66-A-6) DE NEW BYRD STATION.

	Cl	Na	Mg	K	Ca	Références
ppb	59 ⁺	32 ⁺	3	1,3	1,1	MUROZUMI et al. 1969
ppb	57	23	2,5	1,0	1,8	ce travail

+ Cl et Na n'ont pas été mesurés dans cet échantillon ; nous reportons les valeurs moyennes données pour Byrd Station.

III.1.3. VALIDITE DES METHODES EXPERIMENTALES.

L'exactitude, ou les limites de confiance, que l'on peut espérer dans la détermination des teneurs en éléments, est établie en comparant les résultats obtenus à partir des mêmes échantillons par différentes méthodes indépendantes d'analyse. En effet chacune des techniques utilisées, tout en ayant une excellente reproductibilité, pourrait être entachée d'erreurs systématiques.

Dans cet ordre d'idées nous avons comparé les résultats obtenus, par des méthodes et des équipes différentes, pour un même échantillon de névé fondu de New Byrd Station (VOSTERS et al. 1970). Le tableau 23 fait état de la bonne concordance réalisée.

D'autre part nous avons procédé, au sein du laboratoire, à des comparaisons entre les résultats obtenus par activation neutronique, absorption atomique et dilution isotopique. Le tableau 24 illustre le bon accord existant entre ces diverses techniques (BOUDIN et al. 1968).

III.1.4. "VALEUR STATISTIQUE" DES RESULTATS.

A la Base Roi Baudouin nous disposons d'un ensemble de neuf analyses, portant toutes sur le névé accumulé pendant la même année (1962). Nous estimons avoir une bonne connaissance de la teneur moyenne de chacun des éléments déposés au cours de cette année. Il nous est cependant impossible d'affirmer que ces valeurs reflètent la situation générale dans cette région pour un laps de temps plus long.

A Byrd Station la "valeur statistique" des résultats obtenus est très mauvaise. En effet nous ne pouvons avancer que les résultats obtenus pour trois échantillons (± 5 kg au total), recouvrant chacun 2 à 3 années dans l'intervalle de 1780 à 1840. De plus, en raison du mode de prélèvement par carottage thermique, chacun de ces échantillons est fortement contaminé en surface. Nous avons éliminé la partie super-

TABLEAU 24: COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR ABSORPTION ATOMIQUE (AA), ACTIVATION

NEUTRONIQUE (AN) ET DILUTION ISOTOPIQUE (DI) SUR DES ALIQUOTES DE MEMES ECHANTILLONS.

Echantillon	Méthode	Concentration en 10^{-9} g/g		
		Mn	Fe	Ni
BRB 64.I.17	AA		15 ± 3	$0,80 \pm 0,15$
	DI			$0,74 \pm 0,08$
BRB 64.I.19	AA	$0,05 \pm 0,01$	$2,6 \pm 0,4$	$0,26 \pm 0,04$
	DI		$2,3 \pm 0,3$	$0,29 \pm 0,03$
PLA 67.II.2	AA	$0,24 \pm 0,04$	$6,5 \pm 0,7$	$0,2 \pm 0,1$
	AN	$0,21 \pm 0,03$		$0,17 \pm 0,03$
PLA 67.III.2	AA	$0,41 \pm 0,04$	$7,4 \pm 0,7$	$0,062 \pm 0,010$
	DI		$7,1 \pm 0,4$	$0,063 \pm 0,006$
	AN	$0,37 \pm 0,04$		$0,064 \pm 0,007$

ficielle des échantillons (paragraphe II.3.1), sans toutefois pouvoir être certains d'avoir atteint la décontamination totale.

Nous avons à notre disposition des résultats pour plusieurs points du Plateau Antarctique Est. Il nous est de ce fait possible de proposer une estimation pour la composition moyenne du névé sur tout le Plateau Est. Cette moyenne est calculée par pondération des résultats obtenus à Amundsen-Scott Station et Plateau Station. En effet ces deux stations sont assez représentatives de l'ensemble du Plateau Est, tant par les conditions météorologiques (température, accumulation) que par la situation géographique (altitude, éloignement de la mer). De plus nous possédons pour ces bases un ensemble de mesures qui, grâce à leur bonne "valeur statistique", permettent de définir avec une très bonne certitude les concentrations dans le névé. Par contre pour chacune des autres stations du Plateau Est, nous n'avons à notre disposition que des résultats obtenus sur un seul prélèvement de névé. Chacun de ces échantillons a été divisé en trois parts aux fins d'analyse. Cela nous permet d'être sûrs de la validité de nos résultats. Par contre il ne nous est pas possible de savoir si les concentrations (en Ca, Mn et Ni notamment), parfois inhabituelles trouvées dans les échantillons, reflètent l'hétérogénéité des éléments dans le névé ou une contamination fortuite lors de la préparation des récipients ou lors de l'échantillonnage.

CHAPITRE 2

COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR DIFFERENTS AUTEURS

Le tableau 25 reprend les résultats d'analyses de névé groenlandais et antarctique, effectuées par différents auteurs au cours des dix dernières années. Cette liste reprend l'ensemble des travaux dont nous avons pu avoir connaissance.

Il apparaît immédiatement qu'un certain désaccord règne entre les diverses données pour un même site. En général les valeurs les plus faibles sont apportées par les études les plus récentes.

Tenant compte de la très haute pureté du névé, le prélèvement et l'analyse de celui-ci sont des tâches difficiles; en effet les risques de contamination sont énormes.

Il est fort probable que la plupart des résultats, largement supérieurs aux plus récents, reflètent l'introduction incontrôlée d'impuretés. Ceci semble logique si on prend en considération le fait que les premiers investigateurs n'avaient qu'une très faible idée des teneurs réelles dans la neige et ne pouvaient dès lors connaître les précautions à prendre.

Au fur et à mesure que les concentrations se sont précisées il a paru de plus en plus nécessaire de s'entourer de précautions

extrêmes pendant le prélèvement et l'analyse des échantillons. Le niveau de contamination a été sans cesse réduit, de sorte que les résultats se révèlent plus sûrs. C'est pourquoi nous ne prenons en considération, pour la suite de la discussion, que nos valeurs ainsi que celles obtenues

- a) pour le Groenland, par JUNGE (1960), McCORKELL et al. (1968), et MUROZUMI et al. (1969)
- b) pour l'Antarctique, par SUGAWARA (1961), WILSON et HOUSE (1965), MUROZUMI et al. (1969), LORIUS et al. (1969) et FUJIWARA et al. (1970).

Parmi les résultats écartés, figurent ceux que RODRIGUEZ (1964) a obtenus pour le Groenland. Les valeurs exceptionnellement élevées en Ca et en K, par comparaison avec Na et Cl, nous font suspecter soit une contamination des échantillons, soit des erreurs expérimentales.

Pour le Continent Antarctique, les résultats très élevés obtenus par MATVEEV (1961, 1962 et 1964) paraissent fort douteux. En effet ils sont, pour le Plateau Est, en contradiction flagrante avec ceux avancés pour la même région par WILSON et HOUSE (1965), BROCAS et PICCIOTTO (1967) ainsi que les nôtres. D'autre part MATVEEV (1970) publie pour la côte antarctique (Mirnyy) et le Plateau Est (Vostok et Pôle d'Inaccessibilité Relative) des valeurs encore supérieures aux précédentes : de 0,1 à 1ppm. Cela traduit à notre sens une contamination de plus en plus importante, au cours du temps, des échantillons conservés par cet auteur (prélevés au cours de l'Année Géophysique Internationale).

Les mesures faites par BROCAS et DELWICHE (1963), sur des échantillons prélevés en 1960, n'offrent aucune garantie quant à la contamination. En l'absence de toute information valable sur les teneurs réelles dans la neige, les modes d'échantillonnage et de conservation (à l'état liquide) utilisés à cette époque pouvaient paraître satisfaisants.

D'autre part, ces résultats et ceux acquis par après par BROCAS et PICCIOTTO (1967), sur des échantillons recueillis avec plus

TABLEAU 25 : ANALYSE DE NEIGES POLAIRES OBTENUES PAR DIFFERENTS AUTEURS.

Auteurs	Site	Description de l'échantillon	Concentration en 10 ⁻⁹ g/g							
			Na	Mg	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Ni
	<u>GROENLAND</u>									
MUROZUMI et al. 1969 +	A. <u>Région Côtière</u> Camp Tuto (76°N - 68°O)	blocs de glace	350	45	570	16	17			
	B. <u>Région Contin.</u> Camp Century (77°N - 61°O)									
JUNGE 1960 +		carottes de névé moyenne de 1915 à 1957	29		37	11	35			
RODRIGUEZ 1964		eau de fusion moyenne sur plusieurs siècles	20		40	30	100			
LANGWAY 1967		neige pelletée 1963-1964	135	16	568	47	45			
MC CORKELL et al. 1968 +		eau de fusion moyenne sur plusieurs siècles	37	9,2		38	22		11	0,13
MUROZUMI et al. 1969 +		blocs de glace et de névé, moyenne de 1753 à 1965	20	5	39	2,7	6,4			
	<u>ANTARCTIQUE</u>									
SUGAWARA 1961 +	A. <u>Région Côtière</u> Showa (69°S - 39°E)	neige pelletée	5300	610	8300		420			

BROCAS et DELWICHE 1963		carottes de névé	1920		2060	380			
BROCAS et PICCIOTTO 1967		blocs de névé 1962 carottes de névé 1960	740		630	190	67		4,3
HANAPPE et al. 1968		blocs de névé 1962	250	29		29	17	0,10	6,2 0,36
Ce travail +		blocs de névé 1962	195	23		21	17	0,10	8,0 0,18
LORIUS et al. + 1969	Terre Adélie (66°S - 140°E)	carottes de névé 1952-1954	530	59	530	160	90		
MATVEEV 1964	Mirny (66°S - 93°E)	névé	<170	90	510		170		
<u>B. Région Contin.</u>									
MATVEEV 1964	American Highland (70-75°S 70-85°E)	carottes de névé plusieurs années	<347	185	530		593		
MATVEEV 1961, 1962	Vostok (72°S - 97°E)	carottes de névé plusieurs années	180	160	350		490		
	Amundsen-Scott Station (90°S)								
WILSON et HOUSE 1965 +		neige pelletée plusieurs années	11			7			
BROCAS et PICCIOTTO 1967		blocs de névé 1952-1950	3	6	<10	8	8		1,5
HANAPPE et al. 1968		blocs de névé 1952-1950	9				0,21		0,110
Ce travail +		blocs de névé 1952-1949	12	2,8		5	3,3	0,084	4,1 0,040

MUROZUMI et al. 1969 +	Rockfeller Plat. (78°S - 111°O)	blocs de névé 1694-1942	32	4	59	1,6	1,3			
Ce travail +	Byrd Station (80°S - 119°O)	carottes de névé 1779-1842	24	2		8,2	3,1	0,047	4,6	0,026
	Plateau Station (79°S - 40°E)									
HANAPPE et al. 1968		blocs de névé 1938-1951	30	4,9		5,1	8,0	0,35	7,2	0,080
Ce travail +		blocs de névé 1954-1936	22	5		3,7	5,2	0,075	2,8	0,030
Ce travail +	Station du Pôle d'Inaccessibilité Relative (82°S - 55°E)	blocs de névé 1953-1950	21	6,2		2,5	11	0,14	6,6	0,077
Ce travail +	QMLT II St.10 (83°S-14°E)	blocs de névé 1944-1926	15	3,3		2,6	4,1	0,28	3,4	0,046
Ce travail +	QMLT II St.14 (82°S-9°E)	blocs de névé 1956-1953	17	5,6		4,4	16	0,20	3,6	0,11
Ce travail +	QMLT II St.23 (81°S-30°E)	blocs de névé 1940-1935	17	3,1		0,5	3,3	0,12	3,1	0,021
FUJIWARA et al.+ 1970	Plateau Antarc- tique Est	névé,moyenne (1) plusieurs années	29	3,6		5,5				
Ce travail +	Plateau Antarc- tique Est	moyenne (2) 1952-1938	19	4,3		4,1	4,6	0,078	3,2	0,033

(1) : Moyenne arithmétique de toutes les valeurs obtenues pendant la traversée du Plateau Antarctique Est, entre 75°S - 42°E et 89°S - 41°E.

(2) : Les valeurs moyennes pondérées pour l'ensemble du Plateau Antarctique Est sont obtenues en pondérant les concentrations obtenues à Amundsen-Scott Station et Plateau Station.

+ : Ces résultats seront conservés pour la discussion ultérieure.

de soin et conservés à l'état solide, ont été obtenus dans des conditions de travail très défavorables. Les échantillons ont été manipulés et traités dans des laboratoires de fortune, impropres aux analyses de traces. Malgré les soins apportés par ces auteurs, il leur a été impossible d'éviter une certaine contamination.

Dans le cas particulier du nickel, le principe original de l'activation à l'état solide semblait a priori devoir minimaliser les contaminations, en réduisant au maximum les échanges chimiques entre le névé et son environnement immédiat. Toutefois des impuretés ont vraisemblablement été introduites, lors du conditionnement des échantillons, dans les entrepôts frigorifiques où ils étaient conservés, cette opération se déroulant dans des conditions de propreté précaires.

Il n'en reste pas moins que les résultats publiés par BROCAS et PICCIOTTO sont extrêmement importants. En effet ces auteurs, en même temps que WILSON et HOUSE, ont attiré l'attention des chercheurs sur les teneurs extrêmement basses, et tout-à-fait inattendues, des éléments dans les neiges antarctiques. Les premiers, ils ont mis en évidence quel luxe de précautions il faut prendre pour éviter les contaminations. Ils ont notamment proposé de conserver les échantillons, et même de procéder à leur irradiation dans un réacteur nucléaire, à l'état gelé. Cette technique de conservation et d'irradiation, de plus en plus utilisée actuellement dans le cas d'analyses de traces, est la seule qui permette de rendre négligeables les échanges chimiques entre les échantillons et leurs récipients.

Les premiers résultats présentés par nous (HANAPPE et al. 1968), bien qu'acquis dans de nouveaux laboratoires maintenus en surpression d'air filtré et sur des échantillons prélevés avec soin, doivent actuellement être considérés comme des limites supérieures. En effet ces échantillons ont servi à mettre au point nos techniques analytiques; ils ont permis de s'assurer de la validité de ces dernières, ainsi que de mieux comprendre les divers facteurs contrôlant leur fiabilité. Grâce à ces échantillons, il a été possible de faire une approche en ce qui concerne les teneurs pour les différents éléments et d'acquiescer le tour de main nécessaire pour conduire les manipulations. Ces essais d'orientation ne sont pas faits sans tâtonnements, ce qui rend les valeurs suspectes et nous pousse à les rejeter.

L'annexe III montre l'évolution des résultats obtenus dans notre laboratoire, au fur et à mesure que, grâce à une expérience croissante, les techniques d'échantillonnage, de transport, de conservation et de traitement des échantillons ont été affinées.

En ce qui concerne les autres travaux repris dans le tableau 25, nous n'avons aucune raison objective de les suspecter.

Remarquons avec MUROZUMI et al. (1969) que leurs valeurs avancées pour le Groenland sont très semblables à celles obtenues pour l'Antarctique. Cette constatation est valable malgré la différence des situations géographiques et le fait que le Groenland est moins à l'abri de l'influence des autres continents, comme le montre un apport terrigène (silicium) plus important dans cette contrée.

Pour les régions côtières antarctiques, il est difficile de discuter les écarts entre les teneurs mesurées par SUGAWARA (1961), LORIUS et al. (1969) et nous-mêmes, car ces auteurs ne décrivent pas le détail de leurs techniques expérimentales. Si de tels écarts sont toutefois réels, ils ne peuvent que refléter des conditions différentes comme par exemple une plus grande proximité de la mer pour la base japonaise de Showa que pour la Base Roi Baudouin.

Dans les régions continentales, sur le Plateau Est, les résultats de WILSON et HOUSE (1965) et les analyses préliminaires de FUJIWARA et al. (1970) sont en bon accord avec nos valeurs. Notons également que sur le Plateau Ouest, nous confirmons les mesures de MUROZUMI et al. (1969).

CHAPITRE 3

INTERPRETATION DES RESULTATS

L'interprétation des résultats est basée sur l'étude des rapports des abondances chimiques dans un même échantillon.

Nous insistons sur le fait que le raisonnement s'appuie principalement sur trois hypothèses.

1) La composition de la matière extraterrestre est comparable à celle des chondrites carbonées I, où le rapport $\text{Fe/Ni} = 19$ et où le Ni constitue 1,03% de la matière totale (CAMERON 1968).

2) En l'absence de meilleures informations, nous assimilons la composition de la source terrigène à celle de la croûte terrestre moyenne, dans laquelle le Fe représente 5,63% de la matière totale (TAYLOR 1964). Etant donné ce que l'on sait des affleurements rocheux en Antarctique, cette hypothèse semble plausible.

3) La source marine est caractérisée principalement par des apports de Na, Mg, K et Ca, vis-à-vis desquels les quantités de Mn, Fe et Ni marins sont complètement négligeables.

Calcul de la composante extraterrestre.

A partir des rapports Fe/Ni ou Mn/Ni, nous pouvons déterminer la concentration du nickel extraterrestre, qui est donnée par la relation :

$$[Ni]_{\text{extraterrestre}} = \frac{[Ni]}{1+R} \text{ où } R = \frac{[Fe] - Y [Ni]}{X [Ni] - [Fe]}$$

avec $X = \left(\frac{Fe}{Ni}\right)_{\text{terrigène}}$

qui vaut 750 dans la croûte terrestre moyenne

$Y = \left(\frac{Fe}{Ni}\right)_{\text{extraterrestre}}$

qui vaut 19 dans les chondrites carbonées I.

Signalons que les rapports Fe/Ni et Mn/Ni, utilisés au cours de l'interprétation, conduisent aux mêmes résultats quant à la composante extraterrestre. De même celle-ci n'est pas significativement affectée lorsque, au lieu de considérer une composition crustale moyenne on suppose un apport terrigène fait uniquement de granites (Fe/Ni = 54.000) ou de basaltes (Fe/Ni = 570).

Une fois la concentration du nickel chondritique déterminée, il est aisé de calculer la composante extraterrestre pour chacun des éléments, à partir des rapports des abondances chimiques dans les chondrites carbonées I (Tableau 7).

Calcul de la composante terrestre.

Une fois le fer extraterrestre déduit du fer total, on peut considérer que la teneur résiduelle en fer est d'origine terrigène. En effet, la fraction marine de cet élément est complètement négligeable. De l'abondance relative du fer et des autres éléments dans la croûte terrestre, il nous est possible de déterminer la composante terrigène pour chacun des éléments mesurés dans nos échantillons (Tableau 7).

Calcul de la composante marine.

Après déduction des contributions des sources extraterrestre et terrigène, les concentrations résiduelles en alcalins et alcalino-terreux peuvent être considérées comme représentatives d'un apport marin, puisque nous excluons la possibilité d'une contribution de toute autre source, telle que la contamination par l'activité humaine.

Dans la conduite de l'interprétation nous distinguerons trois régions différentes :

- a) le Plateau Antarctique Est (Amundsen-Scott Station, Plateau Station, les stations de la South Pole-Queen Maud Land Traverse II);
- b) le Plateau Antarctique Ouest (New Byrd Station);
- c) les Régions Côtières (Base Roi Baudouin).

INTERPRETATION GLOBALE DES RESULTATS.

Les figures 15, 16 et 17, donnant les rapports Fe/Ni, K/Ni et Mn/Ni, montrent que chacune de ces valeurs est comprise entre les droites définissant les apports terrigène et chondritique. Quelques points, dans le graphique K/Ni, rappellent cependant que le potassium est partiellement d'origine marine et partiellement terrigène.

Il n'est guère possible de tirer plus de conclusions des nuages de points indiqués sur ces figures. En effet ces valeurs ne peuvent donner lieu à une interprétation unique, car trop de paramètres diffèrent d'un échantillon à l'autre. C'est ainsi que la situation géographique, l'altitude, les conditions climatologiques (accumulation de neige), de même que les périodes échantillonnées varient dans la plupart des cas.

Remarquons cependant (fig. 18) que le nickel à Plateau Station, dans les couches de 1943-1949, montre une certaine indépendance vis-à-vis des concentrations en K (origine terrestre+marine), Mn (origine terrestre

FIG. 15 - Rapport Fe/Ni dans le névé Antarctique

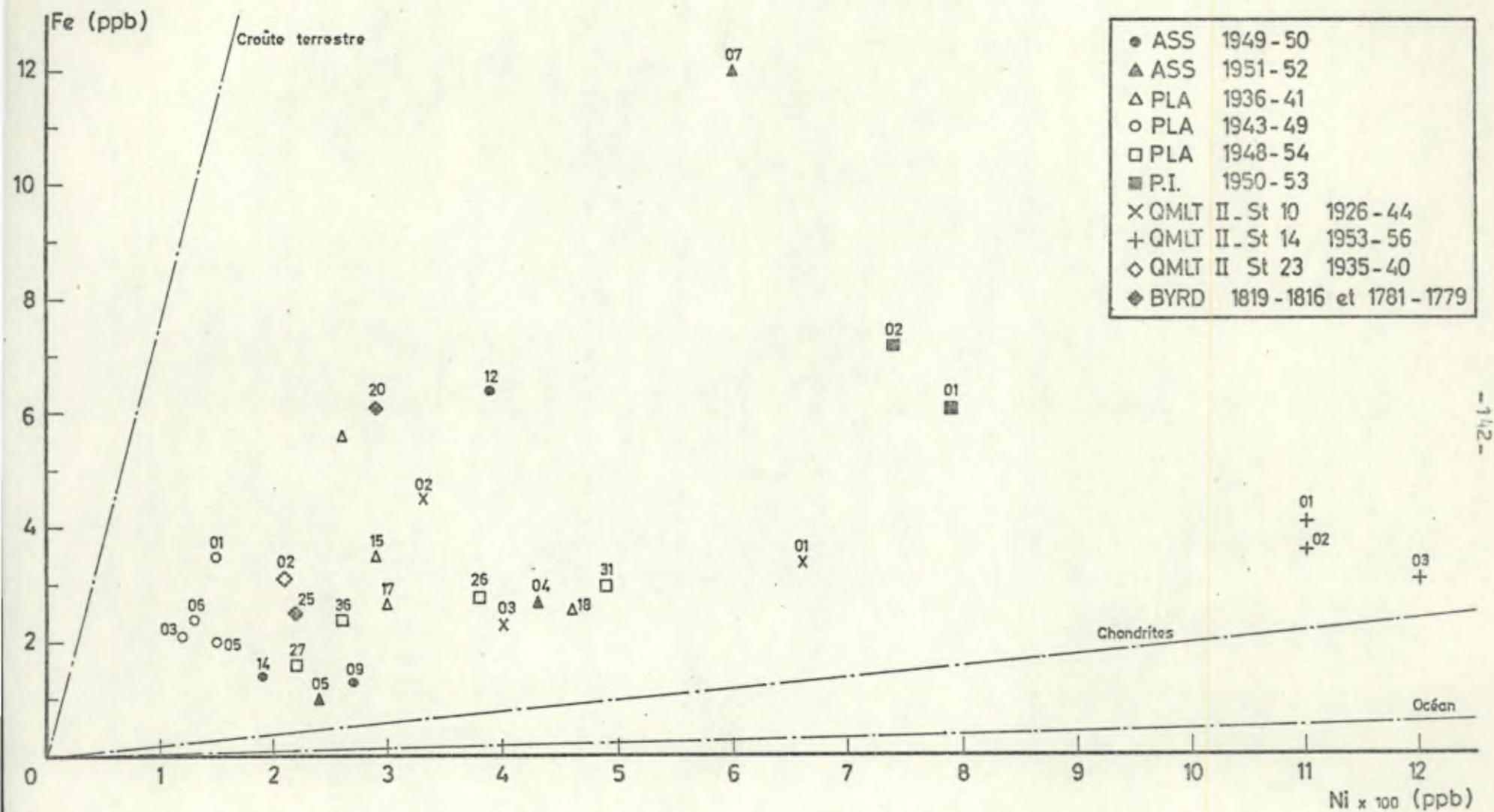


FIG. 16 - Rapport K/Ni dans le névé Antarctique

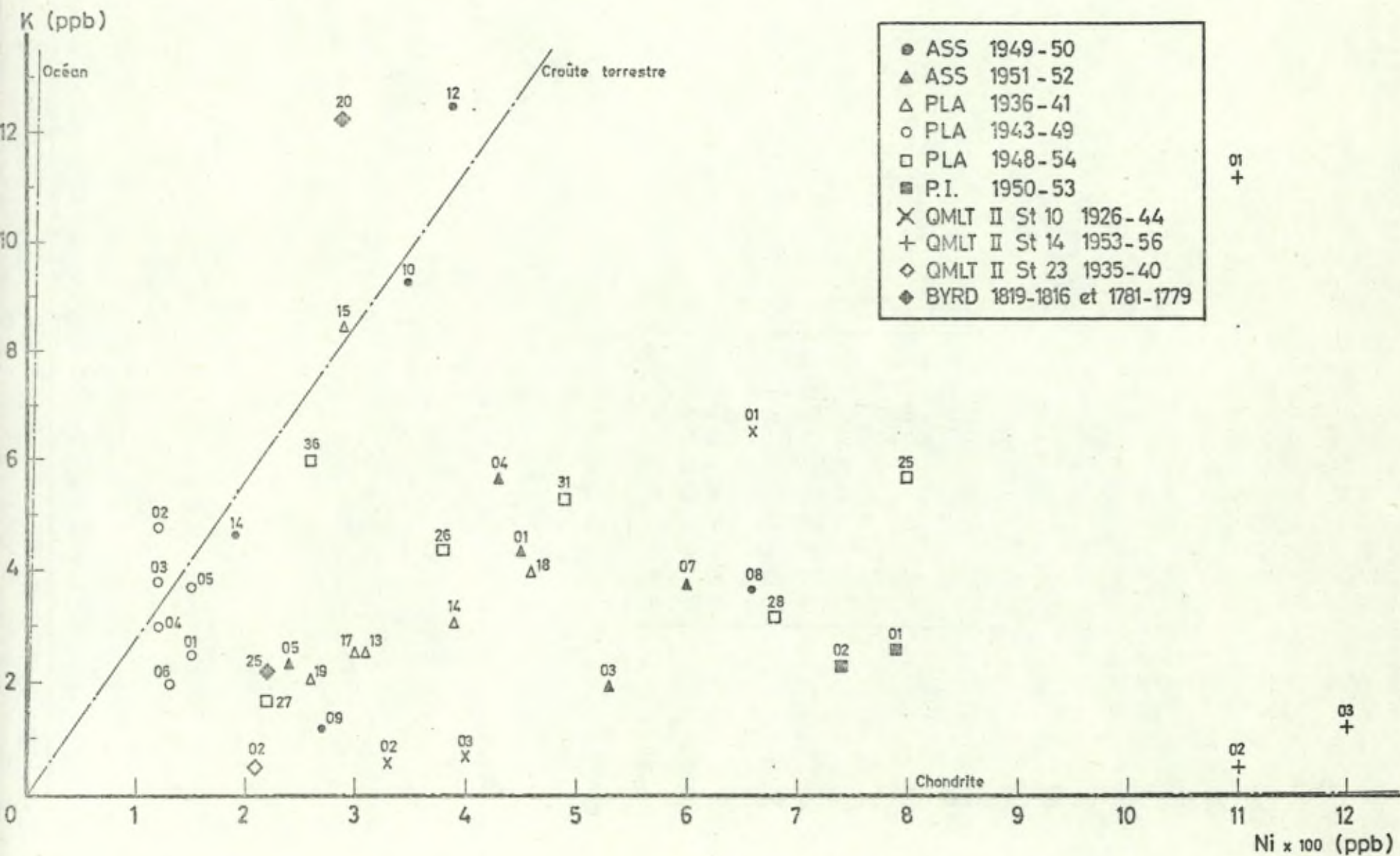


FIG. 17 - Rapport Mn/Ni dans le névé Antarctique

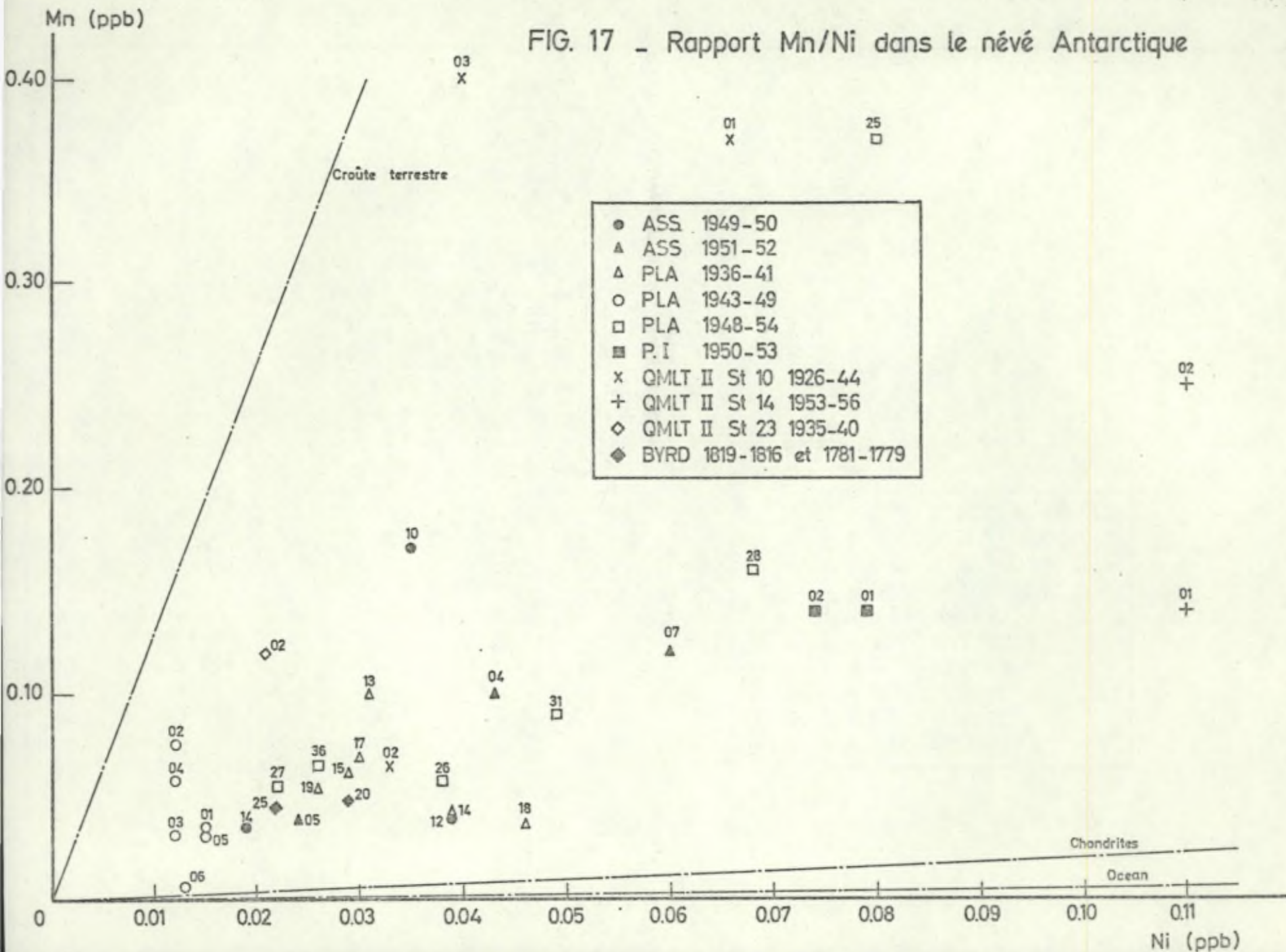
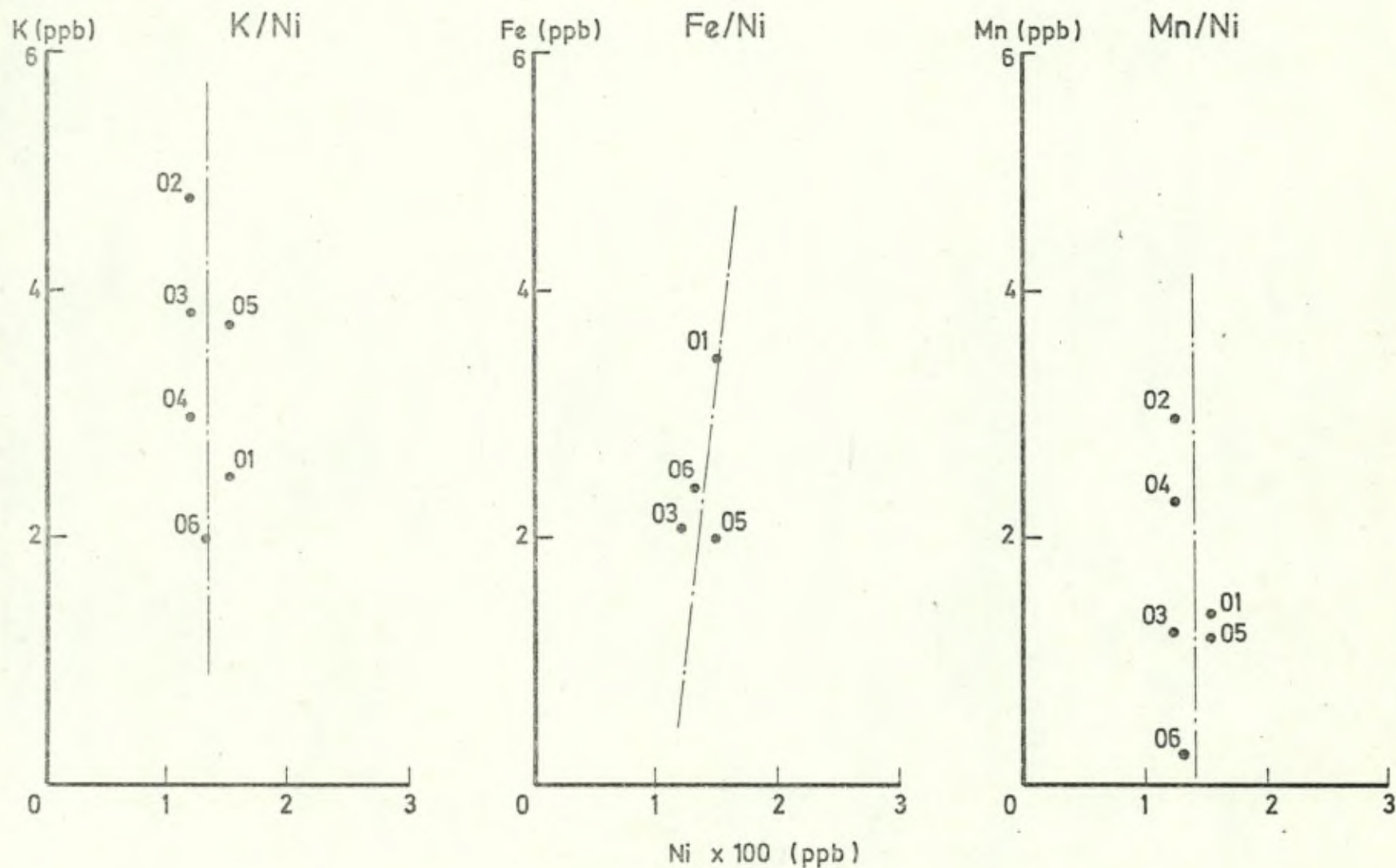


FIG. 18 _

K/Ni, Fe/Ni et Mn/Ni dans le névé de
Plateau Station (niveau 1943 - 1949)



+extraterrestre) et Fe (origine terrestre+extraterrestre). Ce nickel, qui n'est lié ni à la source terrigène ni à la source marine, peut être attribué à un apport extraterrestre, dont on peut estimer la contribution pour cet élément (d'après la fig. 18) à environ 0,01 à 0,015 ppb dans ce cas particulier.

L'examen du tableau 26 montre que les éléments Mn, Fe et Ni ne peuvent, dans les rapports donnés, être apportés par la source marine. Par contre pour chacun de ces éléments une contribution de matière terrestre et extraterrestre est indiscutable. De plus les rapports Fe/Ni et Mn/Ni tendent à montrer une large contribution chondritique pour le nickel (> 80%).

Site	Na/Mg	Na/K	Na/Ca	Na/Mn	Na/Fe	Na/Ni	Mg/Ni	K/Ni	Ca/Ni	Mn/Ni	Fe/Ni
Base Roi Baudouin	8,2	11	15	3100	37	4000	460	290	330	1,8	240
Amundsen-Scott St.											
1952-1951	6,8	4,0	4,1	200	6,7	390	60	90	95	2,0	100
1950-1949	5,9	3,2	3,1	190	4,3	300	160	190	120	2,6	96
moyenne	6,4	3,6	3,6	195	5,5	345	110	140	105	2,3	98
Plateau Station											
1949-1943	7,5	7,9	6,9	1380	9,8	1680	220	260	255	3,2	180
1941-1936	5,1	6,6	6,2	430	6,8	690	160	120	120	1,9	120
1954-1948	3,6	5,7	4,4	315	8,7	650	190	110	330	2,5	75
moyenne	5,4	6,8	5,9	725	8,5	1020	190	160	235	2,5	125
Station du Pôle d'Inacc. Relat.	3,3	8,4	1,8	150	3,1	270	81	32	145	18	87
QMLT II Station 10	4,5	15	4,4	97	4,7	340	77	44	97	5,9	82
Station 14	3,2	14	1,0	95	4,7	150	50	40	145	1,8	32
Station 23	5,5	34	5,2	140	5,5	810	150	24	160	5,7	150
Plateau Antarc- tique Est (moyenne)	5,7	5,8	5,2	560	7,6	810	165	155	195	2,4	115
Byrd Station	10	5,0	7,1	520	8,3	910	78	290	120	1,8	170
Chondrite carbonée type I (1)	0,057	11	0,49	3,0	0,029	0,54	9,5	0,047	1,1	0,18	19
Granite (2)	17	0,83	1,8	69	1,0	55000	3200	67000	32000	800	54000
Basalte (2)	0,43	2,3	0,29	13	0,23	130	300	55	450	10	570
Croûte terres.(2)	1,0	1,1	0,57	25	0,42	310	310	280	550	13	750
Océan (3)	8,4	28	26	$2,7 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^4$	0,061	0,52
Aérosols marins(4)	6	5,5	4,3								

(1) CAMERON 1968; (2) TAYLOR 1964; (3) TUREKIAN 1969; (4) MORELLI 1968.

CHAPITRE 4

COMPOSANTE EXTRATERRESTRE

III.4.1. NICKEL EXTRATERRESTRE.

Pour le Plateau Antarctique Est, les déductions tirées des rapports Fe/Ni et Mn/Ni concordent pour suggérer que 85% environ du nickel peut être attribué à une origine chondritique. Le tableau 27 reprend, pour les différentes stations du Plateau Est, la composante extraterrestre pour chacun des éléments analysés. (voir aussi Fig. 19)

Les analyses effectuées sur le névé de Byrd Station ont porté sur un nombre restreint (3) d'échantillons, d'un poids total relativement faible (+ 5 kg). De plus les échantillons étaient fortement contaminés en surface et nous ne sommes pas sûrs d'avoir pu éliminer complètement cette contamination. Quoi qu'il en soit, il semble bien qu'au moins 70% du nickel soit d'origine extraterrestre ainsi qu'il ressort du tableau 28.

L'examen du tableau 29, donnant les rapports des abondances à la Base Roi Baudouin, montre que la presque totalité du nickel devra être d'origine extraterrestre. En effet les rapports Fe/Ni et Mn/Ni

FIG. 19 - Abondance des matières terrestre et extra-terrestre en fonction du rapport Fe / Ni

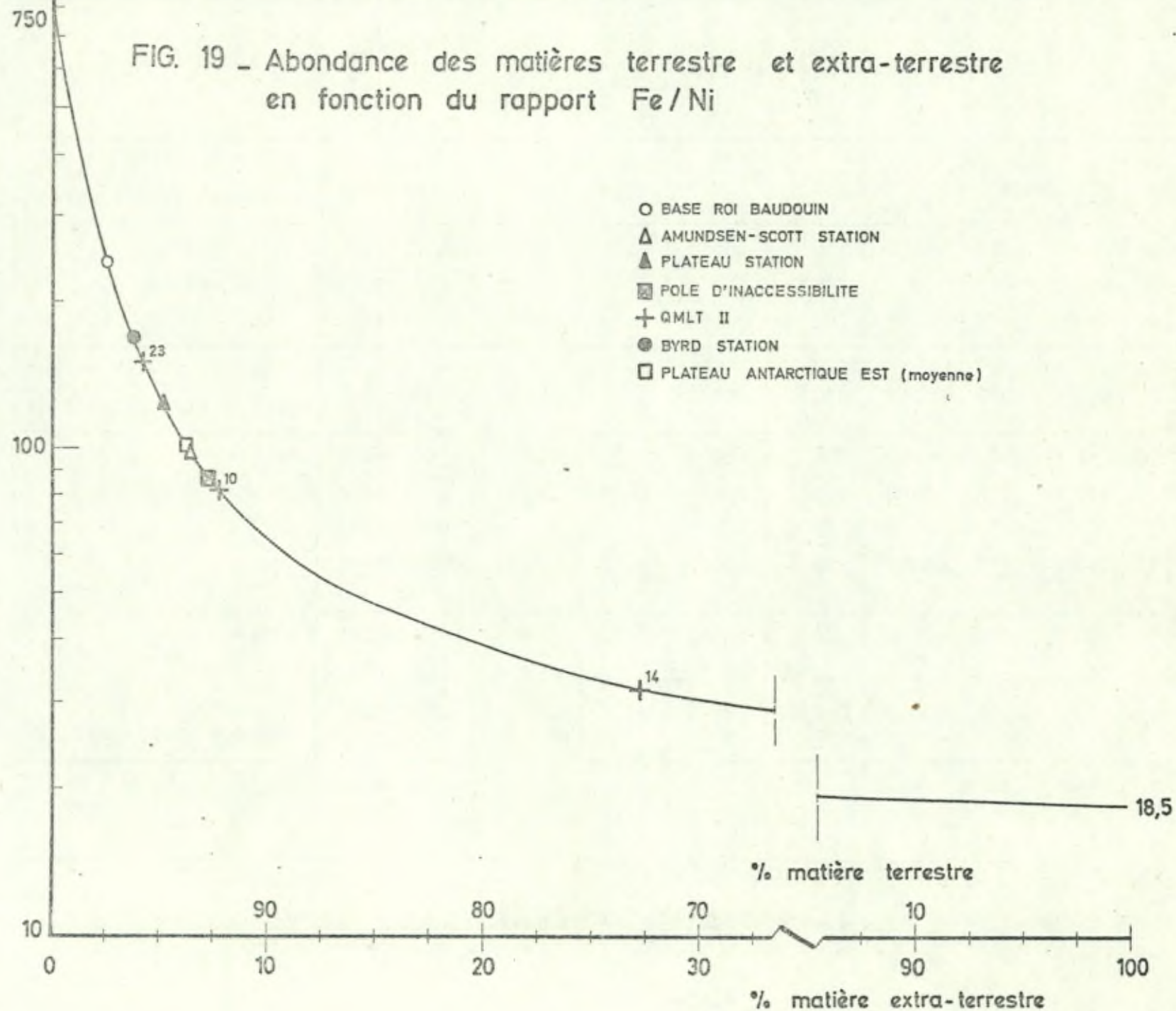


TABLEAU 27 : COMPOSANTE EXTRATERRESTRE DANS LE NEVE AUX STATIONS DU PLATEAU ANTARCTIQUE EST
(extraterrestre = chondrite carbonée I ; terrestre = croûte terrestre moyenne)

Site	Années présümées	Composante extraterrestre en 10^{-9} g par g de névé							Ni Extrat. %
		Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni	
Amundsen-Scott Station	1952-1951	0,020	0,34	0,002	0,040	0,007	0,67	0,036	89
	1950-1949	0,014	0,24	0,001	0,027	0,005	0,46	0,025	90
	moyenne 1952-1949	0,017	0,29	0,002	0,034	0,006	0,57	0,031	89
Plateau Station	1949-1943	0,006	0,10	0,001	0,012	0,002	0,20	0,010	78
	1941-1936	0,016	0,27	0,001	0,032	0,005	0,54	0,030	86
	1954-1948	0,017	0,30	0,001	0,034	0,006	0,58	0,044	92
	moyenne 1954-1936	0,013	0,22	0,001	0,026	0,004	0,43	0,027	85
Station du Pôle d'Inaccessibilité Relative	1953-1950	0,038	0,66	0,003	0,076	0,013	1,29	0,069	91
QMLT II Station 10	1944-1926	0,023	0,41	0,002	0,047	0,008	0,80	0,043	92
Station 14	1956-1953	0,060	1,05	0,005	0,122	0,020	2,06	0,111	98
Station 23	1940-1935	0,009	0,16	0,001	0,019	0,003	0,32	0,017	82
Plateau Antarctique Est (moyenne)	1954-1936	0,014	0,24	0,001	0,029	0,005	0,47	0,028	86

TABLEAU 28: COMPOSANTES EXTRATERRESTRE, TERRESTRE ET MARINE DANS LE NEVE A BYRD STATION

Hypothèse de départ	Composante	Concentrations en 10^{-9} g/g de névé						
		Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni
Chondrite carbonée type I + Croûte terrestre moyenne	extraterrestre	0,01	0,19	0,001	0,022	0,004	0,39	0,020
	terrestre	1,8	1,75	1,57	3,12	0,07	4,23	0,006
	marine	23	0,09	6,4	-0,01	-	-	-
Chondrite carbonée type I + Basalte	extraterrestre	0,01	0,18	0,001	0,020	0,003	0,35	0,019
	terrestre	1,0	2,24	0,41	3,35	0,07	4,27	0,007
	marine	23	-0,40	7,6	-0,24	-	-	-
Chondrite carbonée type I + Granite	extraterrestre	0,01	0,25	0,001	0,029	0,005	0,49	0,026
	terrestre	4,2	0,24	5,1	2,4	0,06	4,1	-
	marine	20	1,54	2,9	0,70	-	-	-

TABLEAU 29

RAPPORTS DES ABONDANCES CHIMIQUES A LA BASE ROI BAUDOUIN

Echantillon	Niveaux en cm	$\frac{\text{Na}}{\text{Mg}}$	$\frac{\text{Na}}{\text{K}}$	$\frac{\text{Na}}{\text{Ca}}$	$\frac{\text{Na}}{\text{Mn}}$	$\frac{\text{Na}}{\text{Fe}}$	$\frac{\text{Na}}{\text{Ni}}$	$\frac{\text{Mg}}{\text{Ni}}$	$\frac{\text{K}}{\text{Ni}}$	$\frac{\text{Ca}}{\text{Ni}}$	$\frac{\text{Mn}}{\text{Ni}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}}$
BRB 64.I.16	120-150										0,36	26
BRB 64.I.17	120-150	8,2	4,8	7,9		15	290	35	60	36		19
BRB 64.I.18	120-150										0,45	
BRB 64.I.19	120-160	7,8	7,8	12	4300	87	900	120	120	77	0,21	10
BRB 64.I.20	120-160	9,0	19	38	2200	84	2000	220	110	52	0,92	24
BRB 64.I.22	80-120	7,8	12	25	>1100	28	>290	>35	>25	>10		>10
BRB 64.I.23	80-120	9,8	2,5	3,0	440	14	560	57	230	190	1,3	41
BRB 64.I.24	150-190	9,0	19	13	2600	24	4100	450	220	310	1,6	172
BRB 64.I.25	160-200	8,6	14	11	2200	13	14000	1700	1100	1300	6,7	1100
Moyenne	80-200	8,5	11	15	3100	37	4000	460	290	330	1,8	240

sont, pour tous les échantillons (sauf BRB 64.I.25), extrêmement proches des valeurs chondritiques.

Cependant étant donné la teneur élevée en Ni (0,18 ppb contre 0,03 ppb à Plateau Station) conjuguée à un taux d'accumulation de la neige beaucoup plus élevé que sur le Plateau Antarctique Est, la déposition annuelle atteindrait une valeur très proche de la déposition du Ni dans les océans. Cette dernière constitue déjà une limite très supérieure pour le nickel extraterrestre.

Notons que les rapports K/Ni semblent indiquer une origine terrigène pour le nickel, ce qui est en contradiction avec les conclusions tirées du rapport Fe/Ni.

Nous pouvons toutefois tenter d'expliquer la valeur élevée de la concentration du nickel par un apport biologique. En effet la position côtière de la Base rend cette influence possible, et des débris de diatomées ont été observés au microscope dans le névé de cette station (PICCIOTTO, communication personnelle).

Les microorganismes, vivant dans les eaux côtières proches de la base, sont essentiellement des "Coscinodixus" (Mme STEYAERT, communication personnelle) lesquels, d'après LAEVASTU et THOMPSON (1956), contiennent environ 0,14 milliatomegramme de Ni par kg de plancton sec. On peut calculer que 30 μ g de plancton sec par kg de névé suffit pour rendre compte de la concentration en nickel mesurée.

Par ailleurs les rapports Fe/Ni et Mn/Ni que nous avons observés à la Base Roi Baudouin ne sont pas exceptionnels et semblent être propres aux régions côtières (tableau 30). EGOROV et al. (1970) ont mesuré les teneurs en éléments métalliques, présents dans l'air sous forme d'aérosols, le long des côtes d'URSS. Leurs résultats conduisent à l'obtention de rapports Mn/Ni et Fe/Ni extrêmement proches du rapport chondritique, et qui d'après ces auteurs ne semblent pas être le fait d'une contamination industrielle.

TABLEAU 30 : RAPPORTS DES ABONDANCES CHIMIQUES SUR LES COTES D'U.R.S.S.(EGOROV et al, 1969)

ET A LA BASE ROI BAUDOUIN.

Site		Fe/Ni	Mn/Ni
Nouvelle Zemble-Cap du Désir	78°N - 69°E	11	0,66
Ile Dickson	73°N - 75°E	18	0,84
Salekhard	68°N - 69°E	9	0,73
Magadan	55°N - 163°E	56	2,9
Petropavlosk	53°N - 159°E	66	2,0
Sebastopol	45°N - 33°E	11	0,92
Base Roi Baudouin	70°S - 24°E	52	0,80
Chondrite carbonée I (CAMERON 1968)		19	0,18
Croûte terrestre (TAYLOR 1964)		750	13

III.4.2. TAUX DE DEPOSITION LOCAUX DU NICKEL.

Les taux de déposition locaux du nickel sont les seules valeurs sûres que l'on puisse tirer des teneurs observées, et cela sans avancer d'hypothèses quant à l'origine ou au mode d'arrivée au sol de cet élément.

A partir des concentrations en nickel, des taux de déposition locaux maxima de matière extraterrestre peuvent être déduits, si l'on admet que tout le nickel est d'origine extraterrestre et que son abondance y est de 1,03% (chondrites carbonées I, CAMERON 1968). Le tableau 31 reprend ces taux de déposition, calculés à partir des teneurs en nickel et des taux d'accumulation de la neige mesurés dans notre laboratoire (PICCIOTTO et al. 1969, DE BLANDER 1970). Les valeurs données pour la Station 14 de la Q.M.L.T. II, le sont à titre indicatif; en effet à cet endroit l'accumulation est mal connue et résulte d'une interpolation à partir des valeurs pour les stations proches.

Pour des raisons déjà discutées au paragraphe précédent, nous ne prenons pas en considération la déposition du nickel à la Base Roi Baudouin, dont l'origine extraterrestre est plus que douteuse.

L'examen du tableau 31 montre que les taux de déposition locaux du nickel varient d'un ordre de grandeur, d'une station à l'autre; ils varient d'un facteur 3,5 pour les trois niveaux différents de Plateau Station. Une variation dans le temps semble donc apparaître, au moins pour cette station. Les variations rencontrées aux différentes bases résulteraient donc soit d'un effet dans le temps (les années étudiées étant souvent différentes), soit d'un effet géographique (fig. 20).

L'allure générale de la figure 20 pourrait laisser supposer une augmentation de la déposition du nickel avec le temps, et conduire à une interprétation faisant intervenir une possibilité de contamination industrielle de l'hémisphère sud.

Nous manquons d'éléments pour confirmer ce point de vue; seule l'analyse d'un profil, intégrant plusieurs décennies à la même station, pourrait résoudre ce problème.

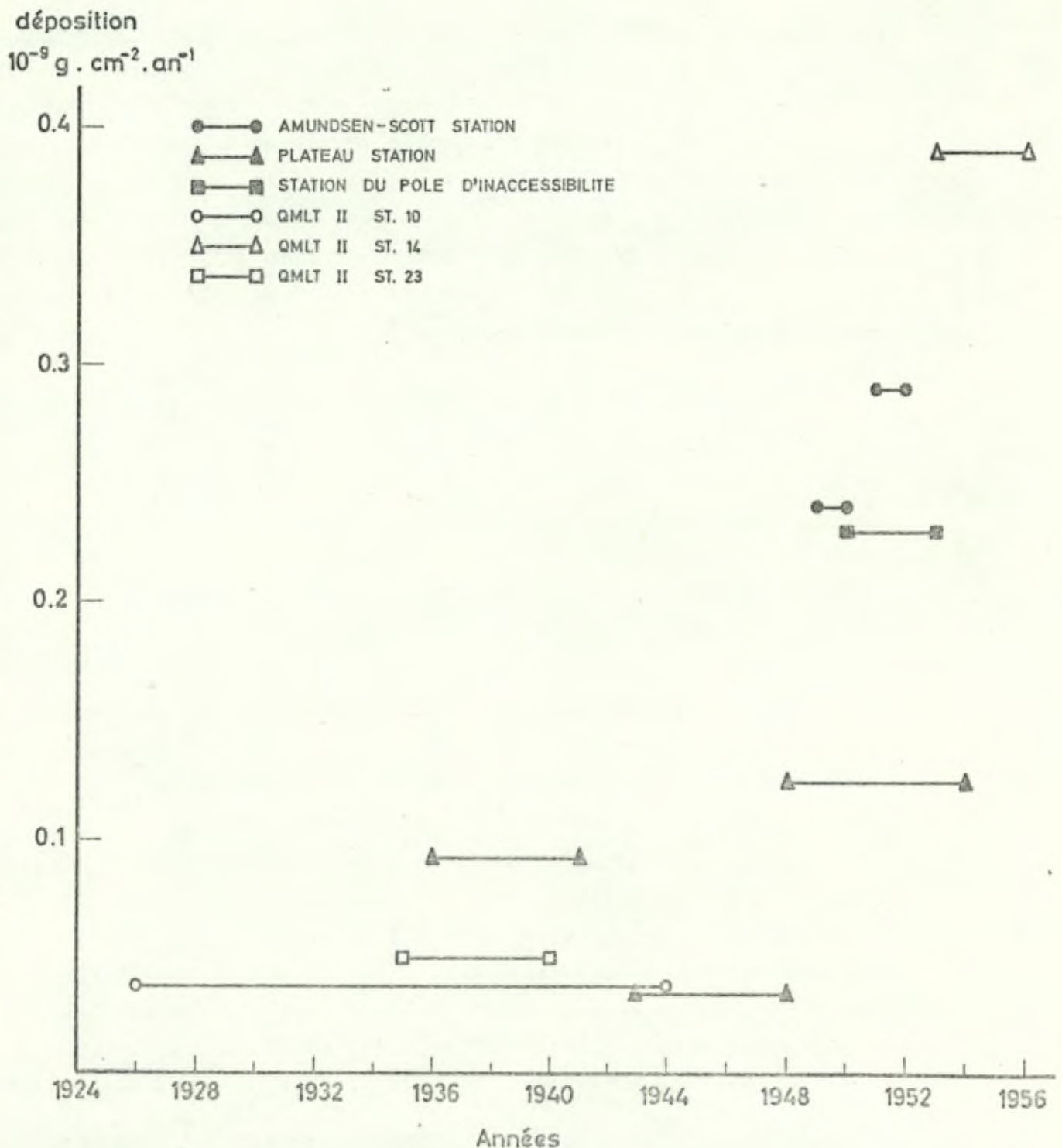
Une contamination industrielle paraît cependant peu probable, si on se réfère aux travaux de MUROZUMI et al. (1969). Ces auteurs n'ont pu mettre en évidence, dans les neiges de Byrd Station, une évolu-

TABLEAU 31 : DEPOSITION ANNUELLE DE MATIERE EXTRATERRESTRE (1)

Site Taux d'accumulation de la neige en g cm ⁻² an ⁻¹	Années présümées	Déposition locale 10 ⁻⁹ g cm ⁻² an ⁻¹		Déposition annuelle maximum sur le globe terrestre 10 ⁶ T an ⁻¹		
		Nickel	Matière	I (2)	II (3)	III (4)
Amundsen-Scott Station 6,7	1952-1951	0,29	28	0,14	0,39	1,7
	1950-1949	0,24	23	0,11	0,32	1,3
	1952-1949	0,27	26	0,13	0,36	1,6
Plateau Station 2,7	1949-1943	0,04	3,4	0,017	0,05	0,5
	1941-1936	0,09	8,9	0,045	0,12	1,3
	1954-1947	0,12	12	0,060	0,17	1,8
	1954-1936	0,08	7,9	0,040	0,11	1,2
Station du Pôle d'Inac- cessibilité Relative 3,1	1953-1950	0,24	23	0,11	0,32	2,8
QMLT II Station 10 0,8 Station 14 (5) 3,5 Station 23 2,4	1944-1926	0,04	3,6	0,02	0,05	2,0
	1956-1953	0,38	37	0,19	0,52	4,3
	1940-1935	0,05	4,9	0,02	0,07	0,8
Plateau Antarctique Est (6)	1954-1936	0,14	14	0,07	0,20	1,3
Byrd Station 11	1840-1780	0,28	28	0,14	0,49	1,0

(1): Tout le nickel est supposé d'origine extraterrestre; la matière extraterrestre est de composition chondritique carbonée I. (2): Déposition uniforme. (3): Déposition similaire à celle du Sr-90. (4): Déposition proportionnelle aux taux d'accumulation des précipitations. (5): Accumulation de la neige douteuse. (6): Moyenne pondérée à partir des valeurs pour Amundsen-Scott Station et Plateau Station.

FIG. 20 - Dépôt annuel du Nickel sur le Plateau Antarctique Est



tion des concentrations en plomb semblable à celle rencontrée au Groenland, où cette évolution est liée à la contamination industrielle de l'hémisphère nord.

III.4.3. EXTRAPOLATION DES TAUX DE DEPOSITION DU NICKEL A L'ENSEMBLE DU GLOBE TERRESTRE.

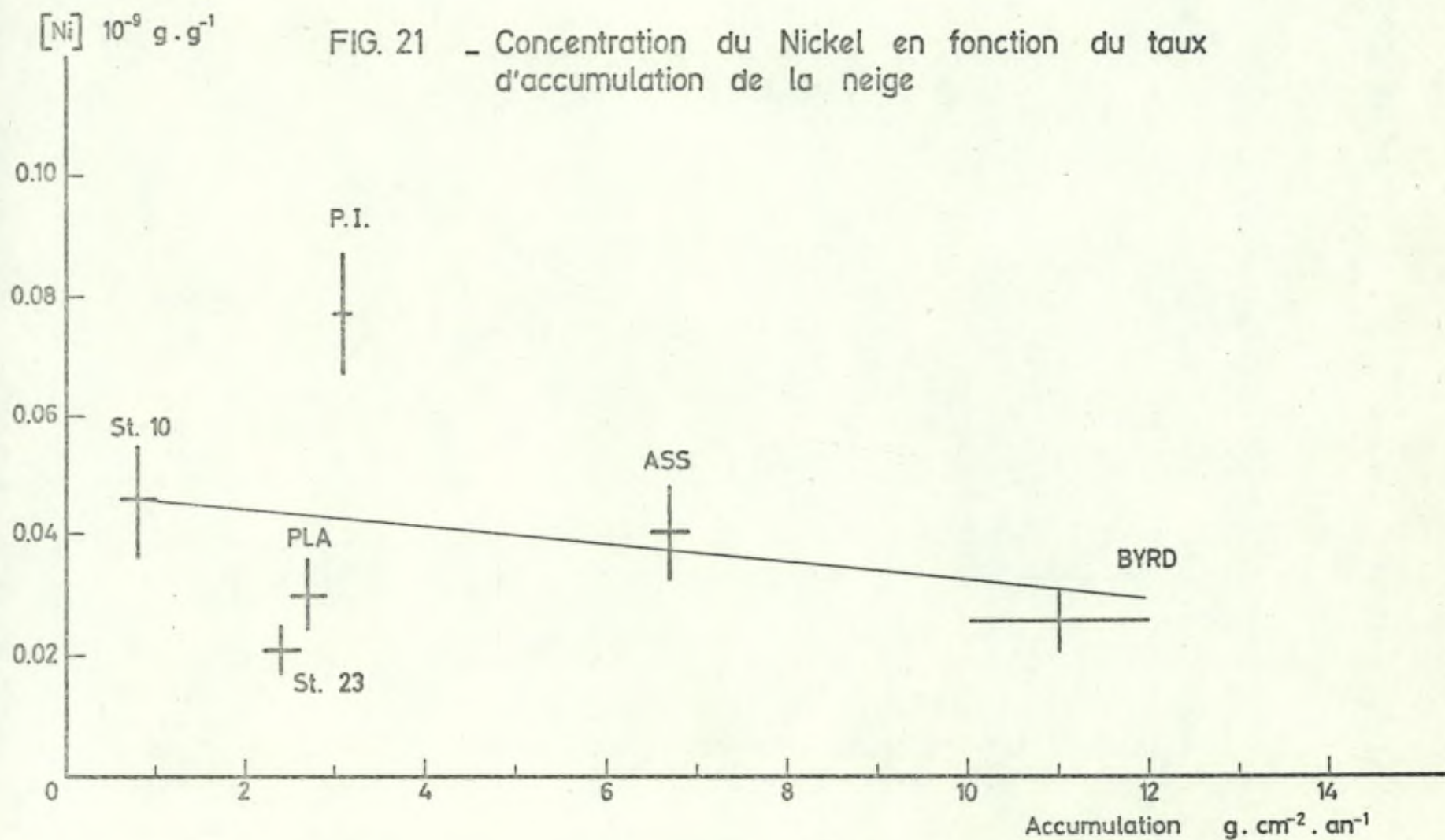
L'extrapolation à l'ensemble du globe terrestre des taux de déposition obtenus en Antarctique est difficile. La difficulté réside principalement dans le manque d'informations sur la façon dont la déposition en matière extraterrestre varie avec la latitude. De plus quel que soit le mode de calcul adopté, la valeur obtenue n'est valable que pour les intervalles de temps étudiés.

Nous avons tenté de déterminer quel type d'extrapolation adopter en examinant la variation des concentrations et des taux de déposition du nickel en fonction du taux d'accumulation de la neige (fig. 21 et 22). Remarquons que dans ces figures, nous ne tenons pas compte d'éventuelles variations dans le temps. De plus elles sont données à titre indicatif car si la teneur en nickel à Plateau Station et Amundsen-Scott Station est bien connue, il n'en est pas de même pour les autres stations où les analyses sont peu nombreuses.

La figure 21 indique que les concentrations ne sont pas liées aux taux d'accumulation de la neige. En effet, la faible pente négative peut s'expliquer par une déposition sèche relativement plus importante dans le cas des plus faibles accumulations.

La concentration de nickel étant indépendante de l'accumulation de la neige, il va de soi que la déposition dépend au contraire fortement de cette dernière (fig. 22). Etant donné la petite gamme d'accumulations couverte en Antarctique, il est difficile d'extrapoler valablement la déposition à l'ensemble du globe terrestre, où l'accumulation moyenne est de $80 \text{ g cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ (ERIKSSON 1960).

En conclusion, des extrapolations basées sur une déposition uniforme (indépendante de l'accumulation) ou directement proportionnell



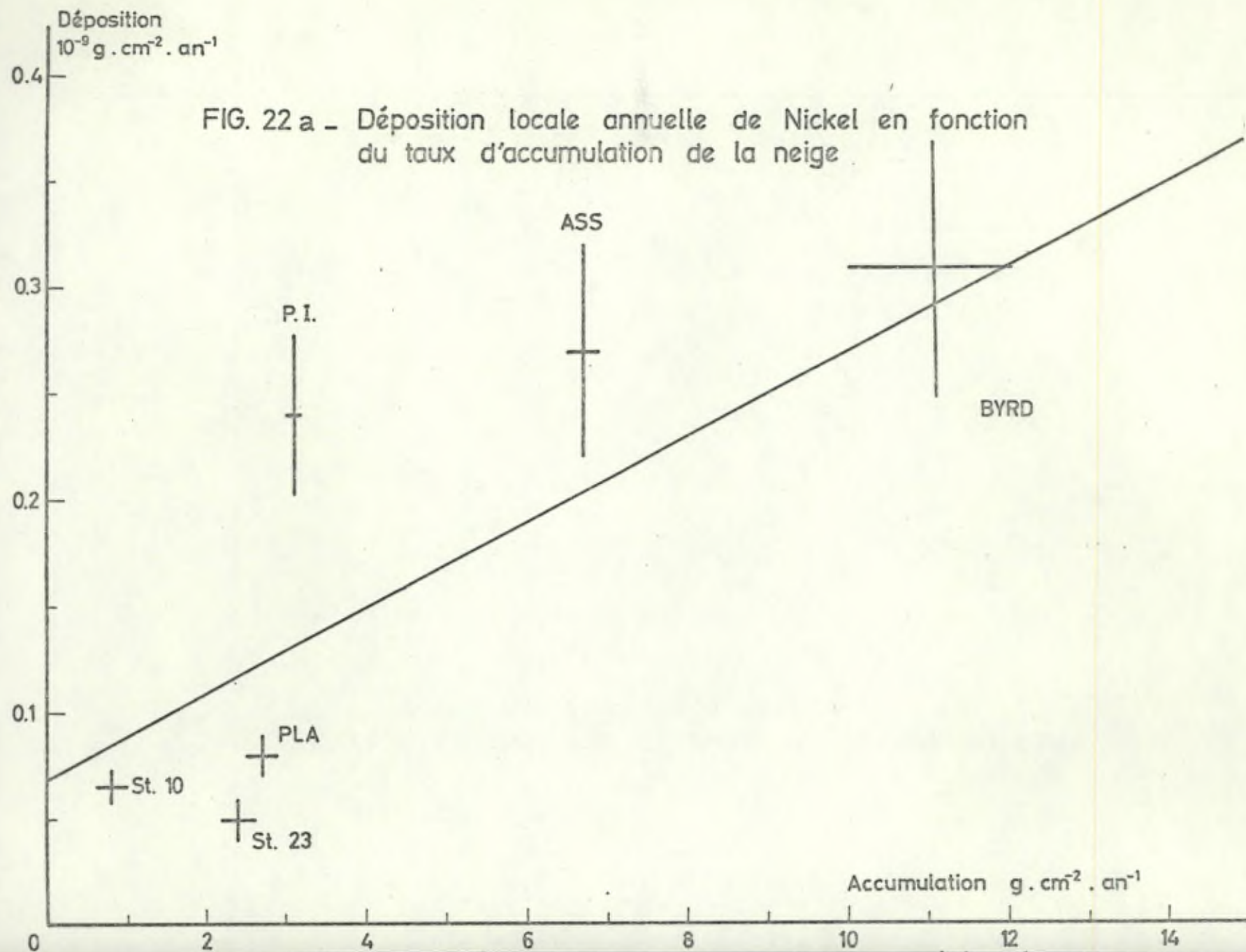
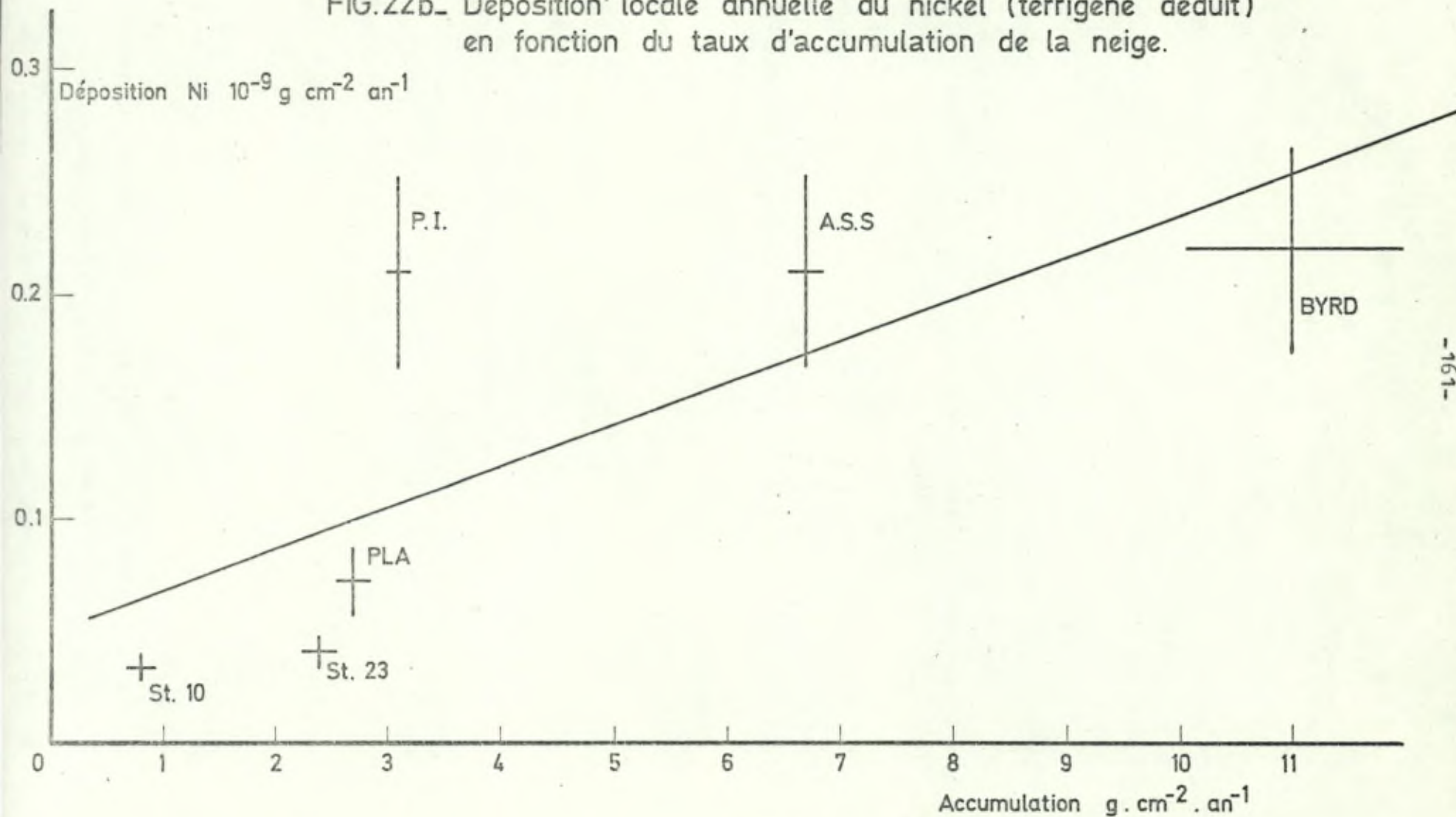


FIG.22b. Dépôt local annuel du nickel (terrigne déduit)
en fonction du taux d'accumulation de la neige.



au taux d'accumulation conduisent à des limites, inférieure dans le premier cas et supérieure dans le second.

Il nous semble plus raisonnable d'adopter le point de vue de WASSON (1963), qui conclut que la fraction soluble de la matière extraterrestre devrait suivre un comportement similaire à celui des traceurs radioactifs injectés dans la haute stratosphère.

Dans cet ordre d'idées, E. PICCIOTTO a proposé d'assimiler le mode de retombée du nickel extraterrestre, et donc de l'ensemble de la matière extraterrestre, à celui du Sr-90. BROCAS et PICCIOTTO (1967) citent les travaux de FEELY et al. (1966), lesquels ont montré que ce radionuclide était distribué presque uniformément dans la stratosphère de l'hémisphère sud, au cours des années 1964 et 1965.

En 1964 la déposition moyenne de Sr-90 dans l'hémisphère sud était de $1,7 \text{ mCi km}^{-2}$, tandis qu'à Amundsen-Scott Station elle était de $0,6 \text{ mCi km}^{-2}$ (WILGAIN 1970). Un facteur de correction égal à 2,8 ($1,7 : 0,6$), apporté à la déposition du nickel à Amundsen-Scott Station permet donc d'extrapoler cette déposition à l'hémisphère sud. On peut raisonnablement supposer que la matière extraterrestre se dépose de manière identique dans les deux hémisphères. Il est donc permis d'étendre l'extrapolation, faite pour l'hémisphère sud, à l'ensemble du globe terrestre. WILGAIN (1970) constate que la déposition du Sr-90 est sensiblement la même, pendant la période 1955 à 1964, aux diverses stations du Plateau Antarctique Est (Amundsen-Scott Station, Pôle d'Inaccessibilité Relative, Stations 10, 13 et 15 de la QMLT I), et cela bien que les taux d'accumulation de la neige varient d'un facteur 2. En conséquence il est raisonnable d'extrapoler les taux de déposition, pour les diverses stations du Plateau Est, de la même façon que pour Amundsen-Scott Station.

A Byrd Station (Plateau Antarctique Ouest), la retombée en Sr-90 est plus faible (1,25 fois) que sur le Plateau Est (WILGAIN 1970). De ce fait le taux de déposition de matière extraterrestre, calculé à partir des valeurs obtenues pour cette base, doit être corrigé par un facteur 3,5.

Le mode d'extrapolation à partir du Sr-90, décrit ci-dessus, peut être retenu puisque PARKIN (1969) démontre que la presque totalité

de la matière extraterrestre atteint la surface du globe sous une forme extrêmement divisée. Seuls les sédiments océaniques (intégrant de grands intervalles de temps) peuvent, selon PARKIN, recéler des particules insolubles : produits d'ablation dans l'atmosphère de gros météorides.

Nous avons donc à notre disposition trois modes d'extrapolation, des dépositions locales de nickel, à l'entièreté du globe terrestre. Nous en rappelons brièvement les caractéristiques.

1. Déposition uniforme (limite inférieure). On multiplie les taux de déposition locaux par la surface de la Terre.
2. Déposition semblable à celle du Sr-90. On corrige les taux de déposition locaux par un facteur, qui correspond au rapport entre les dépositions en Sr-90, pour l'ensemble de l'hémisphère sud d'une part et pour les diverses stations antarctiques d'autre part.
3. Déposition proportionnelle aux taux d'accumulation des précipitations. Dans ce cas le calcul est basé sur la valeur moyenne des précipitations pour tout le globe : $80 \text{ g d'eau cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ (ERIKSSON 1960).

Nous reprenons au tableau 31 les estimations du taux de déposition de matière extraterrestre sur tout le globe, calculées depuis chaque station antarctique et en supposant que tout le nickel est d'origine extraterrestre. Cette hypothèse conduit à des limites supérieures.

Poussant plus loin le raisonnement, nous pouvons recalculer les taux de déposition de matière extraterrestre après déduction du nickel supposé terrigène. Ces valeurs sont présentées au tableau 32.

Il nous apparaît raisonnable de retenir la valeur proposée pour l'ensemble du Plateau Antarctique Est, obtenue en extrapolant suivant le modèle de la déposition du Sr-90. Cette valeur est calculée à partir de la moyenne pondérée des échantillons à Amundsen-Scott Station et Plateau Station, où la concentration en nickel est bien connue en raison du grand nombre d'échantillons analysés.

La valeur adoptée est donc pour toute la surface du globe, et pendant l'intervalle de temps 1936-1954 :

160.000 tonnes par an

avec une dispersion de 37.000 T an^{-1} (Plateau Station 1943-1949) à

TABLEAU 32: DEPOSITION ANNUELLE DE MATIERE EXTRATERRESTRE (NICKEL TERRESTRE DEDUIT) (1)

Site Taux d'accumulation de la neige en $\text{g cm}^{-2} \text{an}^{-1}$	Années présumées	Déposition locale $10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \text{an}^{-1}$		Déposition annuelle sur le globe terrestre 10^6 T an^{-1}		
		Nickel	Matière	I (2)	II (3)	III (4)
Amundsen-Scott Station 6,7	1952-1951	0,24	23	0,12	0,33	1,4
	1950-1949	0,17	16	0,08	0,23	1,0
	1952-1949	0,21	20	0,10	0,28	1,2
Plateau Station 2,7	1949-1943	0,027	2,6	0,013	0,037	0,4
	1941-1936	0,081	7,9	0,039	0,110	1,2
	1954-1947	0,120	11,5	0,058	0,160	1,7
	1954-1936	0,073	7,1	0,036	0,100	1,1
Station du Pôle d'Inac- cessibilité Relative 3,1	1953-1950	0,21	21	0,10	0,21	2,7
QMLT II Station 10 0,8 Station 14 (5) 3,5 Station 23 2,4	1944-1926	0,034	3,3	0,017	0,047	1,7
	1956-1953	0,390	38,0	0,189	0,528	4,3
	1940-1935	0,041	4,0	0,020	0,056	0,7
Plateau Antarctique Est (6)	1954-1936	0,12	11	0,056	0,16	1,1
Byrd Station 11	1780-1840	0,22	21	0,11	0,37	0,78

(1) Seule la quantité de nickel estimée extraterrestre est prise en considération pour le calcul des dépositions; la matière extraterrestre est supposée de composition chondritique carbonée I.

(2) Déposition uniforme. (3) Déposition similaire à celle du Sr-90. (4) Déposition proportionnelle au taux d'accumulation des précipitations. (5) Accumulation de la neige douteuse. (6) Moyenne pondérée à partir des valeurs pour Amundsen-Scott Station et Plateau Station.

330.000 T an⁻¹ (Amundsen-Scott Station 1951-1952).

Notons que pour une même station, le taux de déposition du nickel, et donc de la matière extraterrestre, varie fortement en l'espace de quelques années. Citons l'exemple de Plateau Station où la retombée de matière extraterrestre est estimée à :

110.000 T an⁻¹ entre 1936-1941
37.000 T an⁻¹ entre 1943-1949
160.000 T an⁻¹ entre 1947-1954.

S'il s'avérait que la déposition de matière extraterrestre est uniforme, la valeur moyenne proposée serait de 6.10^4 T an⁻¹. Dans le cas d'une déposition proportionnelle au taux d'accumulation des précipitations, cette valeur atteindrait $1,1.10^6$ T an⁻¹. Cette dernière estimation est cependant en contradiction avec les résultats les plus récents.

Un cas particulier se présente. A Plateau Station (niveau 1943-1949) nous constatons une indépendance (fig. 18) des teneurs en nickel vis-à-vis des teneurs en K, Mn et Fe, lesquels sont surtout des traceurs des sources terrestres. On peut donc attribuer une origine extraterrestre à tout ce nickel, dont la teneur extrêmement basse conduit à une estimation de la déposition de matière extraterrestre sur tout le globe (similaire à celle du Sr-90) de :

50.000 T an⁻¹

III.4.4.COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS PAR D'AUTRES AUTEURS.

De nombreuses déterminations du flux de matière extraterrestre ont été faites, au cours des dernières décennies, par différents auteurs utilisant des méthodes fort diverses portant sur des domaines de masses et des intervalles de temps très variés.

Au cours des dernières années la plupart des investigateurs ont été amenés, après une mise au point de plus en plus poussée de leurs techniques, à revoir leurs estimations, les premières ayant été généralement surestimées. (tableau 33).

TABLEAU 33 ESTIMATION DE LA DEPOSITION DE MATIERE EXTRATERRESTRE SUR LA TERRE

Référence	Méthode	Type de méthode (1)	Taux de déposition en T an ⁻¹
<u>INTERVALLES DE TEMPS COURTS</u>			
Ce travail	analyse du Ni dans le névé antarctique	NS	$< 2 \cdot 10^5$
DELANY et al (1967)	récolte de poussière	S	$< 2 \cdot 10^5$
NAUMANN (1966)	pénétration des satellites	S	$4 \cdot 10^4$ à $2 \cdot 10^5$
NEWKIRK et EDDY (1964)	coronagraphe	S	$< 4 \cdot 10^5$
SHOEMAKER et LOWERY (1965)	ondes infrasoniques	S	$4 \cdot 10^4$
<u>INTERVALLES DE TEMPS LONGS</u> $\gg 10^4$ ans			
PETTERSSON et ROTSCI (1950) (1952)	analyse du Ni dans les sédiments pélagiques	NS	$1,4 \cdot 10^6$
BONNER et LOURENCO (1965)	analyse du Ni dans les sédiments pélagiques	NS	$4 \cdot 10^5$
BARKER et ANDERS (1968)	analyse des Os et Ir dans les sédiments pélagiques	NS	$< 10^5$
YOKOYAMA (1968)	radionuclide cosmogénique Al ²⁶	S	10^3 à 10^5
van de HULST (1947)	lumière zodiacale	S	$2 \cdot 10^5$
INGHAM (1961)	lumière zodiacale	S	$7 \cdot 10^1$ à $7 \cdot 10^2$ (2)
Divers auteurs	sphérules océaniques	S	$4 \cdot 10^2$ à $4 \cdot 10^3$ (2)

(1) les méthodes sont classées en non-sélectives (NS) et sélectives (S) suivant qu'elles intègrent ou non la totalité du domaine de masse

(2) calculé par PARKIN et TILLES (1968)

Parmi les méthodes faisant appel à l'analyse chimique, les travaux effectués par PETTERSSON et ROTSCHI (1950, 1952), BONNER et LOURENCO (1965) et BARKER et ANDERS (1968) peuvent seuls à l'heure actuelle encore convaincre. Bien que les résultats obtenus dans les sédiments océaniques intègrent des intervalles de temps plus longs et couvrent beaucoup mieux l'ensemble du domaine de masses (voir PARKIN 1969), ce sont les seuls avec lesquels nous puissions établir une comparaison valable. En effet les principes et les hypothèses de départ sont semblables. Nos résultats sont en accord raisonnable avec ceux obtenus par BARKER et ANDERS, et tendent à montrer que seule une partie du nickel des sédiments océaniques peut être d'origine extraterrestre.

ANDERS (communication personnelle à PICCIOTTO) pense que normalement notre estimation devrait être inférieure à la leur ($50.000 \text{ à } 100.000 \text{ T an}^{-1}$), puisque l'intervalle de temps court étudié dans nos travaux ne nous permet pas d'intégrer le flux produit par la désintégration d'objets très volumineux (événement rare). Cet effet ne peut à notre avis être très marqué, car la conséquence d'une augmentation brutale du flux dans un temps court, mais dont la contribution est noyée dans celle d'un laps de temps très long, doit être atténuée. De plus, si la déposition est variable dans le temps, elle doit présenter des minima neutralisant l'effet de ces gros objets.

La comparaison directe de nos résultats avec ceux obtenus par des méthodes dites sélectives (n'intégrant qu'une fraction du spectre de masses) est plus difficile. Cependant si l'on tient compte de ce que l'apport est probablement surtout le fait des petites masses, nous constatons un accord entre nos valeurs et les limites supérieures déterminées par les méthodes de récolte de poussières (DELANY et al. 1967) et de pénétration sur les satellites (NAUMANN 1966).

CHAPITRE 5

COMPOSANTE TERRIGENE

Pour le Plateau Antarctique Est nous pouvons, à partir de l'abondance relative du fer terrestre (Fe total - Fe extraterrestre), calculer la composante terrigène pour chacun des éléments analysés dans nos échantillons (tableau 34). Nous supposons une composition crustale moyenne. Cette hypothèse est vraisemblablement plus satisfaisante que celles qui font appel à des apports granitique ou basaltique par exemple, car ces derniers font souvent apparaître, dans le calcul, des contributions terrigènes négatives pour certains éléments. Nous estimons à environ 50 ppb l'apport terrigène dans le névé du Plateau Est.

A partir de leurs résultats en silicium, MUROZUMI et al. (1969) calculent un apport terrigène de l'ordre de 2 ppb dans le névé de Byrd Station (Plateau Ouest). Cette même contribution, calculée par nous à partir de la teneur en fer terrestre, devrait être de 100 ppb. Si cette valeur est correcte, celle de MUROZUMI et al. est largement sousestimée; ce qui semblerait indiquer une perte de poussières minérales, fort plausible, au cours de leur processus analytique.

TABLEAU 34 : COMPOSANTE TERRESTRE DANS LE NEVE AUX STATIONS DU PLATEAU ANTARCTIQUE EST
(terrestre = croûte terrestre moyenne)

Site	Années présumées	Composante terrestre en 10^{-9} g par g de névé					
		Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe
Amundsen-Scott Station	1952-1951	1,88	1,85	1,66	3,30	0,076	4,5
	1950-1949	1,09	1,08	0,97	1,92	0,044	2,6
	moyenne 1952-1949	1,49	1,47	1,32	2,63	0,060	3,6
Plateau Station	1949-1943	1,20	0,95	1,07	1,69	0,039	2,3
	1941-1936	1,26	1,24	1,11	2,88	0,051	3,0
	1954-1948	0,77	0,76	0,68	1,36	0,031	1,8
	moyenne 1954-1936	1,02	0,98	0,96	1,97	0,040	2,4
Station du Pôle d'Inaccessibilité Relative	1953-1950	2,24	2,21	1,99	3,94	0,087	5,4
QMLT II Station 10	1944-1926	1,09	1,07	0,96	1,91	0,044	2,6
Station 14	1956-1953	0,65	0,64	0,58	1,14	0,026	1,5
Station 23	1940-1935	1,17	1,15	1,03	2,05	0,047	2,8
Plateau Antarctique Est (moyenne)	1954-1936	1,17	1,09	1,07	2,18	0,046	2,8

Le tableau 28 reprend les valeurs des composantes terrigènes à Byrd Station.

L'examen des rapports Na/Ni, Mg/Ni, K/Ni et Ca/Ni, établis pour la Base Roi Baudouin (tableau 29), semble a priori suggérer pour ces éléments une origine terrigène. Toutefois ceci est en contradiction avec le rapport Fe/Ni très proche de la valeur chondritique. Par ailleurs ces rapports "terrigenes" sont apparamment dus au hasard, car une grosse part des Na, Mg, K et Ca est sans aucun doute due à un apport marin. De plus aucun argument ne permet d'étayer la supposition d'une contribution continentale particulièrement enrichie en nickel à la Base Roi Baudouin. Comme pour la matière extraterrestre, il est difficile de faire la part de la contribution terrigène dans cette région. Nous ne pouvons en avancer qu'une limite supérieure de 150 ppb environ, en supposant que tout le fer est terrestre et pour une composition crustale moyenne.

CHAPITRE 6

COMPOSANTE MARINE

Il serait vain de vouloir tirer des conclusions rigoureuses, quant à la contribution marine, à partir de la composante résiduelle obtenue par soustraction des fractions extraterrestre et terrigène des concentrations totales. En effet cette composante supposée marine est certainement sujette à caution, car elle dépend :

- de la précision des concentrations globales, qui affecte surtout les rapports chimiques;
- des hypothèses qui régissent l'estimation des contributions extraterrestre et terrigène;
- de la connaissance, qui reste approximative, des abondances chimiques dans chacune de ces deux sources.

III.6.1. PLATEAU ANTARCTIQUE EST.

En éliminant, parmi les rapports chimiques "marins", quelques valeurs aberrantes (rapports négatifs, ou totalement contradictoires avec l'un ou l'autre des modèles suggérés pour les aérosols : fractionnés ou non-fractionnés), il apparaît que la composante marine sur le

Plateau Est présente des rapports d'abondances compatibles avec un apport d'aérosols marins aux éléments chimiques fractionnés. Cette constatation, peu évidente pour le rapport Na/Mg, l'est beaucoup plus pour les valeurs Na/K et Na/Ca. Les valeurs reprises dans le tableau 36 confirment les "rapports fractionnés" déjà trouvés à partir des concentrations globales (tableau 26). Cette conclusion est en opposition avec les affirmations de MUROZUMI et al. (1969) qui prétendent que, en quelque endroit que ce soit du Continent Antarctique, l'apport marin doit conserver les rapports des abondances chimiques dans l'eau de mer. Cette dernière théorie est d'ailleurs en complet désaccord avec les plus récents travaux de CHESSELET (1970, communication personnelle) et BUAT-MENARD (1970), qui confirment que loin des côtes, et à l'abri de la contribution par des embruns, l'apport marin est le fait de petits aérosols fractionnés.

MUROZUMI et al. ont mis en doute nos premières déterminations pour Plateau Station et Amundsen-Scott Station (HANAPPPE et al. 1968). Pour des raisons déjà discutées, nous avons abandonné ces résultats; mais les rapports Na/K, Na/Mg et Na/Ca que nous avons obtenus au cours d'analyses ultérieures (ce travail) n'en demeurent pas moins en contradiction avec ceux de ces auteurs. D'autre part, leur affirmation selon laquelle nous aurions contaminé nos échantillons en K, Ca et Mg ne peut résister aux arguments que nous avons déjà développés au chapitre III.1.

Le tableau 35 donne les valeurs pour la composante marine sur le Plateau Est.

III.6.2. PLATEAU ANTARCTIQUE OUEST.

L'examen du tableau 28 montre, que dans le cas de Byrd Station, les conclusions en ce qui concerne l'apport marin ne sont pas nettes. Quelle que soit l'hypothèse de départ pour la composition de la matière terrigène, il apparaît dans la composante résiduelle (supposée marine) des valeurs négatives, ou encore des abondances telles que leurs rapports sont incompatibles avec l'un ou l'autre des modèles proposés pour les aérosols.

TABLEAU 35 : COMPOSANTE MARINE DANS LE NEVE AUX STATIONS DU PLATEAU ANTARCTIQUE EST

Site	Années présumées	Composante marine en 10^{-9} g/g de névé			
		Na	Mg	K	Ca
Amundsen-Scott Station	1952-1951	13	0,00	2,29	0,48
	1950-1949	6,8	2,07	5,41	0,88
	moyenne 1952-1949	10	1,01	3,81	0,68
Plateau Station	1949-1943	22	1,97	2,16	1,79
	1941-1936	21	3,77	3,11	1,68
	1954-1948	20	5,66	3,54	6,87
	moyenne 1954-1936	21	3,76	2,92	3,40
Station du Pôle d'Inaccessibilité Relative	1953-1950	18	3,32	0,47	7,21
QMLT II Station 10	1944-1926	13	1,78	1,62	2,12
Station 14	1956-1953	16	3,92	3,76	15,0
Station 23	1940-1935	16	1,79	-0,53	1,23
Plateau Antarctique Est (moyenne)	1954-1936	18	2,89	2,72	2,54

TABLEAU 36 : RAPPORTS DES ABONDANCES CHIMIQUES DANS LA SOURCE "MARINE" AUX STATIONS
DU PLATEAU ANTARCTIQUE EST.

Site	Années présumées	Na/Mg	Na/K	Na/Ca
Amundsen-Scott Station	1952 - 1951	14	4,5	5,6
	1950 - 1949	0,8	3,7	2,8
	moyenne 1952 - 1949	9,7	4,0	4,2
Plateau Station	1949 - 1943	12	11	13
	1941 - 1936	6,7	7,4	13
	1954 - 1948	4,2	6,7	8,0
	moyenne 1954 - 1936	7,8	8,5	11
Station du Pôle d'Inaccessi- bilité Relative	1953 - 1950	5,4	23	2,7
QMLT II Station 10	1944 - 1926	7,5	2,5	7,7
	Station 14 1956 - 1953	4,5	11	1,1
	Station 23 1940 - 1935	8,9	-	13
Plateau Antarctique Est (moyenne)*	1954 - 1936	8,2	7,2	9,2
Océan (TUREKIAN 1969)		8,4	28	26
Aérosols marins (MORELLI 1968)		6	5,5	4,3

*: Moyenne pondérée à partir de deux stations représentatives : Amundsen-Scott Station et Plateau Station.

Cependant, il nous paraît impensable que l'apport marin ne se fasse pas sentir sur le Plateau Ouest de la même façon que sur le Plateau Est. Admettons toutefois que la position géographique de Byrd Station est fort différente de celle des stations du Plateau Est : affleurements rocheux plus nombreux et plus proches, altitude moins élevée, proximité plus grande de l'océan, précipitations plus abondantes. Cette situation peut éventuellement compliquer le problème et rendre l'interprétation impossible, en raison du petit nombre d'échantillons analysés (3).

Sur un autre plan, rappelons que des mesures faites sur un même échantillon de Byrd Station (66-A-6), par MUROZUMI et al. (1969) et nous-mêmes, conduisent à des résultats analytiques comparables. Ces résultats sont en désaccord avec les valeurs moyennes que nous avons obtenues sur d'autres échantillons en provenance de cette base. Pour cette raison nous soupçonnons MUROZUMI et al. d'avoir perdu des alcalins et alcalino-terreux, sous forme de particules insolubles d'origine terrigène, lors de la fusion et du siphonnage de leurs échantillons. Le problème demeure entier, et sa résolution implique l'analyse de nouveaux échantillons à prélever dans ce but.

III.6.3. REGIONS COTIERES.

Pour la Base Roi Baudouin, il ne nous est pas possible de procéder à la définition des différentes sources, suivant le modèle utilisé pour les autres régions. Les rapports Na/Mg, Na/K et Na/Ca non corrigés (tableau 29) semblent indiquer une prépondérance attendue de l'apport marin, et cela sous une forme intermédiaire entre l'eau de mer et les aérosols fractionnés. En effet une contribution non négligeable d'embruns (non ou peu fractionnés) vient s'ajouter aux fins aérosols fractionnés, ce qui est en accord avec les observations de BUAT-MENARD (1970) pour les régions côtières.

CHAPITRE 7

DEPOSITION ANNUELLE DE MATIERE

III.7.1. DEPOSITION DE MATIERE EN CHAQUE STATION.

A partir des valeurs des concentrations des éléments, et de chacune de leurs composantes terrigène, extraterrestre et marine, ainsi que des taux d'accumulation de la neige (CROZAZ et al. 1964, PICCIOTTO et al. 1969, DE BLANDER 1970), nous calculons les taux de déposition annuelle pour chaque élément, chacune des sources et chaque station. Le tableau 37 reprend l'ensemble de ces valeurs. Pour la Base Roi Baudouin et Byrd Station, où nous n'avons pas pu définir les différentes contributions, nous donnons la déposition totale pour chaque élément. Pour les autres stations (Plateau Est) nous donnons également, pour chaque apport, le total de la matière déposée en supposant :

- le nickel = 1,03% de la matière extraterrestre
- le fer = 5,63% de la matière terrigène
- les Na, Mg, K, Ca de la composante résiduelle + une part de Cl ($1,8 \times \text{Na}$) + une part estimée de sulfate = la matière d'origine marine.

La matière totale déposée est la somme des trois composantes.

TABLEAU 37 DEPOSITION ANNUELLE DE MATIERE EXTRATERRESTRE, TERRIGENE ET MARINE EN DIFFERENTES STATIONS DU CONTINENT ANTARCTIQUE.

Ligne 1 : déposition totale (1) Ligne 2 : déposition de la composante extraterrestre Ligne 3 : déposition de la composante terrigène Ligne 4 : déposition de la composante marine									
Station accumulation en g cm ⁻² an ⁻¹	Années présu- mées	Déposition en 10 ⁻⁹ g cm ⁻² an ⁻¹							
		Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Mat.
Amundsen-Scott Station 6,7	1952	80	19	34	22	0,56	27	0,23	700
	à	0,11	1,9	0,01	0,23	0,04	3,8	0,21	20
	1949	10	9,8	8,8	18	0,40	24	0,02	425
		67	6,8	26	4,6	-	-	-	250
Plateau Station 2,7	1954	59	14	10	14	0,20	7,6	0,08	330
	à	0,04	0,60	0,003	0,07	0,01	1,2	0,07	7
	1936	2,8	2,6	2,6	5,3	0,10	6,5	0,01	115
		57	10	7,9	9,2	-	-	-	210
Station du Pôle d'Inaccessibili- té Relative 3,1	1953	63	19	7,5	33	0,42	20	0,23	530
	à	0,11	2,0	0,01	0,23	0,04	3,9	0,21	20
	1950	6,7	6,6	6,0	12	0,26	16	0,02	290
		54	10	1,4	22	-	-	-	220
QMLT II Station 10 0,8	1944	12	2,6	2,1	3,3	0,22	2,7	0,04	80
	à	0,02	0,33	0,002	0,04	0,01	0,64	0,03	3,3
	1926	0,87	0,86	0,78	1,5	0,04	2,1	0,01	37
		10	1,4	1,3	1,7	-	-	-	37
QMLT II Station 14 3,5	1956	60	20	15	56	0,70	13	0,39	375
	à	0,21	3,7	0,02	0,43	0,07	7,2	0,39	40
	1953	2,3	2,2	2,0	4,0	0,09	5,3	0,01	90
		56	14	13	53	-	-	-	250
QMLT II Station 23 2,4	1940	41	7,4	1,2	7,9	0,29	7,4	0,05	250
	à	0,02	0,38	0,002	0,05	0,01	0,77	0,04	4
	1935	2,8	2,8	2,5	4,9	0,11	6,7	0,01	120
		38	4,3	1,3	3,0	-	-	-	125
Byrd Station 11 (1)	1780 à 1840	275	30	74	39	0,52	41	0,29	-
Base Roi Baudouin 40 (1)	1962	7800	920	840	680	4	320	7,2	-

Dans le tableau 38 nous détaillons ces valeurs pour chaque niveau de Plateau Station et Amundsen-Scott Station, de façon à faire apparaître d'éventuelles variations des dépositions au cours du temps. De même nous y incluons les moyennes pondérées pour le Plateau Est, estimées à partir des valeurs obtenues pour ces deux dernières bases. Nous constatons que, quel que soit l'intervalle de temps, la déposition de matière minérale est plus importante à Amundsen-Scott Station où l'accumulation de neige est plus élevée. En fait la composante marine est assez constante d'un échantillonnage à l'autre, mais c'est surtout l'apport terrigène qui semble croître avec l'abondance des précipitations. La composante extraterrestre varie également, mais la seule chose que nous puissions dire est qu'elle paraît augmenter entre 1936 et 1954 (analogie avec la fig. 20).

Pour le Plateau Antarctique Est (moyenne pondérée) nous constatons que les apports marin et terrigène se font à parts égales; tandis que la matière extraterrestre contribue pour moins de 5% à la déposition totale. (Fig. 23)

III. 7.2. DEPOSITION DE MATIERE SUR LE CONTINENT ANTARCTIQUE.

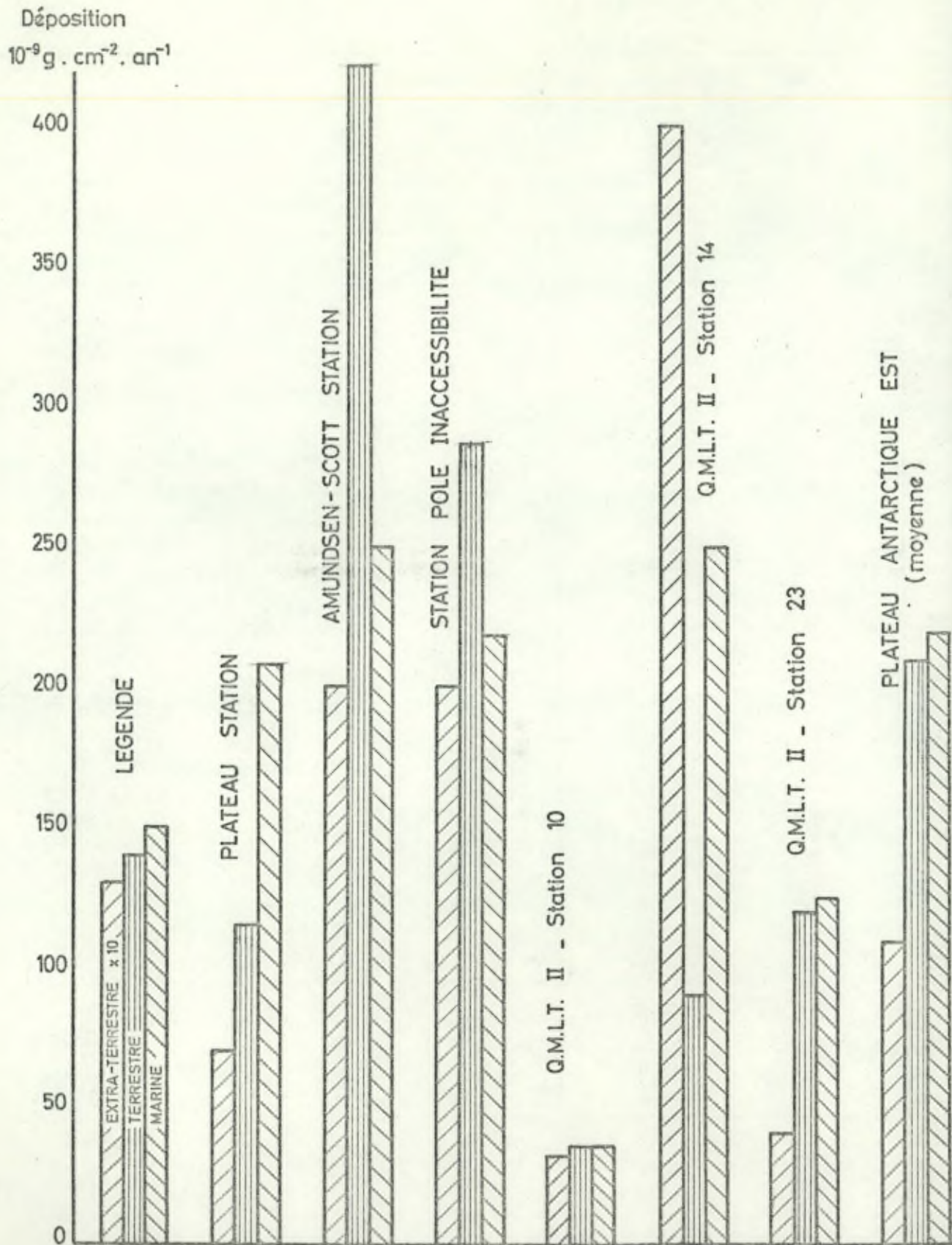
Pour des raisons que nous avons déjà évoquées dans ce texte la retombée de matière, quelles que soient ses sources, est très inférieure sur le Continent Antarctique, à la déposition sur les autres continents. Nous allons cependant tenter de calculer la quantité de sels minéraux déposés annuellement par les sources extraterrestre, continentale et marine.

Il est nécessaire de rappeler quelques paramètres qui régissent cette estimation. Le Continent Antarctique a une superficie de $13,62 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ et une accumulation moyenne de neige de $15 \pm 3 \text{ g cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ (GIOVINETTO 1965). De ces données est exclue la péninsule de Palmer, qui représente quelques % de la surface totale du continent. Cette région est en effet très mal connue, car elle est occupée presque entièrement par une chaîne de montagnes (prolongement de la Cordillère

TABEAU 38 DEPOSITION DE MATIERE EXTRATERRESTRE, TERRIGENE ET MARINE
SUR LE PLATEAU ANTARCTIQUE EST.

Ligne 1 : déposition totale Ligne 2 : déposition de la composante extraterrestre Ligne 3 : déposition de la composante terrigène Ligne 4 : déposition de la composante marine									
Station accumulation en $g\ cm^{-2}\ an^{-1}$	Années présumées	Déposition en $10^{-9}\ g\ cm^{-2}\ an^{-1}$							
		Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Mat.
Amundsen-Scott Station 6,7	1949	53	23	43	19	0,55	21	0,24	525
	à	0,09	1,6	0,01	0,18	0,03	3,1	0,17	16
	1950	7,3	7,2	6,5	13	0,29	17	0,07	310
		46	14	36	5,9	-	-	-	200
	1951	100	15	25	25	0,58	34	0,29	850
	à	0,13	2,3	0,01	0,27	0,05	4,5	0,24	23
Plateau Station 2,7	1952	13	12	11	22	0,51	30	0,05	535
		87	0,00	15	3,2	-	-	-	300
	1936	59	14	10	11	0,16	9,7	0,09	350
	à	0,04	0,73	0,003	0,09	0,01	1,5	0,08	8
	1941	3,4	3,3	3,0	7,8	0,14	8,1	0,01	145
		57	10	8,4	4,5	-	-	-	200
	1943	62	8,1	8,9	9,5	0,11	6,8	0,035	315
	à	0,02	0,27	0,003	0,03	0,005	0,54	0,027	2,5
	1949	3,2	2,6	2,9	4,6	0,11	6,2	0,008	110
		59	5,3	5,8	4,8	-	-	-	215
	1948	57	18	12	23	0,35	6,5	0,12	310
	à	0,05	0,81	0,003	0,09	0,02	1,6	0,12	12
Plateau Est (moyenne)	1954	2,1	2,1	1,8	3,7	0,08	4,9	0,01	85
		54	15	9,6	18	-	-	-	215
	1936	66	16	18	17	0,31	14	0,13	450
	à	0,06	1,0	0,005	0,12	0,02	2,0	0,11	11
	1954	5,1	4,9	4,6	9,3	0,19	12	0,01	210
		60	9,0	14	7,7	-	-	-	220

FIG. 23 _ Déposition de matière extra-terrestre, terrestre et marine sur le Plateau Antarctique EST



des Andes). La détermination de l'accumulation de neige y est évidemment fort malaisée. Par contre dans l'estimation de la superficie est comprise la surface des "ice shelf" (glace d'origine continentale flottant sur la mer et rattachée au continent).

A partir des valeurs de la superficie et de l'accumulation des précipitations, il est aisé de calculer qu'il tombe annuellement sur l'Antarctique 2.050 km^3 de neige (exprimé en eau).

MATIERE EXTRATERRESTRE.

La poussière extraterrestre constitue la fraction la moins importante de la matière déposée annuellement sur le Continent Antarctique : moins de 5% sur le Plateau Est.

Nous admettons que la retombée de cette matière est semblable à celle du Sr-90 (voir III.4.3) et que la déposition annuelle est à peu près uniforme sur tout le Plateau Est, malgré des différences dans les taux d'accumulation de la neige. D'autre part la retombée de Sr-90 n'est pas très différente, sur le Plateau Ouest, de ce qu'elle est sur le Plateau Est (WILGAIN 1970). Cette dernière région n'est d'ailleurs pas loin de représenter les 8/10 de la surface continentale totale. En conséquence une bonne approximation consiste à extrapoler la déposition de matière extraterrestre sur cette région au continent tout entier.

Ce mode de raisonnement conduit à la valeur de retombée extraterrestre pour tout le continent de

$$\text{ou encore de } 110 \text{ g km}^{-2} \text{ an}^{-1} \quad \frac{1.500 \text{ T an}^{-1}}$$

MATIERE TERRIGENE

Le peu d'informations sur la matière terrigène que nous avons à notre disposition, ne permet pas de tirer des conclusions sur la composition, l'origine, l'importance de l'érosion et le transport de cette matière. Cependant nous pouvons considérer que le fer est un témoin de cet apport continental auquel, en première approximation, nous pouvons attribuer la composition moyenne de la croûte terrestre.

Pour le Plateau Antarctique Est, région très éloignée de tout affleurement rocheux, la concentration du fer dans le névé est de 3 à 4 ppb et l'accumulation de neige est environ $3 \text{ g cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$. Nous n'avons aucun renseignement au sujet de la teneur en fer dans les précipitations près des sources terrigènes. Cependant la Base Roi Baudouin est dans une situation intermédiaire : les Monts Sör-Rondane sont situés à 200 km au sud de la Base. La teneur en fer dans le névé de cette station est de 8 ppb en moyenne, soit environ deux fois plus que sur le Plateau Est; par contre l'accumulation de neige y est de $40 \text{ g cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$. On peut donc admettre que la retombée de fer est assez étroitement liée aux précipitations.

La déposition annuelle de matière d'origine continentale, pour une accumulation moyenne de $15 \text{ g cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ et calculée à partir de la teneur en fer sur le Plateau Est, conduit à une limite inférieure. Par contre une extrapolation, à partir des teneurs en fer dans le névé de la Base Roi Baudouin, fournit une valeur plus élevée. Cependant on peut considérer que la vraie valeur de la déposition est comprise entre ces deux estimations, tout en étant plus proche de celle obtenue pour le Plateau Est (en raison de l'étendue de cette région).

La retombée de matière terrigène sur tout le Continent Antarctique est donc comprise entre :

$$\begin{array}{l} \underline{125.000 \text{ T an}^{-1}} \quad \text{ou} \quad 9 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1} \\ \text{et} \quad \underline{300.000 \text{ T an}^{-1}} \quad \text{ou} \quad 20 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1} \end{array}$$

Ces valeurs sont très supérieures aux estimations que l'on peut tirer du travail de MUROZUMI et al. (1969) : 3.000 T an^{-1} (à partir de la teneur en silicium dans le névé de Byrd Station). Cependant le traitement, appliqué par ces auteurs à leurs échantillons, ne permet pas d'exclure l'éventualité de pertes de silicates insolubles.

Au contraire la teneur en silicium, mesurée par LORIUS et al. (1969) dans le névé de la Base Dumont d'Urville (côte de la Terre Adélie) conduit à une déposition de $100.000 \text{ T an}^{-1}$ de matière continentale. Cette estimation est en accord raisonnable avec la nôtre.

MATIERE MARINE.

Il est difficile d'estimer la quantité de sels marins déposés sur le Continent Antarctique, car la déposition n'est pas uniforme. En effet, par analogie avec les autres continents, nous pouvons nous attendre à ce que la concentration en éléments marins dans les précipitations décroisse au fur et à mesure de l'éloignement des côtes. A une certaine distance de la mer, les teneurs cessent de décroître et conservent dès lors leurs valeurs. Pour l'Antarctique la difficulté a été de repérer cette distance. Nous avons pu heureusement disposer de mesures, notamment en sodium, faites sur des échantillons prélevés par l'équipe japonaise qui a effectué une traversée entre Showa (base côtière) et le Pôle (FUJIWARA et al. 1970). De ce travail il ressort que la teneur en sodium (supposé entièrement marin) cesse de décroître à 400 km environ de la côte.

En tenant compte des teneurs en Na, à la Base Roi Baudouin et à l'intérieur du continent, de même que de celles tirées du travail de FUJIWARA et al., nous pouvons calculer, grâce à la carte des accumulations (GIOVINETTO 1965), la déposition annuelle moyenne des sels d'origine marine sur tout l'Antarctique. Cette valeur est de

$$\underline{225.000 \text{ T an}^{-1}}$$

soit $17 \text{ kg an}^{-1} \text{ km}^{-2}$ en moyenne. Cette dernière estimation est comprise entre deux valeurs extrêmes : $2,5 \text{ kg an}^{-1} \text{ km}^{-2}$ sur le Plateau Est et $250 \text{ kg an}^{-1} \text{ km}^{-2}$ à la Base Roi Baudouin.

LORIUS et al. (1969) proposent une déposition près de vingt fois supérieure. Cependant ce désaccord, entre leur estimation et la nôtre, provient de ce que leur retombée sur les côtes est calculée à partir de données jugées actuellement trop élevées.

MATIERE TOTALE.

Chacune des sources extraterrestre, terrigène et marine contribue à la déposition totale de matière sur le Continent Antarctique. Ces apports sont repris dans le tableau 39 .

TABLEAU 39 : DEPOSITION DE MATIERE SUR LE CONTINENT ANTARCTIQUE.

Source	Déposition		
	Continent en T an ⁻¹	Par km ² en kg an ⁻¹	%
Extraterrestre	1.500	0,1	0,4
Terrigène	150.000	11	40
Marine	225.000	17	60
Total	376.500	28	

On pourrait être tenté de comparer ces valeurs avec celles obtenues en d'autres endroits du globe terrestre.

Nous savons que la déposition de la matière extraterrestre, si nous admettons qu'elle suit le modèle de la retombée du Sr-90, est environ trois fois inférieure sur le Plateau Antarctique à ce qu'elle est pour l'ensemble de la Terre.

La comparaison, entre la quantité de sels minéraux terrigènes retrouvés dans les précipitations sur la calotte glaciaire antarctique et au-dessus des autres continents, n'a que très peu de sens. Une comparaison entre le Continent Antarctique et le Groenland est au contraire plus valable. Le Groenland est moins isolé que ne l'est l'Antarctique, et on y trouve trace de poussières minérales transportées par les vents depuis les autres continents. Des mesures préliminaires (en collaboration avec J.C. POMMERENKE) nous permettent d'estimer à environ $50 \text{ kg an}^{-1} \text{ km}^{-2}$ la contribution continentale dans le névé de Camp Cent (77° N, 61° O).

LIVINGSTONE (1963) évalue à $2,54 \cdot 10^8 \text{ T an}^{-1}$ la quantité de chlore déversée annuellement par les rivières dans l'océan mondial. On estime à 90% la fraction du chlore recyclée depuis l'océan. A partir de ces chiffres, nous pouvons calculer qu'il se dépose environ $4 \cdot 10^8 \text{ T an}^{-1}$ de matière d'origine marine sur l'ensemble des continents ce qui conduit à une retombée moyenne de l'ordre de $3.250 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$.

CONCLUSIONS

Au terme de ce travail, nous pouvons donner les teneurs en Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe et Ni dans le névé prélevé en 6 stations du Plateau Antarctique Est (Amundsen-Scott Station, Plateau Station, Station du Pôle d'Inaccessibilité Relative, les Stations 10, 14 et 23 de la Queen Maud Land Traverse II), à une station du Plateau Antarctique Ouest (Byrd Station) et à une station côtière (Base Roi Baudouin).

Ces concentrations, qu'en toute rigueur nous devons considérer comme des limites supérieures car les risques de contamination même s'ils sont improbables ne peuvent encore être entièrement exclus, sont parmi les plus basses jamais mesurées dans les neiges polaires et les précipitations en général.

Moyennant les hypothèses suivantes :

- 1°) la matière extraterrestre a la composition des chondrites carbonées I (CAMERON 1968), et sa déposition est similaire à celle du Sr-90 (BROCAS et PICCIOTTO 1967),
- 2°) l'apport terrestre est caractérisé par une composition crustale moyenne (TAYLOR 1964),
- 3°) la contamination anthropogénique est absente (MUROZUMI et al. 1969),
- 4°) la contribution marine est obtenue en soustrayant les autres contributions de la teneur totale de chaque élément,

il est possible de déterminer la contribution des sources extraterrestre, terrigène et marine à la chimie du névé.

Trois zones du Continent Antarctique ont été étudiées.

A. - Pour le Plateau Antarctique Est, le calcul conduit à une déposition de $\sim 5 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$ de matière totale. Celle-ci se répartit en 2,5% de matière extraterrestre, 48% de poussières terrigènes et 50% de sels d'origine marine. Les teneurs en Na, Mg, K et Ca dans la composition marine sont telles que les rapports Na/K et Na/Ca sont en accord avec ceux prédits pour les petits aérosols marins : rapports plus petits que dans l'eau de mer.

B. - A Byrd Station (Plateau Ouest), le petit nombre d'échantillons analysés ne nous permet pas d'avancer, pour les concentrations des éléments dans le névé, des valeurs moyennes très sûres. De ce fait nous ne pouvons déterminer l'importance relative des différentes sources ni la nature de la source marine. Toutefois si nous extrapolons à Byrd Station les conclusions acquises pour le Plateau Est, nous sommes en désaccord avec MUROZUMI et al. (1969). Ces auteurs attribuent en effet à l'apport marin la même composition que celle de l'eau de mer. Ceci n'est reflété dans aucun de nos échantillons.

C. - A la Base Roi Baudouin (région côtière), la proximité de la mer semble compliquer la situation à un point tel que la contribution marine masque tout autre apport. Les rapports d'abondances chimiques, intermédiaires entre ceux de l'eau de mer et ceux des petits aérosols marins, semblent indiquer une contribution par des embruns peu fractionnés. Cette remarque rejoint les conclusions de BUAT-MENARD (1970) pour les régions côtières. A cette base, la totalité du nickel présent dans le névé peut difficilement être attribuée à une origine extraterrestre. La haute teneur en nickel pourrait être expliquée par la présence de microorganismes marins, arrachés de leur milieu en même temps que les embruns. En tout état de cause, malgré l'observation de rapports Fe/Ni très chondritiques, il nous est impossible pour la Base Roi Baudouin, de tirer des conclusions quant à la contribution de la source extraterrestre. Cette constatation jette un doute sur la validité du raisonnement basé uniquement sur l'étude des rapports d'abondances chimiques.

Nous estimons la retombée moyenne annuelle de matière sur le Continent Antarctique à environ $28 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$, dont 0,1 kg de poussière extraterrestre, 11 kg de matière continentale et 17 kg de sels d'origine marine. Ces estimations sont de loin inférieures à ce qu'elles sont sur les autres continents, pour l'ensemble desquels la déposition moyenne d'éléments marins atteint, à elle seule, $3.250 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$.

Grâce aux analyses du nickel dans le névé du Plateau Antarctique Est, nous pouvons proposer une valeur de $160.000 \text{ T an}^{-1}$ pour la déposition de matière extraterrestre sur tout le Globe. Cette valeur est en accord raisonnable avec celle obtenue par BARKER et ANDERS (1968). Elle confirme qu'une partie importante du nickel des sédiments pélagiques ne peut être d'origine extraterrestre.

Dans le but de déterminer une éventuelle variation des différents apports au cours du temps, l'analyse du névé dans une importante section verticale serait d'une grande utilité. D'autre part, des résultats obtenus pour des échantillons provenant de stations différentes, mais intégrant les mêmes années, permettraient de mieux déterminer l'influence des facteurs géographiques et climatologiques. Dans cet ordre d'idées, l'analyse de névé, échantillonné dans des couches de même âge, entre les côtes et le coeur du continent, serait d'un grand intérêt.

L'extension de l'analyse à des éléments plus nombreux, et notamment aux Si (terrigène), Li et Sr (marin) et Co, Os et Ir (extraterrestre), apporterait plus d'informations pour une meilleure compréhension de la contribution relative de chacune des sources à l'apport total.

ANNEXE I.

CHOIX DES CONDITIONS DE TRAVAIL POUR LE SPECTROPHOTOMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. LA SOURCE.

Tant pour les lampes à cathode creuse (Mg, Ca, Mn, Fe et Ni) que pour les lampes à décharge (Na et K), le courant d'alimentation a été soigneusement choisi de façon à obtenir le signal d'absorption le plus favorable (rapport hauteur du signal / bruit de fond, le plus grand).

Pour les lampes à cathode creuse, l'intensité lumineuse croît avec le courant d'alimentation. Toutefois lorsque le courant est trop élevé, la lampe s'échauffe. Dans ce cas la cathode se vaporise lentement et il se produit une auto-absorption qui diminue l'intensité lumineuse émise.

La fig. 24 montre l'ampleur de ce phénomène.

2. LA FENTE DE SORTIE DU MONOCHROMATEUR.

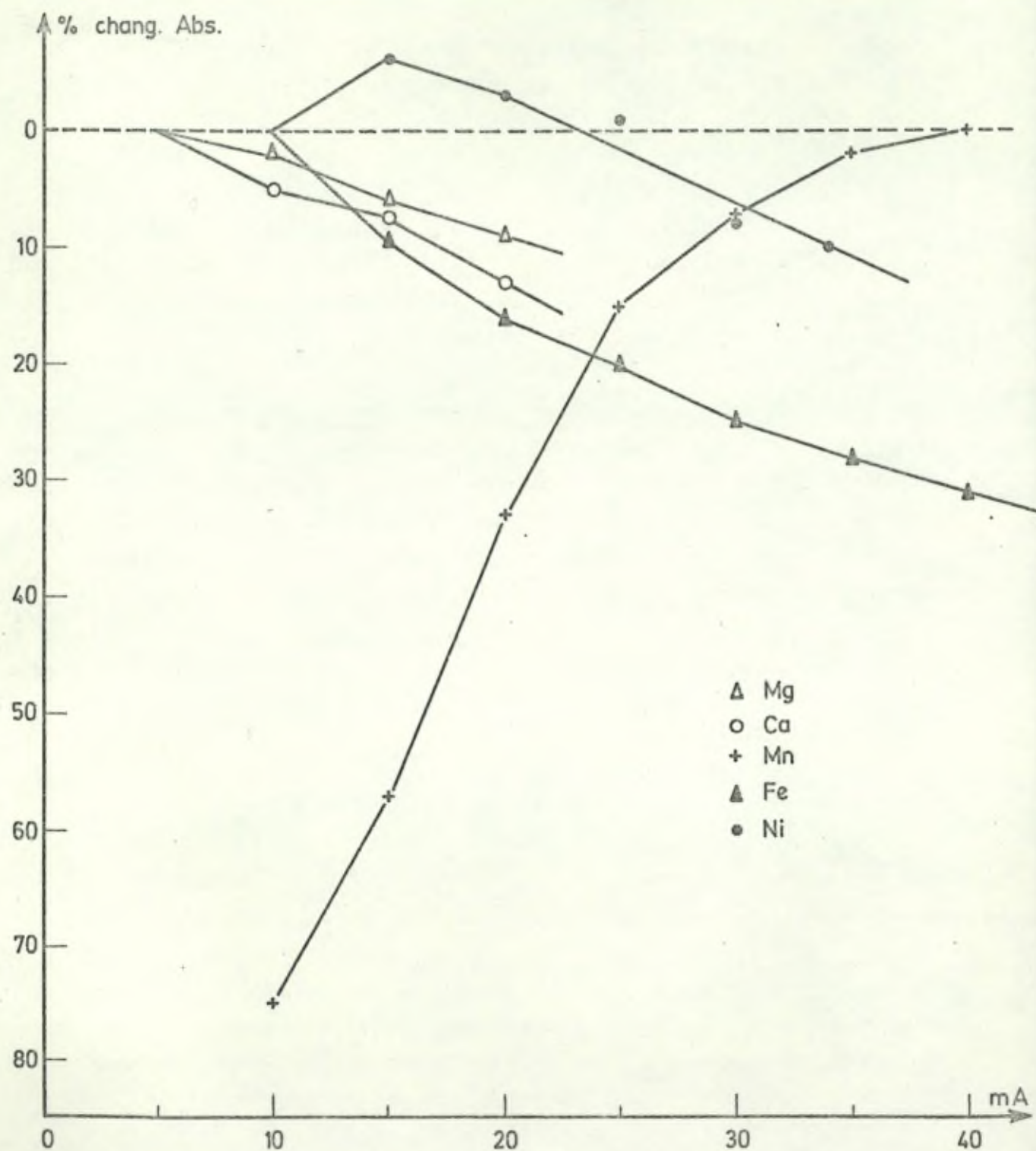
Le faisceau lumineux, dispersé par le monochromateur, est collimaté par une fente avant de tomber sur le détecteur. Cette fente définit une bande passante de quelques angströms au maximum.

Les raies d'émission et d'absorption ont une largeur de l'ordre de quelques centièmes à quelques dixièmes d'angströms et peuvent toujours être encadrées dans la bande passante des monochromateurs classiques.

Cependant au cas où cette bande passante est trop large, non seulement la raie de résonance y est incluse mais aussi éventuellement d'autres raies

FIG. 24

Variation de l'absorbance avec l'intensité du courant d'alimentation des lampes



d'émission. Dans ce cas il y a perte de sensibilité (fig. 25) et distorsion de la courbe de calibrage. En effet, l'intensité du faisceau sortant est alors la somme de plusieurs raies, et même si l'absorption est totale il y a toujours une émission résiduelle. Ce cas est typique pour le nickel qui possède une raie de résonance à 2320 Å et une raie ionique à 2317 Å. Le choix de la largeur de fente est donc primordial.

3. LA FLAMME.

Le brûleur est alimenté par un mélange air-acétylène qui donne une température de flamme de l'ordre de 2.300°C. Cette flamme assure une atomisation suffisante pour les éléments étudiés.

Nous avons vérifié que de légères variations dans les proportions du mélange gazeux n'affectent pas la mesure. Le débit d'acétylène est d'environ 4 l/min sous une pression de 1 kg/cm²; tandis que le débit d'air est approximativement de 20 l/min sous une pression de 2,5kg/cm². Nous utilisons une flamme oxydante de préférence à la flamme réductrice. En effet, certains éléments (particulièrement Ca et Mg) forment facilement des oxydes qui sont plus aisément dissociés dans une flamme plus chaude.

Nous nous sommes également inquiétés de choisir la position optimale du brûleur par rapport au faisceau lumineux. En effet il y a un gradient de température, tout au long du profil de la flamme. Par voie de conséquence la population en "atomes libres", et donc la sensibilité, varie. Dans notre cas, c'est en général très peu au-dessus du cône bleu de la flamme, là où elle est la plus chaude, que l'absorption est la meilleure (DE WAELE et HARJADI 1969). Le graphique 26 rend compte de ce phénomène.

4. FORME DE LA SOLUTION.

De nombreux auteurs (MANNA et al. 1957; LOCKYER et al. 1961; MANSELL et EMMEL 1965; LAKANEN 1966; BURRELL 1967; FELDMAN et al. 1967; FISHMAN et MIDGETT 1968) préconisent de déterminer les éléments en phase organique. Les "métaux lourds" sont extraits de la phase aqueuse, par l'intermédiaire d'un composé chélatant, et sont repris dans une phase organique (acétone ou surtout méthylisobutyl cétone). Ce processus a l'avantage d'augmenter la sensibilité de l'absorption atomique, à la fois par la possibilité de

FIG. 25 - Variation de l'absorbance avec l'ouverture de fente (bande passante du monochromateur)

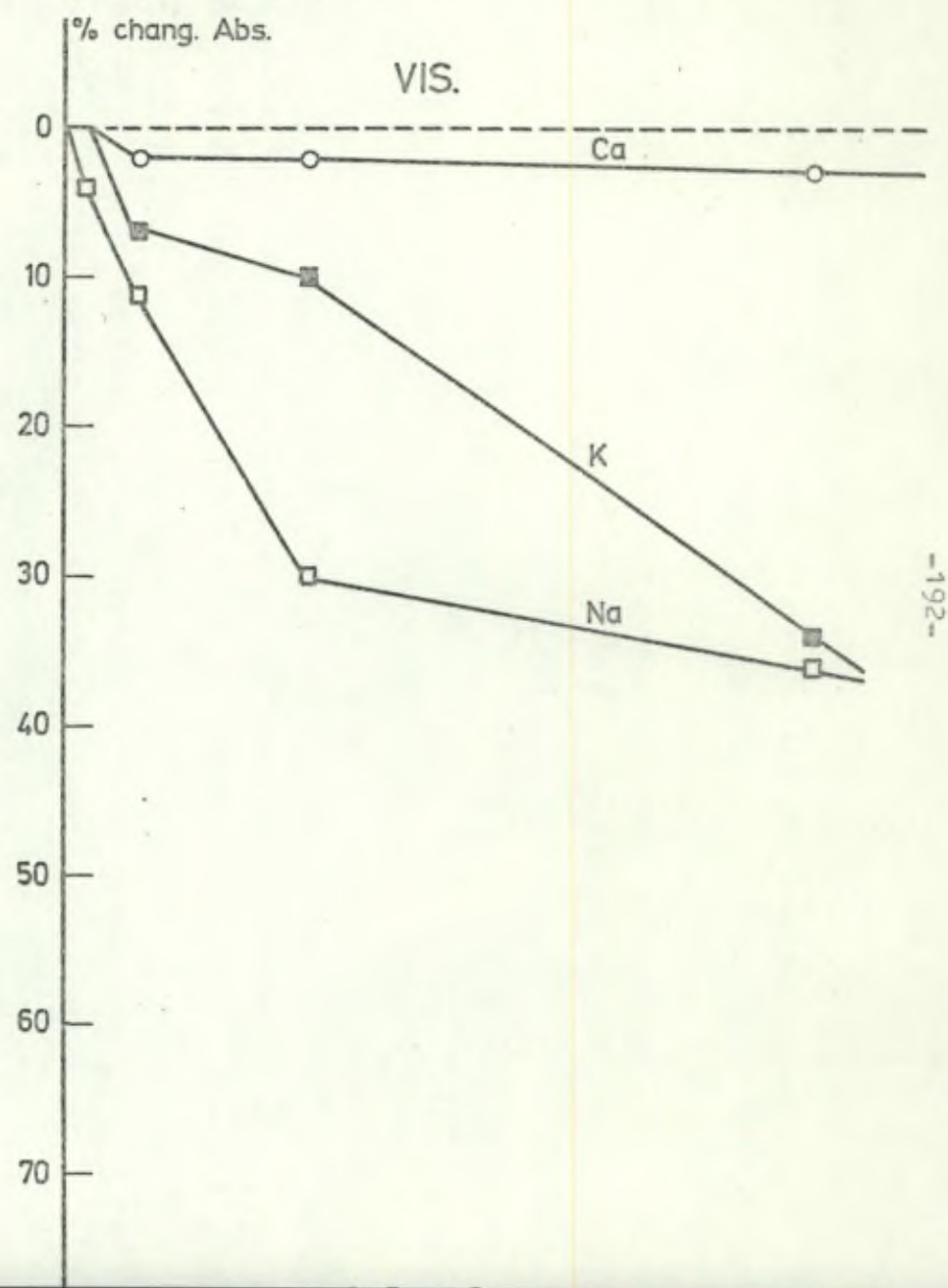
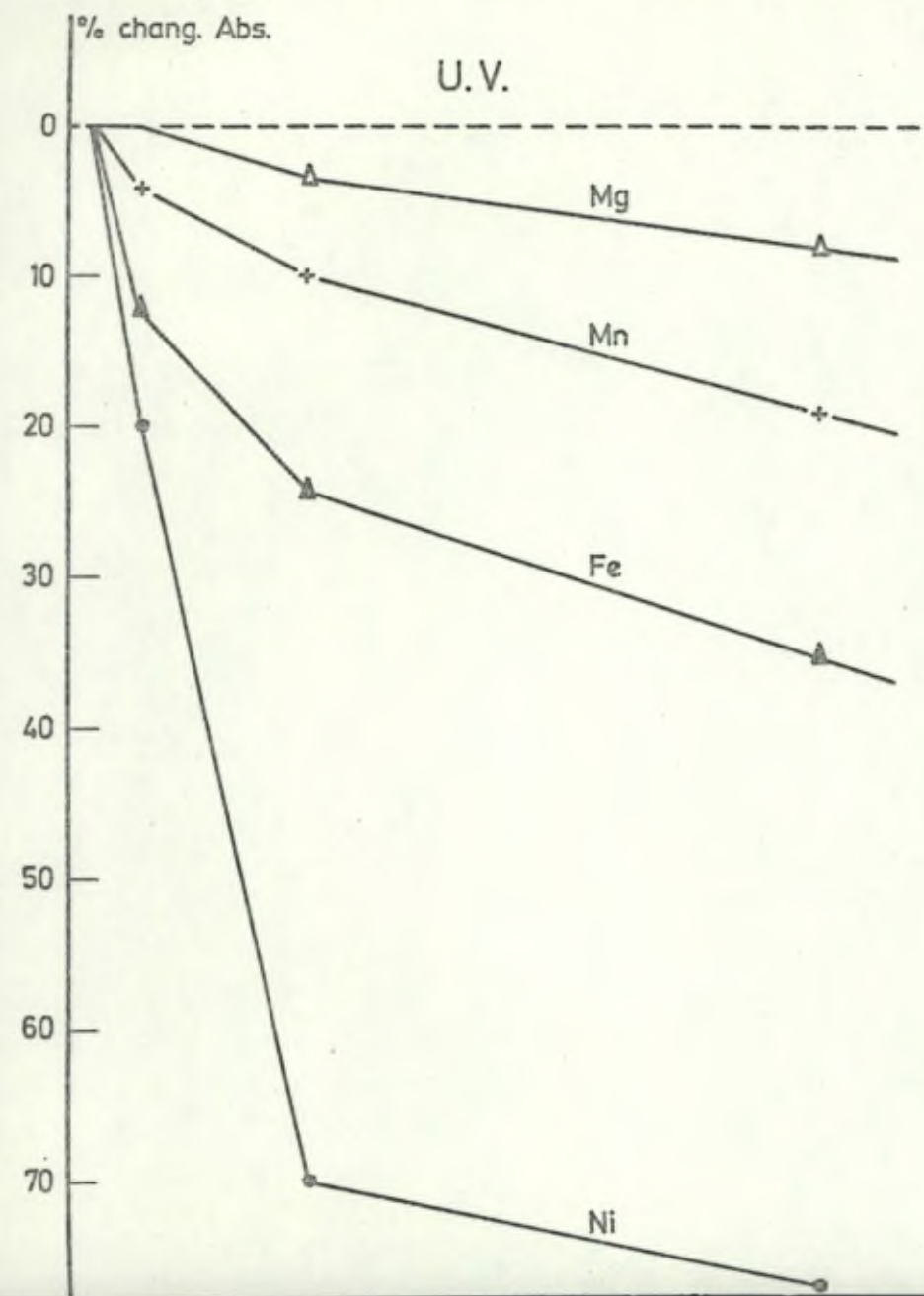
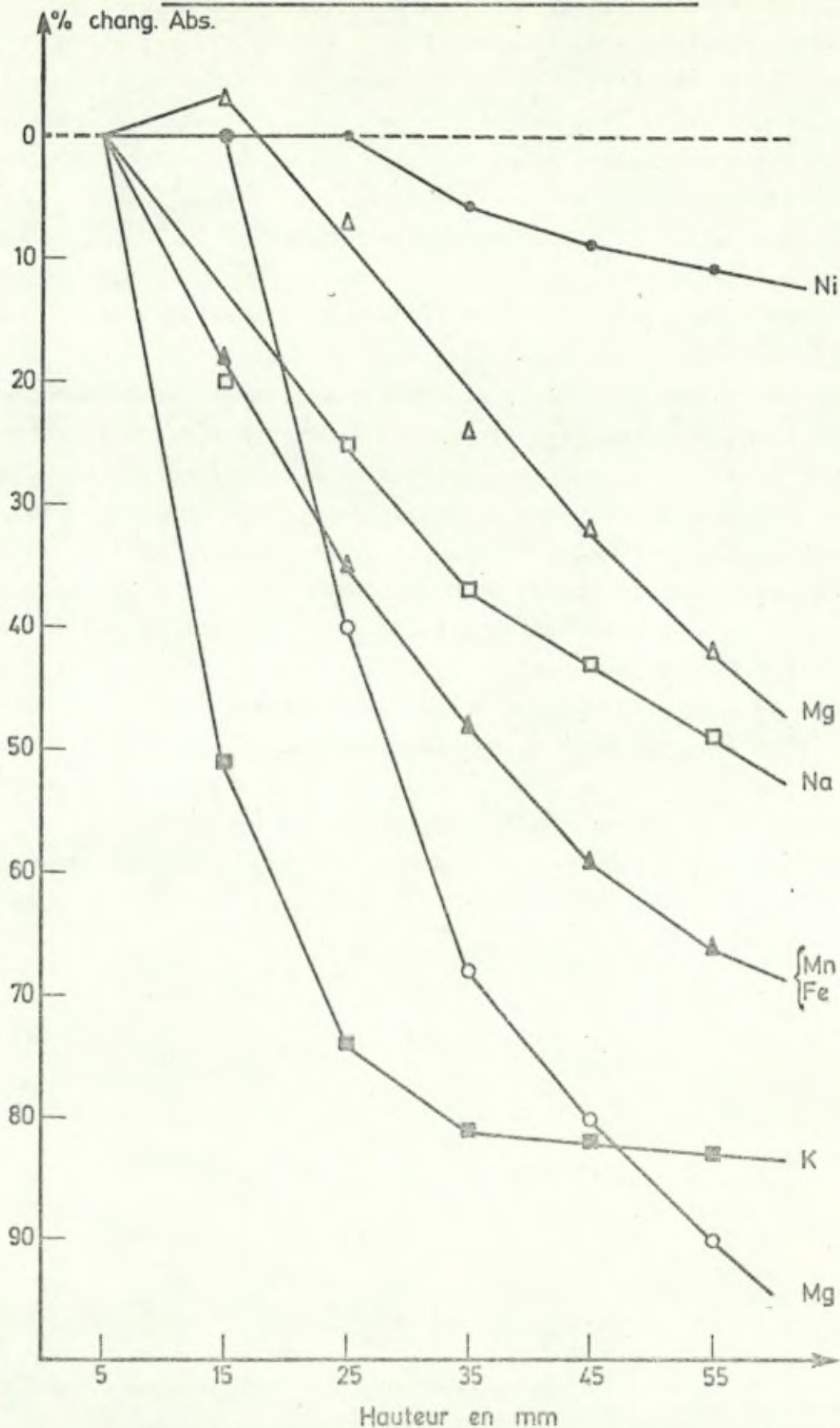


FIG. 26 - Variation de l'absorbance avec la hauteur du faisceau lumineux dans la flamme



réduire le volume initial et également grâce aux propriétés physiques du milieu organique. On s'accorde à dire que le solvant organique élève la température de la flamme; d'autre part sa tension superficielle étant plus faible que celle de l'eau, il forme dans la flamme des gouttelettes plus fines dont la fragmentation est plus aisée. Les auteurs estiment que le gain de sensibilité est de l'ordre de deux à cinq fois.

Cependant cette méthode nous semble hasardeuse. En effet au niveau des concentrations de nos solutions initiales (quelques ppb. ou moins), il est peu probable d'obtenir un rendement d'extraction de 100% et de plus ce rendement est très certainement erratique. D'autre part, il est difficile de trouver un complexant qui puisse extraire en une seule opération tous les métaux désirés. Nous avons essayé un procédé mixte: réduction au poussée que possible du volume initial par évaporation ($\pm 0,5$ ml); puis dilution dans un volume bien défini de solvant organique (10ml).

Dans le tableau 40 sont repris les gains réalisés avec quelques solvants organiques pour le Ni, élément dont nous souhaitons le plus améliorer la sensibilité. Le gain est, dans le meilleur des cas, de 2,3 fois. Ce résultat est insuffisant pour nous. Par ailleurs, il s'est avéré difficile de réduire en toute rigueur les proportions solution aqueuse - solvant, à partir de l'évaporation d'un volume d'eau. Enfin, inconvénient supplémentaire la vaporisation dans le brûleur de solvants organiques s'accompagne d'un sifflement extrêmement désagréable pour le manipulateur.

Pour toutes ces raisons, nous avons décidé de faire nos mesures en solution aqueuse (en présence de 3% vol/vol de HNO_3 , après réduction du volume par évaporation).

TABLEAU 40 : AUGMENTATION DU SIGNAL D'ABSORBANCE POUR LE NICKEL
DANS DES SOLUTIONS CONTENANT 10% H₂O ET 90% DE
SOLVANT ORGANIQUE (Ni = 4 ppm).

Solvant organique	Gain de Sensibilité
Acétone	2,2
Ethanol	2,2
Isopropanol	1,0
Méthanol	2,0
Méthyl isobutyl cétone	2,3
Propanol	1,5
{ 45% Méthyl isobutyl cétone 45% Ethanol	2,1

ANNEXE II.

PREPARATION DES STANDARDS

Les solutions concentrées, à partir desquelles tous les standards pour l'absorption atomique ont été préparés par dilution, ont été faites au départ de sels spectrographiquement purs.

Ces sels sont préparés par la firme Johnson, Matthey and Co de Londres. L'étalonnage a été fait suivant des méthodes recommandées par DUVAL (1954 et 1955) et par VOGEL (1958).

SODIUM VOGEL p.229

Du CO_3Na_2 anhydride a été séché pendant une heure dans une étuve portée à 260 - 270°C. Le sel pesé a été dissous dans quelques ml de HCl 6 M distillé, puis étendu d'eau déminéralisée. La solution stock a une concentration de

987 ppm.

MAGNESIUM VOGEL p.414

On a précipité le phosphate amoniac-magnésien ($\text{Mg NH}_4 \text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) à partir d'un sel de Mg et de $\text{PO}_4 \text{H}_2 \text{NH}_4$ et en présence d'un excès d'ammoniaque. Le précipité filtré et lavé a été dissous dans un volume connu d'HCl standardisé (par CO_3Na_2). On a dosé en retour l'excès de HCl par NaOH standardisé. La solution stock a une concentration de

2.079 ppm.

POTASSIUM DUVAL 1954 p.168

On a séché du KCl dans une étuve portée à 150°C., pendant 2 heures; puis le sel pesé a été dissous dans de l'eau déminéralisée. La solution stock a une concentration de

4.003 ppm.

CALCIUM VOGEL p.411

On a séché du CaCO_3 dans une étuve portée à 110°C., pendant 2 heures. On a ajouté quelques ml d'HCl 6 M distillé jusqu'à dissolution complète du sel pesé, puis on a étendu la solution avec de l'eau déminéralisée. La solution stock a une concentration de

2.018 ppm.

MANGANESE VOGEL 1955 p.384

On a dissous du Mn métallique pesé dans de l'acide nitrique dilué. La solution stock a une concentration de

1.098 ppm.

FER VOGEL p.268

On a dissous du Fe en poudre dans un mélange HCl + HNO_3 porté à chaud. Puis on a réduit, par SnCl_2 , le Fe^{+++} en Fe^{++} . L'excès de SnCl_2 a été éliminé par un sel de Hg. On a titré le Fe^{++} par K MnO_4 (en présence de liqueur de Zimmerman-Reinhardt). La solution stock a une concentration de

11.556 ppm.

NICKEL VOGEL p.458

On a dissous NiO dans quelques ml. de HNO_3 distillé, puis on a étendu la solution avec de l'eau déminéralisée. Cette solution a été dosée par absorption atomique par rapport à une solution étalon (préparée à partir d'un sel pour analyse). Cette dernière a été préalablement standardisée par un dosage gravimétrique à la diméthylglyoxime.

ANNEXE III.

EVOLUTION DES RESULTATS EN FONCTION DES CONDITIONS
D'ECHANTILLONNAGE, DE CONSERVATION ET DE TRAITEMENT
DES ECHANTILLONS

Les résultats d'analyses de névé, obtenus dans notre Service, ont subi une évolution au fur et à mesure que, grâce à une expérience croissante, nous avons pu améliorer : les conditions d'échantillonnage et de conservation du névé, ainsi que l'équipement des laboratoires et les techniques expérimentales. Le tableau 41 témoigne fort bien de cette évolution.

Les premières déterminations pour la Base Roi Baudouin ont été faites par BROCAS et DELWICHE (1963), sur du névé prélevé sans précautions spéciales puis fondu et conservé à l'état liquide dans des bouteilles en polyéthylène. Ces échantillons ont été traités dans un laboratoire normal.

Les échantillons, analysés par BROCAS et PICCIOTTO (1967), ont été découpés à la scie d'aluminium dans la paroi d'un puits. Ils ont été transportés et conservés sous forme de blocs gelés ; ceci a permis d'éviter les contaminations des échantillons par échanges avec les parois des containers. Néanmoins ces auteurs ont traité cette neige dans un laboratoire normal, non équipé pour l'analyse des traces.

Le névé, qui a fait l'objet des analyses décrites dans ce travail, est le même que celui étudié par BROCAS et PICCIOTTO ; mais tout le processus expérimental s'est déroulé dans un laboratoire spécialement équipé pour l'analyse des traces : local maintenu en surpression par de l'air

filtré, mobilier faisant largement appel au bois et aux matériaux synthétiques. De plus les expérimentateurs étaient revêtus, de la tête aux pieds, d'une combinaison en tissu synthétique électrostatiquement neutre. Enfin les surfaces des blocs de névé ont été largement décapées avec un hachoir de plexiglas (peu d'impuretés minérales) pour éliminer les surfaces supposées contaminées.

L'évolution des résultats est moins marquée dans le tableau 42 que dans le tableau 41 : c'est que les deux types d'échantillons ont été soumis aux mêmes processus analytiques. Ce tableau met cependant en évidence l'importance des soins à apporter pendant le prélèvement, de même qu'au choix des matériaux constitutifs des récipients. Les échantillons, étudiés par HANAPPE et al. (1968), ont été découpés à la scie d'aluminium (d'où contamination) sur le terrain, puis enfermés dans des cuves en polyéthylène. Pendant le transport, les blocs de névé se sont effrités de telle manière que nous n'avons pu éliminer les surfaces contaminées de ces blocs. De plus de fines particules de polyéthylène (assez riche en impuretés métalliques) ont pu être entraînées dans le névé. C'est pourquoi les valeurs obtenues sur ces échantillons sont, pour certains éléments, légèrement plus élevées que dans le cas où les échantillons ont été prélevés en enfonçant directement un cylindre de plexiglas, extrêmement propre, dans le névé.

Certains échantillons ont été fortement contaminés en surface au cours du prélèvement (scie à chaîne ou carottier métallique) et pendant leur conservation (emballages de fortune : sacs de plastique non étanches). Nous avons tenté de les décontaminer (tableau 43). Une première méthode (en collaboration avec Mme G. CROZAZ) a consisté en un nettoyage dans des bains successifs d'eau distillée. La partie extérieure (contaminée) du bloc de névé se dissout dans l'eau. Cependant le névé, même très dur, reste poreux et de l'eau s'infiltre dans le coeur du bloc. La décontamination se fait, mais est vraisemblablement insuffisante.

Avec J.C. POMMERENKE, nous avons procédé ensuite au décapage des surfaces des blocs au moyen d'une scie d'aluminium propre. Pour se faire une idée du facteur de décontamination, nous avons scié l'un des échantillons

de façon à obtenir une couche extérieure, une couche intermédiaire et une couche centrale. Chacune de ces couches a été analysée. Les teneurs des éléments tendent à décroître, en passant de l'extérieur à l'intérieur sans qu'on puisse savoir si la décontamination est complète. De toute manière, nous soupçonnons la scie d'aluminium de contaminer les surfaces qu'elle touche.

Nous avons procédé à l'élimination des surfaces des échantillons de Byrd Station, grâce à un carottier thermique, construit en quartz et en plexiglas, dont le principe est décrit en II.3.1. Nous avons analysé séparément le coeur de l'échantillon et l'eau provenant de la fusion du névé, fusion provoquée par la couronne chauffante en quartz du carottier. L'eau de fusion constitue une couche intermédiaire entre le coeur, supposé propre, et la partie extérieure contaminée de l'échantillon. Le premier échantillon semble très contaminé, même en profondeur. Par contre, le fait qu dans le deuxième, l'eau de fusion est moins concentrée (ce qui pourrait traduire une hétérogénéité du névé) que ne l'est le centre de la carotte plaide en faveur d'une bonne décontamination.

BASE ROI BAUDOUIN

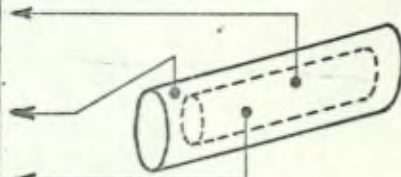
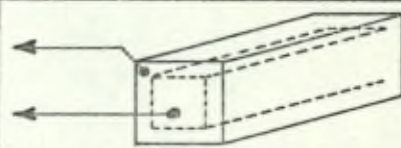
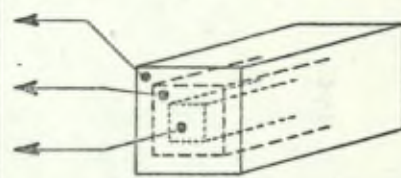
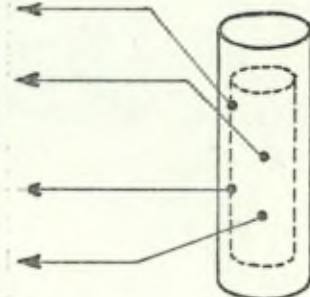
TABLEAU 41 : EVOLUTION DES RESULTATS EN FONCTION DES CONDITIONS D'ECHANTILLONNAGE, DE STOCKAGE ET DU TRAITEMENT ANALYTIQUE.

Echantillon		Concentration moyenne en 10^{-9} g/g					Références
		Cl	Na	K	Ca	Ni	
échantillon stockage traitement	névé fondu liquide, dans polyéthylène laboratoire normal	2060	1920	380			BROCAS et DELWICHE 1963
échantillon stockage traitement	blocs solide laboratoire normal	630	740	190	67	4,3	BROCAS et PICCIOTTO 1967
échantillon stockage traitement	blocs solide laboratoire avec filtration d'air		195	21	17	0,18	ce travail

PLATEAU STATION

TABLEAU 42 : EVOLUTION DES RESULTATS EN FONCTION DES CONDITIONS D'ECHANTILLONNAGE, DE STOCKAGE ET DU TRAITEMENT ANALYTIQUE.

Echantillon		Concentration moyenne en 10^{-9} g/g							Références
		Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni	
échantillon	blocs								
stockage	solide, dans polyéthylène	32	4,9	3,5	8,6	0,41	7,4	0,062	HANAPPE et al. 1968
traitement	laboratoire avec filtration d'air								
échantillon	carotte de névé dans tube en plexiglas								
stockage	solide, dans plexiglas	22	5,0	3,7	5,2	0,075	2,8	0,030	ce travail
traitement	laboratoire avec filtration d'air								
	BLANC	0,14	0,05	0,06	0,07	0,001	<0,6	0,001	

Echantillon	Concentration en 10 ⁻⁹ g/g									
	Na	Mg	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni		
I. Par bains successifs										O.:
Camp Century: Carottes de glace	35	37	20	11	0,56	0,25	20	0,33		
Byrd Station: Carottes de névé dur	1000	77	900	290	3	4	185	13		
	82	5,3	46	14	<0,25	0,19	9,9	0,55		
II. Par décapage des surfaces										
Camp Century: Blocs de névé dur	53	18	41	260		2,6	780	1,4		
	24	5,6	7,8	18		0,24	18	0,39		
	63	15	42	77		2,6	260	11		
	28	8,7	14	25			14			
	18	6,7	3,2	11		0,08	7,8	<0,1		
III. Par carottage thermique										
Byrd Station: Carottes de névé dur	93	8,3	21	20			5,4			
	74	6,5	30	9,0			2,5			
	16	2,7	2,9	1,8		0,05	0,54	<0,07		
	26	4,2	4,0	4,2			1,8			

BIBLIOGRAPHIE

- ALKEMADE C.T.J. and MILATZ T.M.W. (1955) Double-beam method of spectral selection with flames. *J. Opt. Soc. Am.* 45, 583.
- BANDHARI N., ARNOLD J.R. and PARKIN D.W. (1968) Cosmic dust in the stratosphere. *J. Geophys. Res.* 73, 1837.
- BARKER J.L. and ANDERS E. (1968) Accretion rate of cosmic matter from iridium and osmium contents of deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 32, 627.
- BARTH T.F.W. (1952) Theoretical petrology. John Wiley. New-York.
- BARTH F.W. (1961) Abundance of the elements, areal averages and geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 23, 1.
- BIECHLER D.G. (1965) Determination of trace copper, lead, zinc, cadmium, nickel and iron in industrial waste waters by atomic absorption spectrometry after ion exchange concentration on Dowex A-1. *Anal. Chem.* 37, 1054.
- BLANCHARD D.C. and WOODCOCK A.H. (1957) Bubble formation and modification in the sea and its meteorological significance. *Tellus.* 9, 145.
- BLANCHARD D.C. (1963) The electrification of the atmosphere by particles from bubbles in the sea. In Progress in oceanography. (M. SEARS ed.). Pergamon Press. Oxford.
- BLANCHARD D.C. (1966) Positive space charge from the sea. *J. Atmos. Sci.* 23, 507.
- BLANCHARD D.C. (1970) From raindrops to volcanoes. Adventures with sea surface meteorology. Doubleday and Co Inc. New-York.
- BLOCH M.R., KAPLAN D., KERTES V. and SCHNERB J. (1966) Ion separation in bursting air bubbles : an explanation for the irregular ion ratios in atmospheric precipitations. *Nature.* 209, 802.
- BLOCH M.R. und LUECKE W. (1968) Uneinheitliche verschiebungen der ionenverhältnisse zwischen meereswasser und niederschlagen durch gischtbildung. *Naturwissenschaften.* 55, 441
- BONNER F.T. and LOURENCO A.S. (1965) Nickel content in Pacific Ocean cores. *Nature.* 207, 933.
- BOUDIN A., DEUTSCH S., HANAPPE F., VOSTERS M. (1968) Trace analysis of a few elements by neutron activation. Comparison with atomic absorption and isotope dilution. In *International Symposium on the application of neutron activation analysis in oceanography*. NATO GRANT. 17. 22 June 1968. Bruxelles.
- BOWEN E.G. (1950) The formation of rain by coalescence. *Australian J. Res.* 3, 193. Cité par BLANCHARD et WOODCOCK 1957.
- BROCAS J. and DELWICHE R. (1963) Cl, K and Na concentrations in Antarctic snow and ice. *J. Geophys. Res.* 68, 3999.

- BROCAS J. (1967) Contribution à la chimie des neiges antarctiques. Estimation du dépôt annuel de matière extraterrestre. Thèse. Université Libre de Bruxelles. Belgique.
- BROCAS J. and PICCIOTTO E. (1967) Nickel content of antarctic snow : Implications on the influx rate of extraterrestrial dust. J. Geophys. Res. 72, 21.
- BROWN H.S. (1949) Rev. Mod. Phys. 21, 625. Cité par UREY 1968.
- BUAT-MENARD P. (1970) Contribution à l'étude du cycle géochimique du chlore d'origine marine. Thèse de 3ème cycle. Faculté des Sciences de Paris. France.
- BURRELL D.C. (1967) Trace elements in marine waters by atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta. 38, 447.
- BUTLER L.R.P. and BRINK D. (1963) The determination of Magnesium, Calcium, Potassium, Sodium, Copper and Iron in water samples by atomic absorption spectroscopy. The South African Industrial Chemist. 152
- BYERS H.R. (1955) Distribution in the atmosphere of certain particles capable of serving as condensation nuclei. Proc. Conf. Physics of Cloud and Precip. Particles - Woods Hole Ocean Inst. - Woods Hole. Massachusetts. Cité par BLANCHARD et WOODCOCK 1957.
- BYERS H.R., SIEVERS J.R. and TUFTS B.J. (1955) Distribution in the atmosphere of certain particles capable of serving as condensation nuclei. In Artificial stimulation of rain. Proc. 1st Conf. Physics Cloud and Precipitation Particles (ed. H. WEICKMANN and W. SMITH). Pergamon. New-York 1955. Cité par JUNGE 1963
- CAMERON A.G.W. (1968) A new table of abundances of the elements in the solar system. In Origin and distribution of the elements. (ed. L.H. AHRENS) International Series of Monographs in Earth Sciences. Vol. 30. Pergamon Press. Oxford.
- CARPENTER R. (1969) Factors controlling the marine geochemistry of fluorine. Geochim. Cosmochim. Acta. 33, 1153.
- CHAGNON C.W. and JUNGE C.E. (1961) The vertical distribution of sub-micron particles in the stratosphere. J. Meteorol. 18, 746.
- CLARKE F.W. (1924) The data of geochemistry. U.S. Geol. Survey Bull. 770. Cité par ERIKSSON 1960.
- CROZAZ G., PICCIOTTO E. and DE BREUCK W. (1964) Antarctic snow chronology with Pb-210. J. Geophys. Res. 69, 2597.
- CROZIER W.D. and SEELY B.K. (1950) Some techniques for sampling and identifying particulate matter in the air. Proc. First National air pollution Symposium - Stanford - California - Stanford Press. Cité par BLANCHARD et WOODCOCK 1957
- CROZIER W.D., SEELY B.K. and WHEELER L.B. (1952) Correlation of chloride particle abundance with the synoptic situation on a cross-country flight. Bull. Am. Meteorol. Soc. 33, 95.

- DAVID D.J. (1960) The determination of exchangeable sodium, potassium, calcium and magnesium in soils by atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst.* 85, 495.
- DEAN J.A. (1960) Flame photometry. Mc Graw-Hill Book Co. Inc. New-York.
- DEAN G.A. (1963) The iodine content of some New Zealand drinking waters with a note on the contribution from sea spray to the iodine in rain. *New Zealand J. Sci.* 6, 208.
- de BLANDER F. (1970) 1. Mesure de l'accumulation à New Byrd Station (Antarctique) par des méthodes radiochimiques. 2. Contribution à l'étude de la retombée du strontium 90 sur le continent Antarctique. Mémoire. Université Libre de Bruxelles. Belgique.
- DELANY A.C., DELANY A.C., PARKIN D.W., GRIFFIN J.J, GOLDBERG E.D. and REIMANN B.E.F. (1967). Airborne dust collected at Barbados. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 31, 885.
- DE WAELE M. (1967) Application du test de recouvrement et de la méthode d'additions standards à la détermination des alcalino-terreux par photométrie dans la flamme (émission et absorption atomique). *Bull. Rech. Agron.* 2, 600.
- DE WAELE M. et RAIMOND Y. (1967) Méthode de détermination du magnésium dans les extraits de sol par absorption atomique dans la flamme. *Bull. Rech. Agron.* 2, 613.
- DE WAELE M. et HARJADI W. (1969) Effet de la concentration sur la hauteur optimale de mesure en absorption atomique dans la flamme. Expérience sur le cuivre et le manganèse. *Anal. Chim. Acta.* 45, 21.
- DROZDOVA V.M. and MAKHON'KO E.P. (1970) Content of trace elements in precipitation. *J. Geophys. Res.* 75, 3610.
- DUCE R.A., WASSON J.T., WINCHESTER J.W. and BURNS F. (1963) Atmospheric iodine, bromine and chlorine. *J. Geophys. Res.* 68, 3943.
- DUCE R.A., WINCHESTER J.W. and VAN NAHL T.W. (1965) Iodine, bromine and chlorine in the Hawaiian marine atmosphere. *J. Geophys. Res.* 70, 1775.
- DUCE R.A., WINCHESTER J.W. and VAN NAHL T.W. (1966) Iodine, bromine and chlorine in winter aerosols and snow from Barrow, Alaska. *Tellus.* 18, 238.
- DUCE R.A., WOODCOCK and MOYERS J.L. (1967) Variation of ion ratios with size among particles in tropical oceanic air. *Tellus.* XIX, 369.
- DUCE R.A. (1969) On the source of gaseous chlorine in the marine atmosphere. *J. Geophys. Res.* 74, 4597.
- DUCE R.A., SETO Y.B. and MOYERS J.L. (1969) Variation of sodium and chlorine concentrations with rainfall intensity in Hawaiian trade wind showers. *Pacific Science.* 23, 483.
- DUVAL C. (1954) Traité de micro-analyse minérale.- Tome I. Presses Scientifiques Internationales. Paris.
- DUVAL C. (1955) Traité de micro-analyse minérale.- Tome II. Presses Scientifiques Internationales. Paris.

- EGOROV V.V., ZHIGALOVSKAYA T.N. and MALAKHOV S.G. (1970) Microelement content in the surface air above the continent and the ocean. J. Geophys. Res. 75, 3650.
- ELWELL W.T. and GIDLEY J.A.F. (1961) Atomic absorption spectrophotometry. Pergamon Press, Oxford.
- ERIKSSON E. (1959) The yearly circulation of chloride and sulfur in nature. Meteorological, geochemical and pedological implications. Part I. Tellus. 11, 375.
- ERIKSSON E. (1960) The yearly circulation of chloride and sulfur in nature. Meteorological, geochemical and pedological implications. Part II. Tellus. 12, 63.
- FEELY H.W., SEITZ H., LAGOMARSINO R.J. and BISCAYE P.E. (1966) Transport and fallout of stratospheric radioactive debris. Tellus. 18, 316.
- FELDMAN F.J., BOSSHART R.E. and CHRISTIAN G.D. (1967) Sensitivity of manganese determination by atomic absorption spectrometry using four solvent. Anal. Chem. 39, 1175.
- FISHMAN M.J. (1966) The use of atomic absorption for analysis of natural waters. Atomic Absorption Newsletter. 5, 102.
- FISHMAN M.J. and DOWNS S.C. (1966) Methods for analysis of selected metals in water by atomic absorption. Geological Survey Water-Supply Paper 1540-C.
- FISHMAN M.J. and MIDGETT M.R. (1968) Extraction techniques for the determination of Cobalt, Nickel and Lead in fresh water by atomic absorption. In Trace inorganics in water (ed. R.F. GOULD). Advances in chemistry series 73. American Chemical Society Publications. Washington D.C.
- FORSTER H. (1940) Studie über kondensationskerne. Promotionsarbeit, 1-163. Eidgenössische Technische Hochschule - Zürich. Cité par JUNGE 1963.
- FRIEND J.P., FEELY H.W., KREY P.W., SPAR J. and WALTON A. (1961) The high altitude sampling program, Vol. I - V. Defense Atomic Support Agency Report, DASA-1300, Washington 25 D.C.
- FRIEND J.P. and SHERWOOD R.D. (1961) Size distribution and composition of stratospheric particles. Rpt. February 20, 1961. Isotopes Incorp. Westwood, New-Jersey. Cité par JUNGE 1963.
- FUJIWARA K., TORII T. and MUROZUMI M. (1970) Preliminary investigation of chemical constituents in polar snows. Paper presented at International Symposium on hydrogeochemistry and biochemistry. Tokio - Septembre 1970.
- GARRETT W.D. (1968) The influence of monomolecular surface films on the production of condensation nuclei from bubbled sea water. J. Geophys. Res. 73, 5145.
- GEORGII H.W. and WEBER E. (1961) The chemical composition of individual rainfalls. Technical note. Contract AF 61 (052) 249, pp. 1-28. Air Force Cambridge Research Center. Bedford, Massachusetts.

- GEORGII H.W. and WÖTZEL D. (1970) On the relation between drop size and concentration of trace elements in rainwater. *J. Geophys. Res.* 75, 1727.
- GERHARD E.R. et JOHNSTONE H.F. (1955) Photochemical oxidation of sulfur dioxide in air. *Ind. Eng. Chem.* 47, 972. Cité par JUNGE 1963.
- GIOVINETTO M.B. (1964) The drainage systems of Antarctica : accumulation. In Antarctic snow and ice studies. Antarctic Res. Ser. 2, 127.
- GOLDBERG E.D. and ARRHENIUS G.O.S. (1958) Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 13, 153.
- GOLDBERG E.D. (1963) The ocean as a chemical system. In The sea. Vol. 2. John Wiley and Sons, New-York.
- GONFIANTINI R., TOGLIATTI V., TONGIORGI E., DE BREUCK W. and PICCIOTTO E. (1963) Snow stratigraphy and oxygen isotope variations in the glaciological pit of King Baudouin Station, Queen Maud Land, Antarctica. *J. Geophys. Res.* 68, 3791.
- HANAPPE F., VOSTERS M., PICCIOTTO E. and DEUTSCH S. (1968) Chimie des neiges antarctiques et taux de déposition de matière extraterrestre - Deuxième article. *Earth Planet. Sci. Lett.* 4, 487.
- HANAPPE F. (1970) Contribution à la chimie des neiges antarctiques - Estimation du taux de déposition de matière extraterrestre. Thèse. Université Libre de Bruxelles.
- INGHAM M.F. (1961) Observations of the zodiacal light from a very high altitude station. IV. The nature and distribution of interplanetary dust. *Monthly Notice Roy. Astron. Soc.* 122, 155.
- JAWOROWSKI R.J. and WEBERLING R.P. (1966) Spectral interference. *Atomic Absorption Newsletter.* 5, 125.
- JONES E. (1960) Contribution of rainwater to the nutrient economy of soil in northern Nigeria. *Nature.* 188, 432.
- JUNGE C.E. (1956) Recent investigations in air chemistry. *Tellus.* 8, 127.
- JUNGE C.E. (1957) Chemical analysis of aerosol particles and of gas traces on the island of Hawaii. *Tellus.* 9, 528.
- JUNGE C.E. and GUSTAFSON P.E. (1957) On the distribution of sea salt over the United States and its removal by precipitation. *Tellus.* 9, 164.
- JUNGE C.E. and WERBY R.T. (1958) The concentration of chloride, sodium, potassium, calcium and sulfate in rain water over the United States. *J. Meteorol.* 15, 417.
- JUNGE C.E. (1960) Sulfur in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* 65, 227.
- JUNGE C.E., CHAGNON C.W. and MANSON J.E. (1961) Stratospheric aerosols. *J. Meteorol.* 18, 81.
- JUNGE C.E. and MANSON J.E. (1961) Stratospheric aerosol studies. *J. Geophys. Res.* 66, 2163.

- JUNGE C.E. (1963) Air chemistry and radioactivity. Acad. Press. New-York.
- KAHN H.L. (1968) Principles and practice of atomic absorption. In Trace inorganics in water. (ed. R.F. GOULD) American Chemical Society Publications. Washington D.C.
- KIENTZLER C.F., ARONS A.B., BLANCHARD D.C. and WOODCOCK A.M. (1954) Photographic investigation of the projection of droplets by bubbles bursting at a water surface. *Tellus*. 6, 1.
- KINSON K. and BELCHER C.B. (1964) The determination of nickel in iron and steel by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*. 30, 64.
- KNELMAN F., DOMBROWSKI N. and NEWITT D.M. (1954) Mechanism of the bursting of bubbles. *Nature*. 173, 261.
- KOMABAYASI M. (1962) Enrichment of inorganic ions with increasing atomic weight in aerosol, rainwater and snow in comparison with sea water. *J. Met. Soc. Japan*. 40, 25.
- KOMABAYASI M. (1964) Primary fractionation of chemical components in the formation of submicron spray drops from sea salt solution. *J. Met. Soc. Japan*. 42, 309.
- KUENEN H. (1950) Marine geology. John Wiley and Sons, New-York. Cité par BUAT-MENARD 1970.
- LAEVASTU T. and THOMPSON T.G. (1956) The determination and occurrence of nickel in sea water, marine organisms and sediments. *J. Cons. Perm. Intern. Explor. Mer*. 21, 125
- LAKANEN E. (1966) Separation and concentration of trace metals by means of pyrrolidine dithiocarbamic acid. *Atomic Absorption Newsletter*. 5, 17.
- LAL D. and VENKATAVARANDAN V.S. (1966) Low-energy protons : average flux in interplanetary space during the last 100,000 years. *Science*. 151, 1381
- LANGWAY C.C. (1967) Stratigraphic analysis of a deep ice core from Greenland. U.S. Army Cold Regions Res. Engineering Lab. Res. Rept. 77. Cité par MUROZUMI et al. 1969.
- LAZRUS A.L., BAYNTON H.W. and LODGE J.P. (1970) Trace constituents in oceanic cloud water and their origin. *Tellus*. 22, 106.
- LIESEGANG W. (1934) Untersuchungen über die mengen der in niederschlaegen enthaltenen verunreinigungen. *Kleine Mitt. Mitglied. Ver. Wasser - Boden u. Lufthyg*. 10, 350. Cité par JUNGE 1963.
- LIVINGSTONE D.A. (1963) The sodium cycle and the age of the ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 27, 1055.
- LOCKYER R., SCOTT J.E. and SLADE S. (1961) Enhancement of atomic absorption in the flame by organic solvents. *Nature*. 189, 830.
- LORIS C., BAUDIN G., CITTANOVA J. et PLATZER R. (1969) Impuretés solubles contenues dans la glace de l'Antarctique. *Tellus*. 21, 136.
- LOWENSTAM H.A. (1961) Mineralogy O-18/O-16 ratios and strontium and magnesium content of recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans. *J. Geol.* 69, 241.

- LUDLAM F.H. (1951) The production of showers by the coalescence of cloud droplets. *Quart. J. R. Met. Soc.* 77, 402. Cité par BLANCHARD et WOODCOCK 1957.
- MACKENZIE F.T. and GARRELS R.M. (1966) Chemical mass balance between rivers and oceans. *Amer. J. Science.* 264, 507. Cité par BUAT-MENARD 1970.
- MANNA L., STRUNK D.H. and ADAMS S.L. (1957) Flame spectrophotometric determination of microgram quantities of Magnesium. *Anal. Chem.* 29, 1885.
- MANSELL R.E. and EMMEL H.W. (1965) Trace-metal extractions from brine with APDC and oxine. *Atomic Absorption Newsletter.* 4, 365.
- MASON B.J. (1954) Bursting of air bubbles at the surface of sea water. *Nature.* 174, 470.
- MASON B. (1960) The origin of meteorites. *J. Geophys. Res.* 65, 2965.
- MATVEEV A.A. (1961) Composition chimique de la neige antarctique d'après des observations faites le long du profil Mirnyy-Vostock. (en russe). *Acad. Nauk. USSR, Hydrochim. Inst. Hydrochim. Mat.* 34, 3.
- MATVEEV A.A. (1962) Balance chimique des précipitations atmosphériques en Antarctique. (en russe). In The Antarctic. Committee Reports 1961, 18. *Acad. Sci. USSR. Moscow.*
- MATVEEV A.A. (1964) Composition chimique de la neige en Antarctique basée sur des études d'échantillons prélevés pendant la Traverse Mirnyy - Vostock (en russe). *Gidrokhim. Materialy* 34, 3. Cité par MUROZUMI et al. 1969.
- MATVEEV A.A. (1970) Chemical hydrology of regions of East Antarctica. *J. Geophys. Res.* 75, 3686.
- MAVRODINEANU R. and BOITEUX H. (1965) Flame spectroscopy. John Wiley and Sons. Inc. New-York.
- Mc CORKELL R.H., PINSON W.H., FIREMAN E.L. and LANGWAY C.C. (1968) A search for cosmic dust in a large collection of particulate and dissolved material from polar ice. *International Symposium on Antarctic glaciological Exploration*, Hanover, N.H. U.S.A. September 3-7 1968.
- MIYAKE Y. and TSUNOGAI S. (1963) Evaporation of iodine from the ocean. *J. Geophys. Res.* 68, 3389.
- MORELLI J. (1968) Contribution à l'étude de la composition des aérosols formés à la surface de la mer ; leur rôle dans les échanges de matière entre l'océan, l'atmosphère et le continent. Thèse 3ème cycle. Faculté des Sciences de Paris. France.
- MUROZUMI M., CHOW T.J. and PATTERSON C. (1969) Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 33, 1247.
- NAUMANN R.J. (1966) NASA Technical Note n° D-3717. Cité par WHIPPLE 1967.
- NEWKIRK G. and EDDY J.A. (1964) Light scattering by particles in the upper atmosphere. *J. Atmospheric Sci.* 21, 35.

- NICOLET M. (1960) The properties and constitution of the upper atmosphere. In Physics of the upper atmosphere (ed. RATCLIFFE). Acad. Press, New-York.
- NODDACK I. and NODDACK W. (1930) *Naturwiss.* 35, 59. Cité par UREY 1968.
- PARKIN D.W. and TILLES D. (1968) Influx measurements of extraterrestrial material. *Science*. 159, 936.
- PARKIN D.W. (1969) Airborne dust collections at remote sites. *Planet. Space Sci.* 17, 575.
- PETRENCHUK O.P. and SELEZNEVA E.S. (1970) Chemical composition of precipitation in regions of the Soviet Union. *J. Geophys. Res.* 75, 3629.
- PETTERSSSEN S. (1958) Introduction to meteorology. Mc Graw-Hill Book Co. New-York.
- PETTERSSON H. and ROTSCHI H. (1950) Nickel content of deep-sea deposits. *Nature*. 116, 308.
- PETTERSSON H. and ROTSCHI H. (1952) The nickel content of deep-sea deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2, 81.
- PICCIOTTO E. and DE BREUCK W. (1963) Snow samples collection at the South Pole Station for geochemical and cosmic dust investigations. Field Report U.S. Antarctic Research Program. N.S.F. Project AA-422.
- PICCIOTTO E. and DE BREUCK W. (1964) Expédition Antarctique Belgo-Néerlandaise 1963-1964. Campagne d'été. Rapport d'opération. Service de Géologie et Géochimie Nucléaires. Université Libre de Bruxelles.
- PICCIOTTO E. (1966) The South Pole - Queen Maud Land Traverse II, 1965-66. *Antarctic Journal*, July - August.
- PICCIOTTO E., CROZAZ G. and DE BREUCK W. (1969) Accumulation on the South Pole - Queen Maud Land Traverse. Submitted to : Antarctic Research Series Second Glaciological Volume.
- RINGWOOD A.E. (1966) *Rev. Geophys.* 4, 113. Cité par UREY 1968.
- ROBINSON J.W. (1966) Atomic absorption spectroscopy. Marcel Dekker Inc. N.
- RODRIGUEZ R. (1964) Development of glacial subsurface water supply and sewage system. U.S. Army Engineering Res. Develop. Lab. Tech. Rept. 1737. Cité par MUROZUMI et al. 1969.
- SHEDLOVSKY J.P. and PAISLEY S. (1966) On the meteoritic component of stratospheric aerosols. *Tellus*. 18, 499.
- SHOEMAKER E.M. and LOWERY C.J. (1967) *Meteoritics*. 3, 123. Cité par PARKIN and TILLES 1968.
- SUGAWARA K., OANA S. and KOYAMA T. (1949) Separation of the components of atmospheric salt and their distribution. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 22, 47.
- SUGAWARA K. (1961) Chemistry of ice, snow and other water substances in Antarctica. International Association of Scientific Hydrology, General Assambly of Helsinki, 1960, Symposium on Antarctic Glaciology, 55. Cité par MUROZUMI et al. 1969.

- TAYLOR S.R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust : a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28, 1273.
- TUREKIAN K.K. (1968) The composition of the crust. In Origin and distribution of the elements (ed. L.H. AHRENS). International Series of monographs in Earth Sciences. Vol. 30. Pergamon Press.
- TUREKIAN K.K. (1969) The oceans, streams and atmosphere. In Handbook of geochemistry (ed. K.H. WEDEPOHL). Springer Verlag. Berlin.
- TWOMEY S. (1955) The distribution of sea-salt nuclei in air over land. *J. Met.* 12, 81. Cité par BLANCHARD et WOODCOCK 1957.
- TWOMEY S. (1960) On the nature and origin of natural cloud nuclei. *Bull. Observatoire du Puy De Dome.* 1, 1. Cité par JUNGE 1963.
- UREY H.C. and CRAIG H. (1953) The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 4, 36.
- VALACH R. (1967) The origin of the gaseous form of natural atmospheric Chlorine. *Tellus* XIX, 509.
- VAN DE HULST H.C. (1947) Zodiacal light in the solar corona. *Astrophys. J.* 105, 471.
- VEDDER J.F. (1966) Minor objects in the solar system. *Space Sci. Rev.* 6, 365.
- VOGEL A.I. (1958) A textbook of quantitative inorganic analysis. Longmans, Green and Co. London.
- VOSTERS M. and DEUTSCH S. (1967) Atomic absorption spectrophotometry of Rubidium in rocks and minerals. Comparison with isotope dilution. *Earth Planet. Sci. Letters.* 2, 449.
- VOSTERS M., HANAPPE F. and BUAT-MENARD P. (1970) Determination of Cl, Na, Mg, K and Ca in firn sample 66-A-6 from New Byrd Station, Antarctica - Comparison with the work of MUROZUMI, CHOW and PATTERSON. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 34, 399.
- WALSH A. (1955) The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochim. Acta.* 7, 108.
- WASSON J.T. (1963) Radioactivity in interplanetary dust. *Icarus.* 2, 54.
- WEICKMANN H. (1955) Recent measurements of the vertical distribution of Aitken nuclei. In "Artificial stimulation of rain" Proc. 1st Conf. Physics Cloud and Precipitation Particles (H. WEICKMANN and W. SMITH eds). Pergamon. New-York. Cité par JUNGE 1963.
- WHIPPLE F.L. (1967) On maintaining the meteoritic complex. NASA SP-150, 409.
- WIGAND A. (1919) Die vertikale verteilung der kondensationskerne in der freien atmosphäre. *Ann. Physik.* 59, 689. Cité par JUNGE 1963.
- WILGAIN S. (1970) Contribution à l'étude de la radioactivité de l'air et des précipitations dans l'Antarctique. Thèse. Université Libre de Bruxelles.

WILSON A.T. (1959) Surface of the oceans as a source of air-borne nitrogenous material and other plant nutrients. *Nature*. 184, 99.

WILSON A.T. and HOUSE D.A. (1965) Chemical composition of South Polar snow. *J. Geophys. Res.* 70, 5515.

WINCHESTER J.W. and DUCE R.A. (1966) Coherence of iodine and bromine in the atmosphere of Hawaii, northern Alaska and Massachusetts. *Tellus* 18.

WOOD J.A. (1962) Metamorphism in chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 26, 739.

WOODCOCK A.H. and GIFFORD M.M. (1949) Sampling atmospheric sea-salt nuclei over the ocean. *J. Mar. Res.* 8, 177. Cité par BLANCHARD et WOODCOCK 1957.

WOODCOCK A.H. (1952) Atmospheric salt particles and raindrops. *J. Met.* 9, 200. Cité par BLANCHARD et WOODCOCK 1957.

WOODCOCK A.H. (1953) Salt nuclei in marine air as a function of altitude and wind force. *J. Meteor.* 10, 362.

WOODCOCK A.H., KIENTZLER C.F., ARONS A.B. and BLANCHARD D.C. (1953) Giant condensation nuclei from bursting bubbles. *Nature*. 172, 1144.

WOODCOCK A.H. and BLANCHARD D.C. (1955) Test of the salt nuclei hypothesis of rain formation. *Tellus*. 7, 437.

