ULB UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

DI·fusion

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

Citation APA:

Brocas, J. (1967). *Contribution à la chimie des neiges antarctiques. Estimation du dépôt annuel de matière extra-terrestre* (Unpublished doctoral dissertation). Université libre de Bruxelles, Faculté des sciences, Bruxelles.

Disponible à / Available at permalink : https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/215228/3/307e5000-b612-490b-84e8-a20aba650360.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.

Jean Brocas

Thèse annexe

Une fraction très importante du nickel des sédiments océaniques est d'origine extra-terrestre.

BIBLIOTHÈQUE DE CHIMIE
6 JANV. 1967
C 8 II
C 9 I

CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES NEIGES ANTARCTIQUES

ESTIMATION DU DEPOT ANNUEL DE MATIERE EXTRA-TERRESTRE

Thèse présentée pour l'obtention

du grade

de Docteur en Sciences Chimiques

(Grade légal)

Jean BROCAS

Février 1967

UNIVERSITAS BRUXELLENSIS - BIBLIOTHECA - SCIENTIARUM

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier M. le Professeur PICCIOTTO pour tout l'intérêt qu'il nous a témoigné au cours du présent travail. Nous lui sommes particulièrement reconnaissants des conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous avons été particulièrement heureux de bénéficier du support financier de l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires sous la forme d'une bourse de perfectionnement de 1960 à 1964 et d'un mandat de chercheur en 1965.

Les échantillons de neiges antarctiques nous ont été fournis par MM. PICCIOTTO et DE BREUCK qui ont pu les recueillir lors de leurs participations aux Expéditions Antarctiques Belges et Américaines (U.S.Antarctic Research Program).

Nous tenons à remercier le Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire (Mol) sans lequel le programme de mesure du nickel par radio-activation eut été impossible à réaliser, spécialement MM. del MARMOL, CORNET, LEGRAIN et le groupe du réacteur BR 1.

Tous les essais préliminaires de radio-activation ont été effectués sur l'accélérateur SAMES du Service de Métrologie Nucléaire de l'Université Libre de Bruxelles dirigé par M. le Professeur KIPFER.

Que tout le personnel scientifique et technique du laboratoire de Géologie et Géochimie Nucléaires trouve ici la marque de notre reconnaissance pour l'aide efficace qu'il nous a apportée et principalement M.DELWICHE (chercheur I.I.S.N.) pour les mesures effectuées au spectromètre de masse ; M.BOUDIN (boursier I.I.S.N.) et M.VAN MARCKE (technicien I.I.S.N.) pour leur collaboration aux analyses par radio-activation ; M.JANSSENS (technicien U.L.B.) pour la préparation des échantillons.

Nous tenons enfin à remercier particulièrement Mme GEHENIAU, secrétaire du Service, pour le déchiffrage et la dactylographie de nos manuscrits et M.GILOT pour la confection des tableaux et des figures.

RESUME

L'étude de la composition chimique d'échantillons de précipitation, névé et glace du Continent Antarctique a été entreprise en vue d'aborder quatre problèmes qui concernent les teneurs en sels minéraux des précipitations : leurs variations géographiques à l'échelle mondiale et à l'échelle régionale, leurs variations saisonnières, leur origine partiellement extra-terrestre.

Les problèmes soulevés par l'étude de la composition chimique des précipitations sont étroitement liés à l'origine des éléments contenus dans les échantillons. Cette origine peut être océanique, continentale et extra-terrestre. Le discernement de ces différentes contributions doit être basé sur le choix des éléments analysés. Il est malheureusement impossible de trouver un élément exclusivement représentatif de la contribution de l'une ou l'autre. Néanmoins, les abondances de certains éléments et les rapports entre ces abondances varient d'une source à l'autre, dès lors la relation entre leur concentration et leur origine peut être établie en se basant sur l'analyse de plusieurs d'entre-eux.

Le chlore constitue l'élément optimum pour discerner l'apport marin. Il a été dosé dans les échantillons par spectrophotométrie d'absorption et par radio-activation.

Le sodium est marin et continental mais le rapport entre son abondance et celle du chlore est très différent selon son origine. Le sodium a été dosé par spectrophotométrie de flamme.

Le potassium et le calcium sont représentatifs de l'apport continental. Ils ont été dosés par dilution isotopique par isotope stable.

Enfin le nickel représente sans doute l'élément le plus susceptible d'être indicatif de l'apport extra-terrestre. Il a été dosé par spectrophotométrie d'absorption, avec traçage par radio-isotope, et par radio-activation.

L'étude de la composition chimique des précipitations a porté sur deux régions du Continent Antarctique qui représentent les deux types extrêmes d'une région côtière et d'une région continentale. Les échantillons de la région côtière ont été recueillis aux environs de la Base Roi Baudouin (70°26'S , 24°19'E) entre la côte et les Monts Sör Rondane situés à 200 km à l'intérieur. Les échantillons de la région continentale ont été collectés au Pôle Sud, à 1400 km de la côte la plus proche.

Pour la région côtière, les teneurs en sodium des échantillons varient entre 1,5 et 0,4 p.p.m. Elles décroissent lorsqu'on s'éloigne de la côte vers l'intérieur du continent, passent par un minimum et deviennent plus importantes dans les échantillons provenant de la région montagneuse. Les teneurs en chlore décroissent continuellement en fonction de la distance à la côte et varient entre 2,3 et 0,5 p.p.m. Les teneurs en potassium et calcium ne montrent aucune variation géographique de ce type. Elles varient entre 0,2 et 0,4 p.p.m. (potassium), 0,04 et 0,2 p.p.m. (calcium). Les rapports Cl/Na, Cl/K et Cl/Ca suivent une décroissance similaire à celle du chlore. Même au-dessus de l'océan, ces rapports sont inférieurs à celui de l'eau de mer. L'hypothèse la plus vraisemblable consiste à envisager pour la majeure partie des sodium, potassium et calcium contenus dans les échantillons, une origine continentale constituée par de la poussière de roches.

Les teneurs en ces éléments sont beaucoup plus faibles dans les échantillons du Pôle Sud: chlore $<$ 0,01 p.p.m., sodium 0,003 p.p.m., potassium 0,008 p.p.m., calcium 0,008 p.p.m., magnésium 0,006 p.p.m.

Les taux de déposition de ces éléments sont, sur le plateau polaire, 100 à 1000 fois plus faibles que ceux des autres régions continentales.

Le sodium a été analysé dans des échantillons provenant d'un puits, profond de 16 m, creusé à la Base même et dont les couches inférieures doivent correspondre aux années 1930. Des maxima de concentration ont été enregistrés pour quelques années, mais nous n'avons pas trouvé de fluctuations d'origine saisonnière dues à la plus ou moins grande proximité de la mer selon l'été ou l'hiver. L'examen des résultats montre d'ailleurs que la majeure partie du sodium est d'origine continentale.

Les teneurs en nickel varient entre 19,1 et 0,3 p.p.b. dans les échantillons de la Base Roi Baudouin, entre 13,4 et 0,2 p.p.b. dans les échantillons du Pôle Sud. Environ 35 % de ce nickel se trouve sous la forme soluble. L'étude des rapports d'abondance avec les autres éléments indique que 50 % du nickel des échantillons de la Base et 95 % du nickel des échantillons du Pôle est d'origine extra-terrestre. En postulant que la concentration du nickel dans le matériel extra-terrestre est 2 %, comme dans les météorites, et moyennant certaines autres hypothèses, le dépôt annuel de matière extra-terrestre pour l'ensemble du globe serait compris entre $2,5\ 10^6$ et $36\ 10^6$ tonnes.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

I. Intérêt du Continent Antarctique
II. Variations géographiques de la salinité des précipitations
    1°) Echelle mondiale
    2°) Echelle régionale
III. Variations saisonnières de la salinité des précipitations au-dessus de la Base Roi Baudouin
IV. Origine extra-terrestre de la salinité des échantillons
V. Choix des éléments étudiés

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I : LES AEROSOLS TROPOSPHERIQUES ET LA CHIMIE DES PRECIPITATIONS

I.1. Les aérosols troposphériques
    I.1.1. Production
    I.1.2. Disparition
I.2. Variations de la salinité des précipitations en fonction de la quantité de ces dernières
I.3. Variations géographiques de la salinité des précipitations
    I.3.1. Le chlore Cl^-
    I.3.2. Le sodium Na^+ et le rapport Cl^-/Na^+
    I.3.3. Le sodium Na^+ excès
    I.3.4. Le potassium K^+ et le rapport K^+excès/Na^+excès
    I.3.5. Le calcium Ca^{++}
    I.3.6. Les rapports K^+/Na^+, Ca^{++}/Na^+ et Mg^{++}/Na^+
    I.3.7. Le sulfate $SO_4^=$
    I.3.8. L'amonium NH_4^+
    I.3.9. Le nitrate NO_3^-

CHAPITRE II : LES AEROSOLS STRATOSPHERIQUES

CHAPITRE III : LES POUSSIERES D'ORIGINE EXTRA-TERRESTRE

III.1. Introduction

III.2. Origine du matériel extra-terrestre

III.3. Composition chimique du matériel extra-terrestre

III.4. Dépôt annuel du matériel extra-terrestre

III.4.1. Météorites

III.4.2. Poussières cosmiques

a) Etude de sédiments océaniques

b) Etude d'échantillons de glace

c) Collection de particules par avion et par satellite

CHAPITRE IV : PRINCIPES DES METHODES UTILISEES

IV.1. La spectrophotométrie de flamme

IV.1.1. Principes de la méthode

1°) Nature des émissions de flamme

2°) Introduction de l'échantillon dans la flamme

3°) Sélection de la raie

4°) Mesure de l'intensité de la raie

IV.1.2. Techniques générales

1°) Détermination de la concentration d'éléments dans les solutions testées

2°) Différentes sources d'erreurs

a) Nature des solutions

b) Pulvérisateur et brûleur

c) Système optique

d) Système photodétecteur

e) Bruit de fond de la flamme

f) Interactions entre éléments

g) Conclusions

IV.2. La radioactivation

IV.2.1. Principes de la méthode

1°) Introduction

2°) Section efficace

3°) Exemple de variation de la section efficace en fonction de l'énergie des neutrons

4°) Radioactivité induite

5°) Prôcédé

IV.2.2. Techniques générales

1°) Précautions

2°) Irradiation des échantillons et des standards

3°) Mesure de l'activité

a) Spectrométrie gamma

b) Mesure du rayonnement β

- Schéma de principe de l'anticoïncidence
- Etage anticoïncidence

4°) Préparation de l'échantillon pour la mesure d'activité

5°) Interférences

IV.3. La dilution isotopique

IV.3.1. Principes de la méthode

IV.3.2. Techniques générales

1°) Processus chimiques

2°) Préparation du traceur isotopique

3°) Spectrométrie de masse

4°) Domaine d'application

5°) Différentes sources d'erreurs

a) Contamination

b) Spectre résiduel

c) Interférences

d) Fractionnement

e) Instabilité de l'ionisation

f) Correction de masse

IV.4. Bibliographie

IV.4.1. Spectrophotométrie de flamme

IV.4.2. Radioactivation

IV.4.3. Dilution isotopique

DEUXIEME PARTIE : RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE V : DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

V.1. Région de la Base Roi Baudouin

V.1.1. Analyses du chlore, du sodium, du potassium et du calcium

a) Distribution géographique

b) Récolte, conservation, transport

c) Année de récolte

d) Description des échantillons

V.1.2. Analyse du nickel

V.2. Région du Pôle Sud

V.2.1. Lieu et date de récolte

V.2.2. Récolte, conservation, transport

V.2.3. Description des échantillons

CHAPITRE VI : LE SODIUM (PAR SPECTROPHOTOMETRIE DE FLAMME)

VI.1. Appareil utilisé

VI.2. Techniques expérimentales

VI.3. Précision des résultats

VI.3.1. Facteurs physiques

a) Influence du niveau

b) Lecture

c) Dérive du galvanomètre

d) Reproductibilité des mesures

e) Conclusions

VI.3.2. Facteurs chimiques

a) Nature du solvant

b) Interactions entre éléments

VI.3.3. Conclusions

VI.4. Résultats

CHAPITRE VII : LE CHLORE (PAR COLORIMETRIE)

VII.1. Principes de la méthode

VII.2. Techniques expérimentales
- VII.2.1. Concentration des échantillons
- VII.2.2. Réactifs utilisés
- VII.2.3. Réaction d'échange
- VII.2.4. Colorimétrie

VII.3. Précision des résultats
- VII.3.1. Reproductibilité des mesures
- VII.3.2. Linéarité
- VII.3.3. Interférences

VII.4. Conclusions

VII.5. Résultats

CHAPITRE VIII : LE CHLORE (PAR RADIOACTIVATION)

VIII.1. Principes de la méthode

VIII.2. Techniques expérimentales
- VIII.2.1. Préparation des échantillons
- VIII.2.2. Irradiation des échantillons et des étalons
- VIII.2.3. Séparation chimique
- VIII.2.4. Mesure d'activité
- VIII.2.5. Interprétation

VIII.3. Précision des résultats
- VIII.3.1. Sensibilité
- VIII.3.2. Précision
- VIII.3.3. Analyse de solutions connues
- VIII.3.4. Recoupements

VIII.4. Interférences

VIII.5. Résultats

CHAPITRE IX : LE POTASSIUM (PAR DILUTION ISOTOPIQUE)

IX.1. Techniques expérimentales

IX.1.1. Spectromètre de masse utilisé

IX.1.2. Choix du filament

IX.1.3. Contamination

IX.1.4. Rapports isotopiques du potassium naturel

IX.1.5. Correction de masse

IX.1.6. Rapports isotopiques du traceur

a) Préparation

b) Rapports isotopiques

IX.1.7. Description d'une manipulation

IX.2. Résultats

CHAPITRE X : LE CALCIUM (PAR DILUTION ISOTOPIQUE)

X.1. Techniques expérimentales

X.1.1. Appareil utilisé

X.1.2. Choix de l'activeur

X.1.3. Choix du filament

X.1.4. Contamination

X.1.5. Rapports isotopiques du calcium naturel

X.1.6. Rapports isotopiques du traceur isotopique

a) Préparation

b) Rapports isotopiques

c) Dosage

X.1.7. Précision des résultats

a) Fractionnement

b) Précision

c) Interférences

d) Conclusions

X.1.8. Description d'une manipulation

X.2. Résultats

CHAPITRE XI : LE NICKEL (PAR COLORIMETRIE)

XI.1. Principes de la méthode
- XI.1.1. Séparation
- XI.1.2. Détermination

XI.2. Techniques expérimentales
- XI.2.1. Préparation des échantillons
- XI.2.2. Réactifs
- XI.2.3. Extraction
- XI.2.4. Colorimétrie

XI.3. Précision des résultats
- XI.3.1. Rendement de l'extraction
  - a) Technique
  - b) Compteur utilisé
  - c) Résultats et conclusions
- XI.3.2. Reproductibilité des mesures colorimétriques
- XI.3.3. Linéarité

XI.4. Résultats

CHAPITRE XII : LE NICKEL (PAR RADIOACTIVATION)

XII.1. Introduction

XII.2. Principes de la méthode

XII.3. Techniques expérimentales
- XII.3.1. Préparation des échantillons
- XII.3.2. Irradiation des échantillons
- XII.3.3. Séparation chimique
- XII.3.4. Mesure d'activité
- XII.3.5. Interprétation des mesures

XII.4. Précision des résultats
- XII.4.1. Sensibilité
- XII.4.2. Contamination et essai à blanc
- XII.4.3. Précision

a) Activité
b) Remarque
c) Rendement de l'extraction
d) Correction des moniteurs de flux
e) Conclusions

XII.5. Interférences
XII.5.1. Radio-nuclides ayant la même période que le nickel 65
XII.5.2. Nickel 65 produit par d'autres réactions que Ni 64 (n,γ)

XII.6. Résultats

CHAPITRE XIII : CONCLUSIONS

XIII.1. Variations géographiques locales de la salinité des précipitations
XIII.1.1. Résultats
XIII.1.2. Conclusions

XIII.2. Variations géographiques à grande échelle de la salinité des précipitations
XIII.2.1. Continent Antarctique
XIII.2.2. Comparaison avec les autres continents
a) Chlore
b) Sodium
c) Potassium excès et calcium excès

XIII.3. Variations saisonnières de la salinité des précipitations au-dessus de la Base Roi Baudouin
XIII.3.1. Echantillons du puits
XIII.3.2. Echantillons des précipitations individuelles B.P.

XIII.4. Mesure du nickel dans les neiges antarctiques. Estimation de la retombée annuelle de poussières extra-terrestres
XIII.4.1. Teneurs en nickel des échantillons de neige antarctique
XIII.4.2. Sources possibles du nickel
XIII.4.3. Contribution des sources terrestres au nickel mesuré dans les neiges antarctiques

a) Activité humaine locale
b) Industrielle
c) Volcanique, rocheuse, marine
XIII.4.4. Retombée annuelle de nickel extra-terrestre
XIII.4.5. Retombée annuelle de poussières extra-terrestres
XIII.4.6. Comparaison avec d'autres résultats
XIII.4.7. Conclusions

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

L'étude de la composition chimique des échantillons de précipitation, névé et glace du Continent Antarctique a présenté un intérêt commun pour des disciplines aussi différentes que le sont la chimie analytique, la chimie cosmique, la météorologie et la glaciologie.

Elle a permis d'aborder divers problèmes concernant non seulement la mise au point de différentes techniques d'analyse de traces mais également l'origine et le comportement de la salinité des précipitations*: ses variations géographiques à l'échelle mondiale et à l'échelle régionale, ses variations saisonnières et son origine partiellement extra-terrestre. Avant de développer ces différents points, nous voudrions faire ressortir les multiples avantages qu'offrait à un travail de ce genre, le Continent Antarctique.

I. INTERET DU CONTINENT ANTARCTIQUE

L'Antarctique se présente sous la forme simple d'un continent circulaire entouré d'eau de mer, recouvert dans sa presque totalité par de la glace. Le nombre restreint de ses affleurements limite très fortement l'apport des particules "terrestres continentales" à l'atmosphère qui se trouve au-dessus de lui. Loin des autres continents, l'Antarctique permet l'observation des phénomènes naturels, non perturbés par les résidus de l'activité humaine. Si malgré tout on soupçonne une telle contamination, le Continent Antarctique offre la possibilité de trouver des couches de glace antérieures à la grande révolution industrielle. Ces couches sont parfaitement conservées depuis leur déposition, surtout au centre du continent sur le plateau polaire. Elles n'ont subi aucun des phénomènes courants de fusion, évaporation ou altération chimique. Elles offrent également la possibilité d'étudier les variations de la composition chimique des précipitations jusqu'à un passé lointain de quelques milliers d'années. En effet, le Continent Antarctique est l'endroit où les taux d'accumulation des précipitations sont les moins élevés ; pour atteindre les anciennes couches il faut donc sonder beaucoup moins profondément qu'ailleurs.

(*) Par salinité des précipitations nous voulons signifier l'ensemble des sels minéraux contenus dans celles-ci.

Malgré tous ces avantages, la composition chimique des neige et glace antarctiques n'a pas fait l'objet de beaucoup de recherches. A notre connaissance, seuls MATVEEV (1961), dans le cadre des travaux du "Comité Soviétique de Recherches Antarctiques" et WATANUKI (1963) au cours de la sixième Expédition Antarctique Japonaise 1961-1962, ont abordé le problème.

C'est pour pallier à ce manque de données qu'une série d'échantillons ont été recueillis par E.PICCIOTTO et W.DE BREUCK lors de leur participation aux opérations suivantes :

- Expédition Antarctique Belge 1958 (Chef d'expédition : G. de GERLACHE)
- Expédition Antarctique Belge 1959, Campagne d'été (Chef d'expédition : F. BASTIN)
- Expédition Antarctique Belge 1960 (Chef d'expédition : G. DEROM)
- Campagne d'été à la Station Américaine du Pôle Sud 1962-1963
- Expédition Antarctique Belgo-Néerlandaise 1964, Campagne d'été (Chef d'expédition : L. CABES).

Ces échantillons sont constitués par de la neige et de la glace récoltées en surface ou provenant des différentes couches successivement rencontrées lorsque des puits ont été creusés. Des arguments météorologiques et glaciologiques, notamment l'étude des rapports isotopiques de l'oxygène (GONFIANTINI et al., 1963) et des produits de fission (PICCIOTTO, WILGAIN, 1963) ont mis en évidence le fait qu'il n'y avait pas de mélange important entre les différentes précipitations, ni en surface ni en profondeur. Les échantillons peuvent donc être considérés comme représentatifs de l'accumulation des précipitations atmosphériques qui ont eu lieu au-dessus de l'endroit où ils furent recueillis. Les substances qu'ils contiennent ont donc été apportées par elles, mais il faut y ajouter, dans des proportions plus faibles, la déposition des particules atmosphériques sans intervention des précipitations.

Notre étude a porté sur deux régions qui représentent les deux types extrêmes d'une région côtière et d'une région continentale et centrale. Les échantillons de la région côtière ont été recueillis aux environs de la Base Roi Baudouin (70°26'S, 24°19'E) située sur "l'ice shelf" de la côte de la Princesse Ragnhild (ice shelf : glace continentale flottante). Quelques uns proviennent d'une région montagneuse plus continentale, constituée par la chaîne des Monts Sör-Rondane et des Monts Belgica et située à environ 200 km au Sud de la Base (fig.1 et 2).

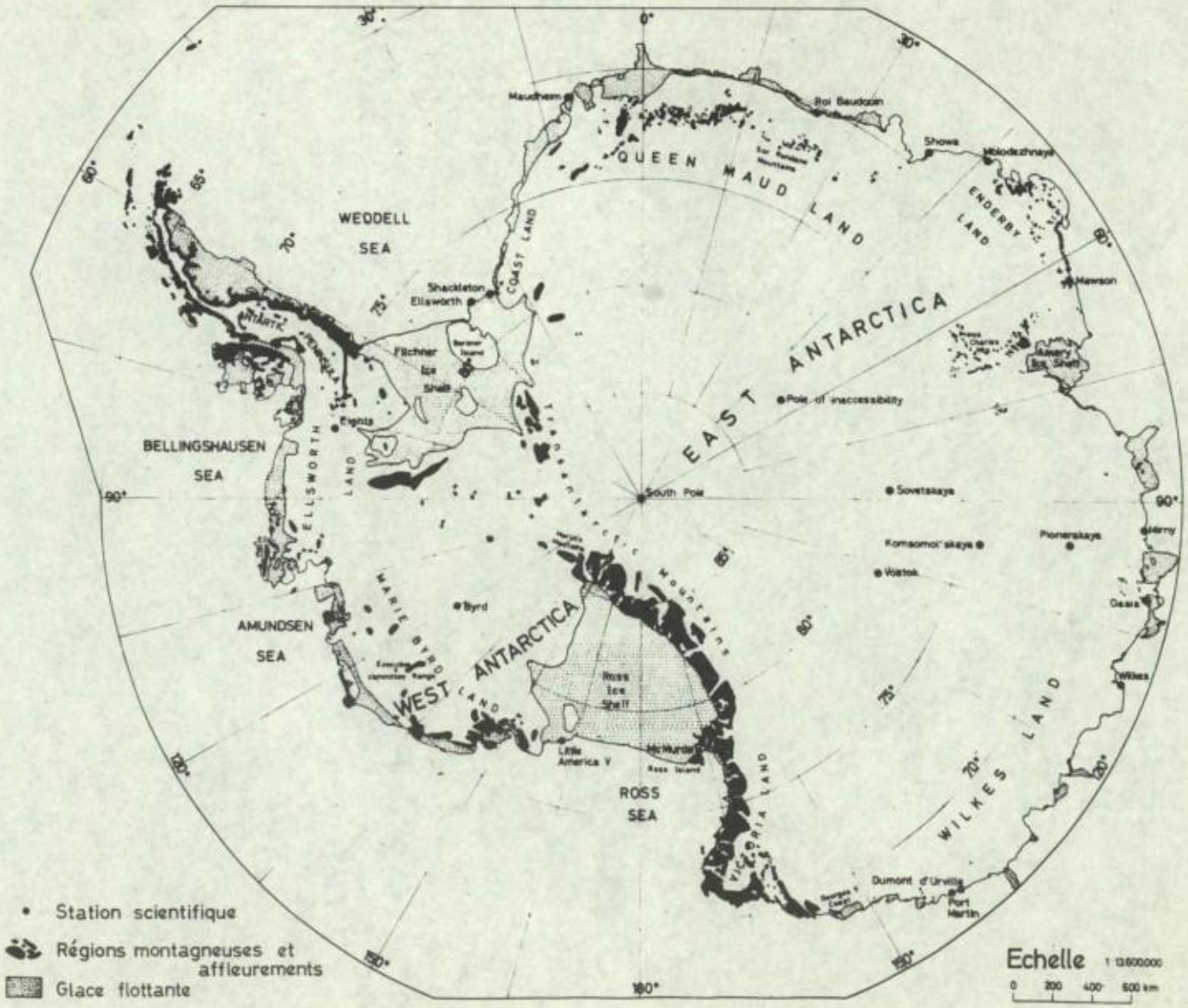

QUEEN MAUD LAND
WEDDELL SEA
COAST LAND
ENDERBY LAND
EAST ANTARCTICA
Shackleton
Ellsworth
Filchner Ice Shelf
Pole of inaccessibility
Mawson
BELLINGSHAUSEN SEA
ELLSWORTH LAND
South Pole
Sovetskaya
Komsomol'skaya
Vostok
Pionerskaya
Byrd
AMUNDSEN SEA
MARIE BYRD LAND
WEST ANTARCTICA
TRANSANTARCTIC MOUNTAINS
Ross Ice Shelf
Little America V
McMurdo
ROSS SEA
VICTORIA LAND
WILKES LAND
Dumont d'Urville
Port Martin
Station scientifique
Régions montagneuses et affleurements
Glace flottante
Echelle 1:13600000
0 200 400 600 km

Fig. 1

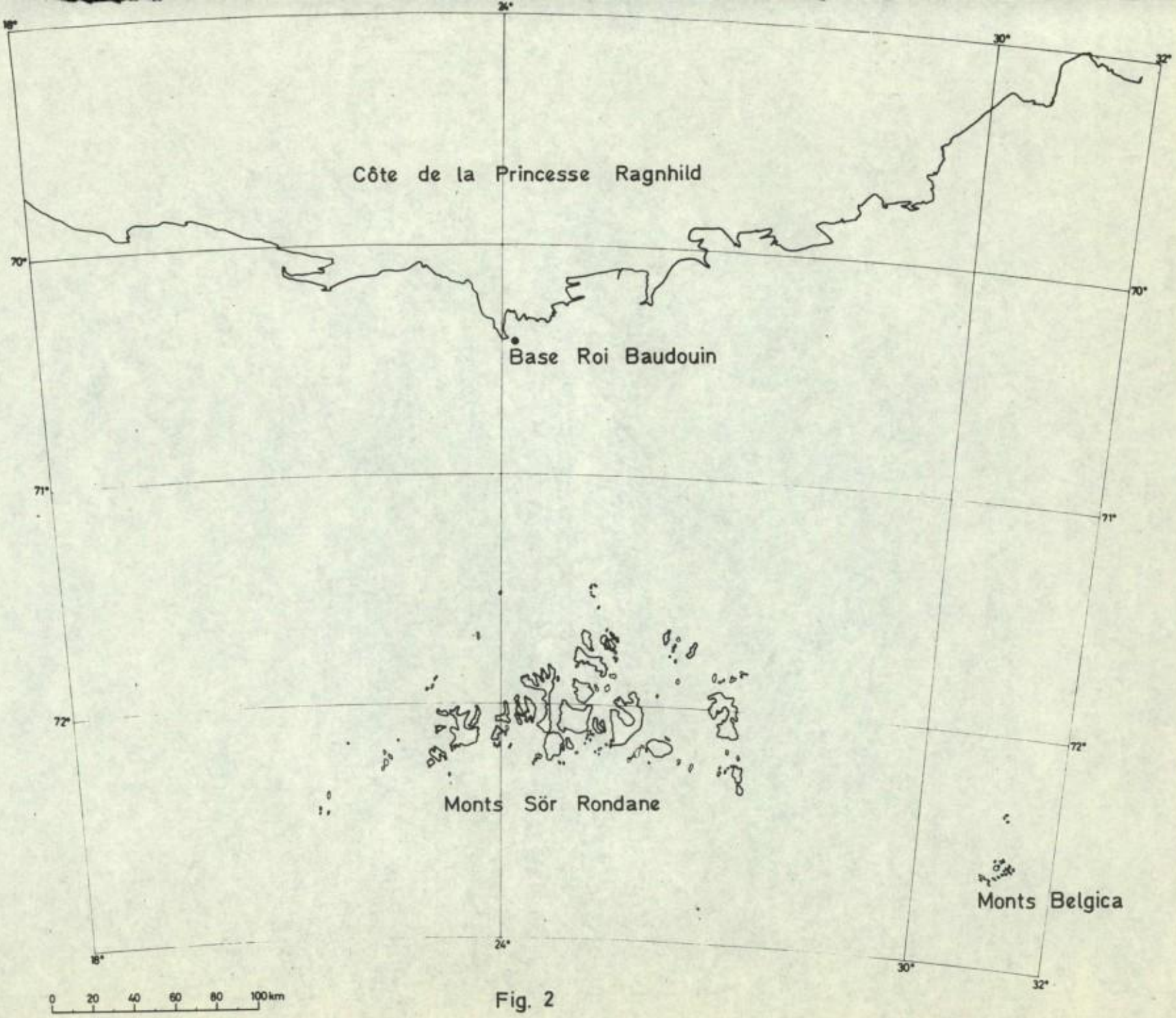


Fig. 2

Echelle: 1/1000000

Les échantillons de la région centrale ont été collectés au Pôle même, point éloigné de plus de 1 400 km de l'océan et de plus de 300 km du plus proche affleurement. L'endroit idéal eut été le Pôle d'Inaccessibilité Relative, le point le plus éloigné de toutes les côtes du continent antarctique (Fig.1), malheureusement nous n'avons pas disposé d'échantillons qui en provenaient.

II. VARIATIONS GEOGRAPHIQUES DE LA SALINITE DES PRECIPITATIONS

1°) Echelle mondiale

La chimie des précipitations a constitué l'objet de nombreux programmes d'études menés dans les cinq autres continents. Il était intéressant de compléter les données déjà existantes par les informations moyennes que l'on pouvait obtenir sur les précipitations du continent antarctique, précipitations récoltées, rappelons-le, dans deux régions extrêmes : côtière et continentale.

2°) Echelle régionale

Les variations géographiques à l'échelle régionale de la salinité des précipitations sont dues principalement aux influences locales : la mer pour les précipitations côtières, les poussières minérales pour celles des régions plus arides, la pollution pour celles des régions industrielles, etc.. L'étude de ces variations a engendré une série d'hypothèses quant à la composition, à l'origine et au comportement des particules atmosphériques responsables de cette salinité.

Vu sa topographie simple, la région entourant la Base Roi Baudouin se prêtait admirablement à la vérification de certaines de ces hypothèses. En effet, les précipitations y sont sujettes à deux influences, au Nord la mer, au Sud les affleurements de la région montagneuse des Monts Sör-Rondane et des Monts Belgica. Tout le reste de la surface est recouvert par de la glace. Il doit donc être possible d'établir une corrélation entre la salinité des précipitations et la position géographique du lieu de récolte en faisant ressortir les caractères différents présentés par ces précipitations selon la prédominance de l'une ou de l'autre des influences. De plus, si les teneurs en certains éléments, les rapports entre

ces teneurs et les autres données qui en découlent s'avéraient être sensibles à la position géographique de l'échantillon étudié, ce fait présenterait un intérêt certain pour la glaciologie des régions polaires. En effet, cette différentiation des précipitations selon leur point de chute pourrait apporter d'utiles arguments en faveur des hypothèses relatives aux déplacements de certaines couches de glace. A cet effet, et sur une échelle plus vaste, la comparaison entre les précipitations des régions de la Base Roi Baudouin et du Pôle Sud sera également pleine d'enseignements.

III. VARIATIONS SAISONNIERES DE LA SALINITE DES PRECIPITATIONS AU-DESSUS DE LA BASE ROI BAUDOUIN

Ces variations pourraient être dues à la plus ou moins grande proximité de la mer. En été la banquise est ouverte, la mer libre et relativement calme. En hiver par contre, la banquise est serrée sur plus de 1.000 km, seuls subsistent le long de la barrière d'étroits chenaux de mer libre souvent agitée. Du fait que la mer constitue une source importante de la salinité des précipitations, sa plus ou moins grande proximité de la Base devrait se traduire par des maxima et des minima dans la concentration de certains éléments. Ces variations saisonnières constitueront, si elles existent, un moyen supplémentaire de datation des couches de glace comparable à ceux basés sur l'étude des rapports isotopiques de l'oxygène.

Certaines variations pourraient être à long terme et représenter des conditions météorologiques exceptionnelles qui constitueraient, dans certains cas, d'utiles repères stratigraphiques au sein d'une même région.

IV ORIGINE EXTRA-TERRESTRE DE LA SALINITE DES ECHANTILLONS

Le problème relatif à l'estimation de la quantité de poussières extra-terrestres qui tombent annuellement sur la surface du globe a été abordé depuis très longtemps. L'étude de ce phénomène a cependant toujours été contrariée par la difficulté qu'il y avait à reconnaître dans un matériel, la composante purement extra-terrestre. A cet égard, les échantillons du

continent antarctique présentent également un grand intérêt. Non seulement ce continent est situé loin des autres, mais il permet aussi comme nous l'avons vu, d'accéder à des couches de glace qui sont bien antérieures à la révolution industrielle. Le problème de la contamination humaine peut ainsi être résolu. L'analyse de certains éléments appropriés doit permettre en outre de déceler l'apport des différentes sources naturelles marines, volcaniques et extra-terrestres qui ont contribué à la salinité des précipitations au-dessus du continent.

V. CHOIX DES ELEMENTS ETUDIES

Il découle de tout ce qui a été dit ci-dessus que les problèmes soulevés par l'étude de la composition chimique des précipitations sont étroitement liés à la recherche de l'origine des éléments contenus dans les échantillons. Cette origine peut être océanique, continentale et extra-terrestre. Cette dernière, bien que mineure par sa contribution, ne présente pas moins d'intérêt que les deux autres. Le discernement de ces différentes contributions et la recherche de la prépondérance de l'une ou l'autre devaient être basés sur le choix des éléments étudiés. Ce choix était très délicat car il est quasiment impossible de trouver un élément exclusivement représentatif de la contribution de chaque source. Heureusement, les abondances de certains éléments et les rapports entre ces abondances varient d'une source à l'autre; dès lors la relation entre leur origine et leur concentration peut être établie en se basant sur l'analyse de plusieurs d'entre eux. Ces propriétés et les possibilités techniques d'analyse nous ont dicté le choix des éléments étudiés. Le chlore, dont l'abondance relative océanique est beaucoup plus importante que l'abondance continentale, constituait l'élément optimum pour le discernement de l'apport marin. Le sodium, marin et continental, était intéressant à déterminer car le rapport entre son abondance et celle du chlore est très différent selon que la source est marine ou continentale. Le potassium et le calcium, d'abondances océaniques très faibles doivent surtout être représentatifs de l'apport continental. Enfin, le nickel nous a paru l'élément le plus susceptible d'être indicatif de l'apport extra-terrestre.

Ce choix d'éléments est très limité et n'est probablement pas à l'abri de toute critique. Il a cependant soulevé un grand nombre de problèmes

techniques découlant de la très faible concentration des éléments étudiés (de l'ordre du p.p.m. pour Na et Cl, du dixième de p.p.m. pour K et Ca, du p.p.b. pour Ni), de la lutte constante qu'il a fallu soutenir contre toutes les sortes de contaminations, de la quantité limitée des échantillons que nous avions à notre disposition, de la précision des résultats que nous voulions obtenir (quelques % car certains raisonnements ne sont basés que sur les rapports des teneurs qui sont très sensibles à la précision), de toutes les précautions utilisées pour la conservation des échantillons, des vérifications effectuées, des essais de recoupement entre différentes méthodes...etc. En bref, chaque étape, depuis la récolte(*) de l'échantillon jusqu'au résultat final, a soulevé des difficultés techniques qu'il a fallu résoudre. Ce sont ces difficultés et l'appareillage dont nous disposions qui ont déterminé principalement le choix des méthodes d'analyses utilisées : la spectrophotométrie de flamme (sodium), la spectrophotométrie d'absorption (chlore et nickel), la dilution isotopique par isotope stable (potassium et calcium) et la radioactivation (chlore et nickel).

(*) Nous n'envisagerons pas ici les problèmes soulevés par les méthodes de récolte des échantillons. Ces problèmes sont discutés dans les rapports d'opération de PICCIOTTO et DE BREUCK (1963,1964).

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I. LES AEROSOLS TROPOSPHERIQUES ET LA CHIMIE DES PRECIPITATIONS

I.1 Les aérosols troposphériques

L'étude du mécanisme de la formation des pluies a démontré l'existence de noyaux de condensation. Ces noyaux sont constitués par de petites particules salines se trouvant dans l'air, appelées "aérosols" et jouissant de propriétés bien caractéristiques. Leurs dimensions vont d'une grappe de molécules à celle d'une particule de 20 microns. On les classe, suivant leur taille, en trois grandes catégories (JUNGE, 1963) : les plus petites (rayon inférieur ou égal à 0,1 micron) sont appelées "Aitken", du nom de celui qui les a étudiées pour la première fois, les autres se divisent en "grosses particules" (de rayon compris entre 0,1 et 1 micron) et "particules géantes" (rayon supérieur à 1 micron).

Le maximum en nombre se situe vers 0,3 micron, le maximum en masse vers 1 micron (JUNGE et al., 1961).

Les variations de l'humidité relative provoquent évidemment des changements dans les dimensions et les propriétés des aérosols qui se transforment finalement en gouttes de nuage et de brouillard ou en particules de glace. Ils peuvent capter d'autres substances de l'air par une série de processus très variés et de ce fait leur composition et leur structure changent continuellement.

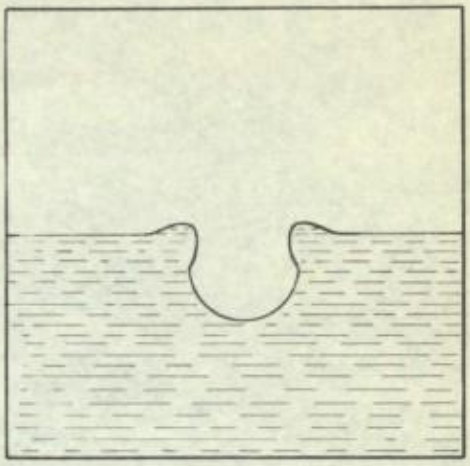
I.1.1. Production

Dans les régions maritimes, la principale source des aérosols est évidemment constituée par l'océan. Des gouttelettes sont produites par l'éclatement de bulles d'air à la surface de l'eau de mer (Fig.I.1). Lorsque la bulle atteint la surface de l'eau il se forme une dépression cônique dans laquelle apparaît aussitôt un véritable jet d'eau. C'est ce dernier qui en se brisant forme les gouttelettes dont la composition est en principe identique à celle de l'eau de mer.

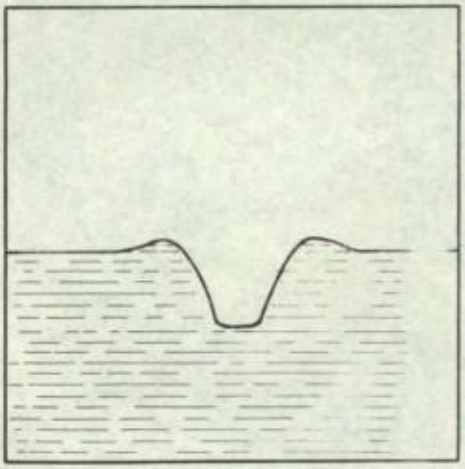
Figure 1.1



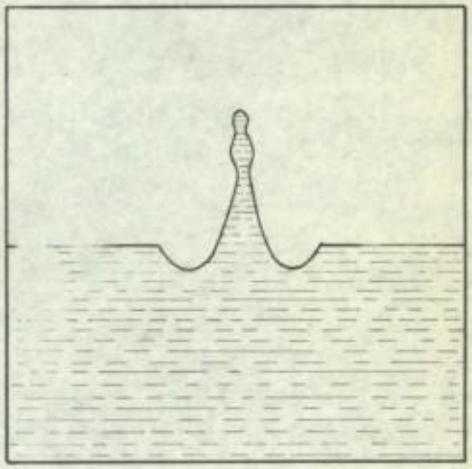
1



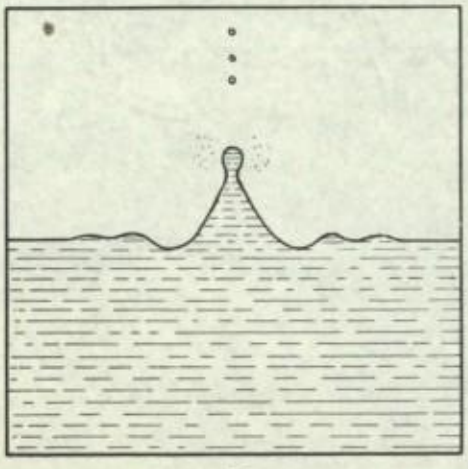
2



3



4



5

Les différentes étapes de l'éclatement d'une bulle d'air à la surface d'un liquide. (d'après photographies obtenues par Woodcock et al)

(Nature n° 172 page 1144) 1953

En photographiant l'éclatement de bulles d'air à la surface d'un liquide, on a remarqué que chacune d'elles provoque l'éjection d'environ 5 gouttes à une hauteur comprise entre 0,15 et 15 cm (WOODCOCK et al., 1953,KIENTZLER et al., 1954). Les diamètres des bulles d'air sont compris entre 2 et 20 mm, les diamètres des gouttelettes produites, bien que 10 fois plus petits, sont encore beaucoup trop grands pour expliquer ceux des particules salines voisins du micron et du 1/10e de micron (même si l'on admet que selon l'humidité relative de l'air, les gouttelettes diminuent d'un facteur 2 ou 3). Les petites particules doivent être très certainement produites d'une autre manière.

Plus récémment, MASON (1957) a mesuré le nombre et les dimensions des particules produites par l'éclatement des bulles d'air à la surface de l'eau de mer. D'après lui, le diamètre des bulles est compris entre 0,5 et 2 mm. Chacune produit environ 300 gouttelettes salines dont les dimensions sont comprises entre 0,1 et 0,5 micron. Le chlorure de sodium en est le constituant principal. Il suggère que la formation de ces petites particules est due à l'éclatement du film qui délimite la surface de la bulle. Cette hypothèse rejoint d'ailleurs celle émise par KNELMAN et al.,(1954).

L'étude des noyaux de condensation révèle que le nombre de ceux-ci est beaucoup plus élevé que le nombre d'aérosols produits par l'océan (environ 10 par cc : JUNGE, 1959). Il faut donc envisager, pour les noyaux de condensation, l'existence d'une source continentale constituée par les poussières des minéraux des sols et par toutes les espèces de fumées résultantes de l'activité humaine (suies, restes goudronneux de combustion incomplète , etc..) dont 80 % sont d'ailleurs insolubles. La filtration d'une série d'échantillons de pluies collectés à 50 km à l'Est de la mer d'Irlande (GORHAM, 1955) donne dans la plupart des cas un résidu noir constitué en grande partie par de la suie.

Il faut également tenir compte des traces de gaz d'origine terrestre, telles que NO_2 , NH_3 , SO_2 , H_2S , dont les cycles sont d'ailleurs encore imparfaitement connus, mais qui doivent probablement être converties en d'autres substances, principalement dans la troposphère. Parmi celles-ci, le radical $SO_4^=$ semble jouer un rôle important. Si de l'air, après filtration et perte de ses particules, est refroidi sur une surface, on trouve un sulfate dans les gouttes d'eau condensées. Ce sulfate est formé par l'oxydation du gaz SO_2 en solution. Le même processus se passe dans les gouttes des

nuages et des brouillards. Lorsque les gouttes s'évaporent, le sulfate reste dans le résidu solide, accroissant ainsi la masse de ce dernier et altérant sa composition en donnant naissance à certaines réactions chimiques dont nous reparlerons plus loin.

L'idée d'un apport continental est renforcé par le fait que les aérosols "Aitken" montrent une décroissance en quantité au-dessus des régions non habitées telles que le Groenland et les océans (JUNGE, 1963). Ceci pourrait constituer la preuve que les aérosols "Aitken" sont d'origine continentale.

Les "Aitken" représentent une toute petite partie de la masse des aérosols, tellement petite et difficile à séparer du reste, qu'aucune analyse directe n'a encore été entreprise afin d'en déterminer la composition. On pense qu'ils ont leur origine dans la condensation des fumées provenant d'activités volcaniques, d'activités humaines, d'incendies de forêts, etc.. Ils peuvent également être le résultat des réactions chimiques entre traces de gaz telles que :

$$NH_4 + HCl = NH_4Cl$$

$$SO_2 + (\text{action de } O_2 \text{ et } H_2O) = H_2SO_4$$

catalysées par la chaleur, les radiations ou l'humidité.

Initialement sous forme moléculaire, ces substances se présenteraient bientôt sous forme de grappes par absorption d'autres molécules polaires telles que H_2O. Les grappes pourraient à leur tour coaguler, ce qui limiterait le diamètre inférieur des aérosols et se traduirait par un passage des dimensions "Aitken" vers les dimensions des "grosses" particules.

D'autres indications, telle la présence dans les précipitations de certains éléments en excès par rapport à l'eau de mer suggèrent l'existence dans l'air d'un certain nombre de petites particules qui, originaires du continent, peuvent parfois parcourir de longues distances.

Après leur formation, toutes ces particules sont sujettes à diverses transformations (JUNGE, 1959). Les plus petites sont continuellement tributaires des grandes à cause du mouvement Brownien (ce processus augmente dans les nuages à cause de l'accroissement de la surface des aérosols). Les nuages jouent un rôle très important dans la modification des aérosols naturels; en effet, une grande partie des gouttes des nuages s'évaporent plus vite qu'elles ne tombent, ce qui donne naissance à des phénomènes de coalescence. Ils sont également le siège de cassures des grosses gouttes et des cristaux qu'elles renferment. Tous ces phénomènes assurent une redistribution des

substances au sein des aérosols et expliquent la diversité des particules rencontrées dans l'atmosphère.

En résumé, les aérosols vont de la particule sèche insoluble à la goutte claire contenant un sel en solution. Les particules poussièreuses sèches proviennent de sols arides ou d'activités industrielles ; les gouttes claires sont des aérosols marins. Entre eux existe toute la gamme des particules mixtes (soluble+ insoluble) dont la présence dépend principalement d'une part de la géographie, d'autre part du passé de la masse d'air qui les transporte.

I.1.2. Disparition

Une grande partie des aérosols peuvent servir de noyaux de condensation aux gouttes de nuage et disparaître de l'atmosphère entraînés par les précipitations.

Immédiatement après sa formation, il peut y avoir évaporation partielle ou complète de l'aérosol. Le résidu salin peut facilement être transporté par les vents. Un tel cristal, s'il est constitué par un sel soluble, va absorber l'humidité de l'air et entrer en solution aussitôt que la température (en postulant que celle-ci est la même pour le cristal et l'air ambiant) atteindra la valeur pour laquelle les conditions de tension de vapeur sont supérieures à celles caractéristiques d'une solution saturée de ce cristal (OWENS, 1926). Cette déliquescence ne s'arrête qu'après dissolution du cristal. Si les conditions ne sont pas atteintes, le cristal reste sec. Si après déliquescence, la tension de vapeur du milieu atteint une valeur inférieure à celle de la solution saturée, il y a évaporation mais avec possibilité d'obtention d'une solution sursaturée, ce qui constitue l'explication des brouillards persistant dans les conditions qui déterminent pourtant l'existence de la phase solide.

La situation se complique lorsqu'il y a diminution de tension de vapeur de la solution saturée, causée par la présence de cristaux d'une espèce différente. Le mélange s'humidifie lorsque les particules sont en contact, formant une solution, soit saturée par rapport à l'une et non à l'autre, soit saturée ou non saturée par rapport aux deux selon les conditions de température. Le nombre de possibilités augmente d'ailleurs avec le nombre de substances en présence, certaines pouvant être insolubles, ce qui explique la variété des noyaux de condensation que l'on peut rencontrer selon les conditions de température de l'atmosphère.

Il est bon de noter que du fait de l'évaporation d'une partie importante du nuage, chaque particule peut agir durant un certain temps comme noyau de condensation avant d'être entraînée par la pluie. Néanmoins, les temps de résidence des aérosols sont très faibles, surtout dans la troposphère. Dans la stratosphère ils sont beaucoup plus longs du fait de l'absence de précipitations.

Il semble que l'efficience du procédé de disparition sous la forme de noyau de condensation dépende de la dimension du rayon de l'aérosol. Parmi les particules d'origine continentale, le processus est très efficient pour celles plus grandes que 0,2 micron. D'autre part, l'attachement des petits aérosols aux gouttelettes des nuages par mouvement Brownien est le plus efficace pour les particules plus petites que 0,02 micron (JUNGE, 1963). Il faut donc s'attendre à ce que la disparition hors de l'atmosphère par ces deux processus présente un minimum pour des particules comprises entre 0,05 et 0,1 micron.

Les aérosols peuvent également quitter l'atmosphère en étant capturés, en-dessous du nuage, par les gouttes de pluie tombantes. Lorsque ces dernières quittent la base du nuage, elles captent de gros aérosols et commencent à s'évaporer durant leur trajet vers le bas. Ces deux phénomènes provoquent l'augmentation de la concentration en sel de l'eau de pluie.

Ce processus de disparition des aérosols de l'atmosphère, peu efficace pour les particules inférieures à 1 micron, et de ce fait restreint aux particules géantes, est le plus important fournisseur en sel marin des eaux de pluie, car c'est justement dans les particules géantes que se retrouvent surtout les substances d'origine océanique.

Les aérosols peuvent quitter l'atmosphère par d'autres procédés, notamment par la retombée sous l'influence de la gravitation. C'est ce processus qui limite la dimension supérieure des particules de l'atmosphère. Négligeable pour celles qui sont inférieures à 1 micron (JUNGE, 1963), les effets de gravitation deviennent importants pour des particules de l'ordre de 10,20 microns et plus. L'absence d'aérosols supérieurs à 20 microns n'est pas dû à une non-production, mais au fait que ceux-ci retombent aussitôt près de la source dont ils sont issus. JUNGE et GUSTAFSON (1957) estiment que 25 % de la quantité totale de sel atmosphérique disparaît de cette manière.

La capture par un obstacle (taillis, arbres) constitue également un moyen de disparition. Ceci a été démontré par le fait que de l'eau de pluie,

recueillie en-dessous d'un arbre, montre une plus grande concentration en sel que celle recueillie aux alentours.

D'après ERIKSSON (1960), qui se base sur la quantité de Cl^- que contiennent les rivières, la valeur des teneurs en Cl^- des rivières moins celle des précipitations doit être représentative de la quantité retombée selon les deux mécanismes décrits ci-dessus. En effet, les quantités de Cl^- déposées sur le continent doivent apparemment se retrouver tôt ou tard dans les eaux de rivières et retourner à l'océan. Celles qui sont précipitées dans des régions fortement drainées n'y resteront qu'un petit moment, celles des régions arides y resteront plus longtemps mais finiront également par rejoindre la mer car ces types de régions peuvent n'être pas permanents à cause des changements de climat. L'hypothèse ci-dessus semble donc parfaitement justifiée.

D'après l'étude d'échantillons collectés sur une grande partie de la Suède, il semble qu'il existe entre les teneurs en Cl^- des précipitations et celles des rivières un rapport constant égal à 0,3. Ceci signifierait que le chlore tombé par gravitation et capturé par les obstacles représente 2/3 de la retombée globale de cet élément. Cela peut être valable pour d'autres éléments, tel le Na^+, cet autre constituant océanique important, mais pour les éléments d'origine terrestre, rien ne permet encore d'arriver aux mêmes conclusions.

I.2. Variations de la salinité des précipitations en fonction de la quantité de ces dernières

Les teneurs en sel des précipitations, recueillies au même endroit, peuvent varier d'un facteur 20 pour des accumulations de 1 mm, 10 pour des accumulations de 10 mm et environ 5 pour des accumulations de 20 mm (GEORGII et WEBER, 1960).

Les larges variations, caractéristiques des petites accumulations, s'expliquent parfaitement si l'on sait que la salinité est alors le résultat principal de la capture des particules par les gouttes de pluie.

La concentration finale en sel est dès lors très sensible d'une part à l'évaporation, d'autre part à la nature de l'air en dessous du nuage, celui-ci pouvant présenter des maxima et des minima de concentration suivant la nature de certains facteurs météorologiques tels que force et direction du vent, sécheresse récente, etc..

Par contre, pour les taux d'accumulations plus importants, la salinité des précipitations est due surtout aux noyaux de condensation. Les effets décrits ci-dessus deviennent négligeables, même l'évaporation diminue à cause de la plus grande humidité.

Tout ceci a remarquablement été mis en évidence par les expériences de GEORGII et WEBER (1960). Ils ont analysé des précipitations recueillies d'une part dans la ville de Francfort, d'autre part à l'Observatoire du Mont Taunus, localisé à 25 km au nord de cette ville et situé 800 m plus haut. La proximité de ces deux lieux de récolte permettait de postuler que l'influence des noyaux de condensation était la même pour les deux séries de précipitations, mais l'influence du mécanisme de capture devait surtout se marquer à Francfort, l'air y étant beaucoup plus pollué. Cela semble parfaitement vérifié car les concentrations sont pour la plupart des constituants, plus élevées à Francfort pour des accumulations de 2 à 6 mm. Elles deviennent sensiblement identiques à celles du Mont Taunus lorsque les taux d'accumulation sont plus élevés, c'est-à-dire lorsque la capture des particules de l'air pollué devient moins importante.

Tous ces effets se traduisent aussi par une diminution de la concentration moyenne des pluies en fonction de l'augmentation du taux d'accumulation.

La nature de la salinité peut elle aussi être fonction de ce taux. SUGAWARA et al. (1949) ont démontré expérimentalement que de faibles précipitations ont un rapport de concentration $SO_4^{=}/Cl^-$ inférieur à celui des fortes précipitations. Ils attribuent cela au fait que, dans le cas d'accumulations faibles, ce sont surtout les sels solubles, notamment les chlorures, qui sont consommés, le sulfate beaucoup moins hygroscopique sera moins concentré. Par contre, si la quantité d'eau de pluie est suffisante pour entraîner tous les sels, le rapport $SO_4^{=}/Cl^-$ sera beaucoup plus élevé.

I.3. Variations géographiques de la salinité des précipitations

Les travaux relatifs à l'étude des variations géographiques de la salinité des précipitations font ressortir l'intérêt d'étudier séparément le comportement de chaque élément. On a fréquemment étudié celui du chlore Cl^- , ceux des radicaux sulfate $SO_4^=$, nitrate NO_3^- , ceux du sodium Na^+ , du potassium K^+ , du calcium Ca^{++} , du magnésium Mg^{++} et de l'amonium NH_4^+ .

I.3.1. Le chlore Cl^-

D'une façon générale, les teneurs en Cl^- les plus élevées se trouvent dans les précipitations au-dessus de l'océan et de la côte. Elles décroissent ensuite au fur et à mesure de l'éloignement vers l'intérieur du continent. Néanmoins cette décroissance cesse d'exister à une certaine distance de la côte : on atteint alors une région uniforme du point de vue concentration (Fig. I.2.).

Ce fait est aisé à comprendre si l'on sait que l'océan est le principal producteur de Cl^- dans les précipitations et que la disparition des aérosols marins de l'atmosphère, soit comme noyau, soit par capture, est prépondérante près de leur source.

Cette décroissance est pourtant beaucoup trop rapide pour être expliquée uniquement par ces deux procédés classiques.

A ces effets doit s'ajouter celui du mélange vertical auquel sont soumis les aérosols marins. Ceux-ci subissent en effet un mouvement de transport à composante verticale tendant à homogénéiser l'atmosphère , diminuant ainsi la quantité de Cl^- en dessous des nuages et dans leurs couches inférieures.

JUNGE et GUSTAFSON (1957) ont fait remarquer que cette hypothèse est renforcée par le fait que, une fois la constance de la concentration en Cl^- atteinte, cette dernière devient indépendante du taux d'accumulation. Les aérosols marins doivent donc être répartis uniformément dans la troposphère et leur nombre ne doit pas être sensiblement affecté par les chutes de pluie. Au contraire, si une grande partie des aérosols marins restait encore stationner en dessous de la zone de formation des nuages, la capture serait très importante et la teneur en chlore dépendrait alors du taux d'ac-

Variation des teneurs en chlore des précipitations en fonction de la distance à la côte

(d'après Junge 1963)

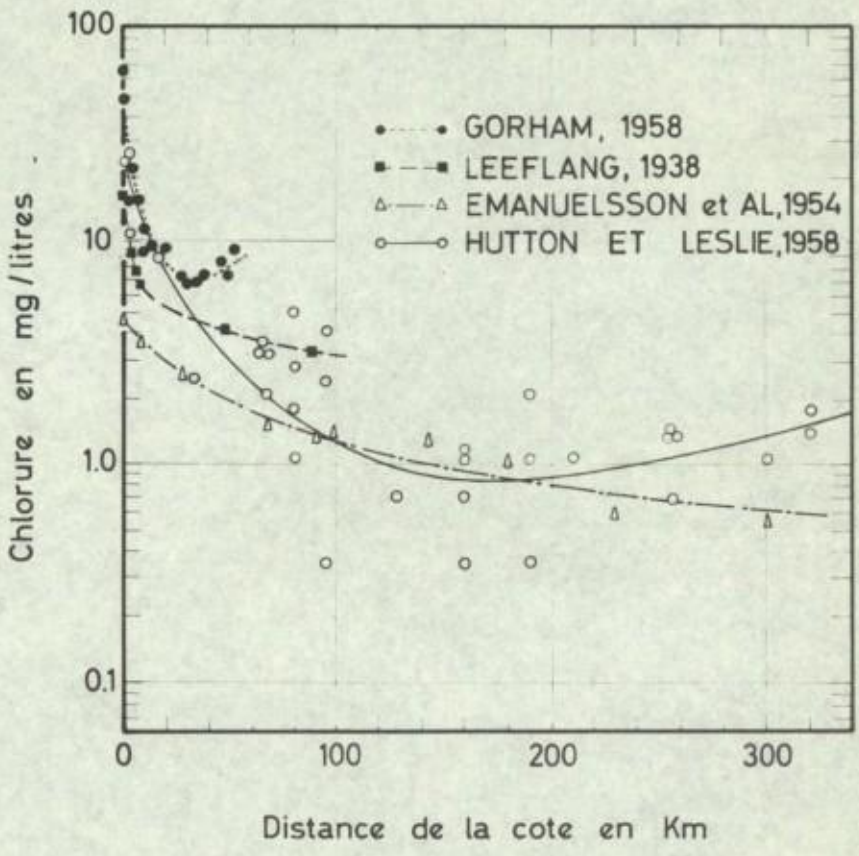


Figure I_2

cumulation.

La distance à la côte où se produit l'arrêt de la décroissance, conséquence probable de l'accomplissement de l'homogénéisation au-dessus de la région, varie d'un endroit à l'autre et doit donc dépendre d'une quantité de facteurs tels que concentration initiale en Cl^- , force et direction du vent, etc...

Il peut se faire qu'il y ait recroissance de la teneur en Cl^- dans les précipitations au-dessus de certaines régions continentales, par exemple au-dessus de certaines zones industrielles (pollution), arides (dépôt de Cl^- par précipitation, accumulation à la surface et entraînement par les vents) ou volcaniques. Ceci démontre que même pour un élément typiquement marin comme l'est le Cl^- il faut également envisager la possibilité d'influences continentales, quoique tout à fait locales.

I.3.2. Le sodium Na^+ et le rapport Cl^-/Na^+

Le Na^+ est, après le Cl^-, le principal élément d'origine marine. Il doit donc suivre le comportement du Cl^-. C'est en effet ce qui se passe pour la plupart des régions voisines des côtes, mais une anomalie apparaît dès que l'on étudie le rapport des concentrations Cl^-/Na^+.

Les aérosols marins, quittant la surface de l'océan, doivent en principe avoir la composition de l'eau de mer. Le rapport Cl^-/Na^+ dans cette dernière vaut 1,80. Il n'en est plus de même dans les précipitations. Déjà plus faible au-dessus de l'océan, ce rapport subit une décroissance systématique lorsqu'augmente la distance à la côte. Cet effet n'est pas saisonnier ; tout au plus, dans certains cas, des valeurs un peu plus élevées en hiver sont dues à des vents qui créent un climat plus marin (JUNGE et WERBY, 1958).

Bien que les tentatives d'explication du phénomène aient été nombreuses, les données actuelles n'ont pas encore permis de donner la préférence à l'une ou à plusieurs d'entre elles. Rappelons-les brièvement.

a) Il peut exister une erreur systématique dans les analyses et le rapport des quantités de deux éléments doit y être très sensible (JUNGE, 1963).

b) Plusieurs échantillons de neige recueillis sur la côte ouest de Nouvelle-Zélande (WILSON, 1959) sont caractérisés par une concentration anormale en azote et un rapport K^+/Na^+ beaucoup plus élevé que celui de l'eau de mer. Or, l'endroit où ils furent collectés semble garantir l'absen-

ce de contamination par les plantes et les animaux. De plus, le fait qu' aucune substance organique insoluble n'a été décelée rend fort improbable l'hypothèse d'une contamination de poussières continentales pour expliquer les quantités d'azote observées. La source la plus probable semble donc être l'océan, mais la neige n'est pas formée d'eau de mer diluée. Il faut dès lors supposer qu'il existe à la surface de celle-ci un film, peut-être très fin, d'une composition différente, fortement enrichi en K^+, NH_4^+ et autres substances qui se retrouvent dans l'aérosol quittant la surface de l'océan. Cette hypothèse semble être étayée par plusieurs faits. Il existe dans l'eau de mer plusieurs types de débris (plancton par exemple) soit plus légers, soit plus lourds qu'elle. Les plus lourds forment des sédiments, les plus légers des couches surnageantes (plancton en état de décomposition), riches en matières organiques, avec un rapport K^+/Na^+ plus élevé que le sien du fait de la fixation du potassium par certains organismes.

Il est également bien connu que lorsque une bulle de gaz traverse la surface de séparation entre liquide et gaz, son éclatement provoque le passage d'une goutte de la phase liquide dans la phase gazeuse (écume blanche), la composition de la goutte ne serait pas celle de l'océan, mais bien celle de la couche mince située sur celui-ci. Il semble donc justifié de penser qu' une certaine surface active, enrichie en cations, est présente sur celle de l'océan entourant la Nouvelle-Zélande, et que c'est elle qui influence les précipitations. Néanmoins, si cette hypothèse, très certainement valable pour d'autres régions côtières, explique que certaines précipitations ont des rapports cations/anions différents de ceux de l'eau de mer (Na^+/Cl^- par exemple) elle ne fournit à elle seule aucun éclaircissement quant à la variation de certains de ces rapports avec la distance à la côte.

c) On a pensé à une perte de chlore par les aérosols marins, causée par certaines réactions qui englobent Cl^- et O_3 d'une part, Cl^- et $SO_4^=$ d'autre part (ERIKSSON, 1960). La première réaction serait une oxydation de Cl^- par l'ozone :

$$O_{3(gaz)} + Cl^-_{(aq)} = O_{2(gaz)} + ClO^-_{(aq)}$$

$$ClO^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} = Cl_2 + H_2O$$

Néanmoins la cinétique indique qu'il faut 10^4 ans pour convertir tout le Cl^- d'une gouttelette en Cl_2, et 10^3 ans pour amener le rapport Cl^-/Na^+ à

1,6 (au lieu de 1,8 dans l'océan). Il est donc peu probable que ce processus soit fort important. ERIKSSON suggère également un départ d'HCl provoqué par l'absorption de SO_3 ou de H_2SO_4 dans ou sur la goutte.

L'étude des rapports $H^+/SO_4^=$ dans divers échantillons de pluie recueillis dans la région dénommée "Lake District" (Angleterre) (GORHAM, 1955) montre que l'acide sulfurique est un constituant important de ces pluies.

La réaction aurait lieu entre H_2SO_4 et NaCl lorsque SO_3 (provenant de l'oxydation de SO_2) serait ajouté à la particule. Vu sa forte hygroscopie il formerait aussitôt H_2SO_4. L'oxydation de SO_2 en SO_3 s'effectue à une vitesse raisonnable lorsque le pH est alcalin, en présence de NH_3 par exemple. Une fois SO_3 formé, il doit pénétrer dans la goutte soit sous forme de SO_3, soit sous forme de H_2SO_4. Si ρ représente la densité du gaz SO_3 (ou H_2SO_4), l'accroissement de la goutte, du point de vue massique, vaut :

$$dm/dt = 4.\pi\ r.D.\rho$$

D étant le coefficient de diffusion et r le rayon de la goutte.

L'accroissement de la concentration en $SO_4^=$ sera donné par la relation :

$$dc/dt = 3.\pi\ .D.\rho./r^2$$

c'est-à-dire inversément proportionnel au rayon, ce qui pourrait expliquer le fait, observé, que le soufre en excès soit plus important dans les "grosses" particules que dans les "géantes".

En se basant sur des résultats expérimentaux, ROBBINS et al.,(1959) tentent d'expliquer la transformation du NaCl par l'hydrolyse de NO_2 , donnant naissance à des vapeurs de HNO_3 qui seraient absorbées par la gouttelette et réagiraient avec NaCl pour former HCl. Ce dernier pourrait s'échapper soit immédiatement après la réaction, soit durant l'évaporation de la goutte. Les résultats expérimentaux indiquent également une réaction entre NO_2 et NaCl qui provoquerait l'apparition de NOCl et de $NaNO_3$ avec départ de HCl. La vitesse de cette réaction est cependant négligeable par rapport à celle de la réaction décrite plus haut.

Si l'on admet, en regard de ces quelques réactions, la possibilité d'une perte de Cl^- sous la forme HCl, il semble cependant logique de supposer qu'à une plus grande distance de la côte il faudrait retrouver des rapports Cl^-/Na^+ plus élevés et provoqués par l'accumulation de cet HCl. En conclu-

sion nous dirons qu'il y a probablement départ de Cl^- de la particule marine, que la présence dans l'air d'un composé gazeux du chlore a été mise en évidence, mais que le processus provoquant ce départ n'est pas défini.

d) La décroissance, par rapport à sa valeur dans l'eau de mer, de Cl^-/Na^+ peut également s'expliquer par l'influence des particules minérales entraînées par les vents. Comme les sols sont en général plus riches en Na^+ (et autres cations) qu'en Cl^-, on doit s'attendre à ce qu'une diminution du rapport Cl^-/Na^+ accompagne une augmentation de l'influence continentale (JUNGE, 1963).

e) Des phénomènes d'oxydation de Cl_2 , dont l'importance croît exponentiellement avec la hauteur, provoqueraient l'apparition de nouvelles substances ne répondant pas aux tests d'analyse de Cl^- (PAPEE et MONTEFINALE, 1960).

f) On peut supposer qu'il existe dans l'air une quantité de matière minérale qui provienne d'une autre région. Cet effet est néanmoins difficile à distinguer de celui des autres sources (JUNGE, 1963).

I.3.3. Le Sodium Na^+ excès

En postulant que le Cl^- est d'origine marine et que les aérosols quittent la surface de l'eau de mer avec sa composition, on peut obtenir une nouvelle grandeur appelée Na^+ excès, définie comme étant la quantité de cet élément responsable de l'écart à la valeur 1,80 du rapport Cl^-/Na^+.

$$Na^+ \text{ excès} = Na^+ \text{ total} - Cl^-/1{,}80$$

La variation géographique de cet Na^+ excès est intéressante à connaître car elle peut faire apparaître l'explication de cet excès par une éventuelle influence locale. Par exemple (JUNGE et WERBY, 1958) au Sud du Texas, l'importance de l'excès de Na^+ dans les précipitations s'explique très bien par une "pollution naturelle" due à la présence d'importants dépôts salins le long de la côte.

I.3.4. Le Potassium K^+ et le rapport K^+excès/Na^+excès

K^+ étant très peu abondant dans l'eau de mer, il faut s'attendre à ce que, à part dans les régions côtières, la quantité de cet élément présent dans les précipitations soit constituée uniquement par du K^+excès et que ce dernier soit réparti uniformément sur le continent à moins d'une forte influence locale.

Si Na^+excès et K^+excès étaient le résultat d'une modification chimique de la particule saline d'origine marine, due à un départ de Cl^- sous forme de HCl, le rapport des quantités totales de ces deux éléments ne devrait pas en être affecté. Or, ceci n'est pas vérifié car l'analyse de certaines précipitations continentales a mis en évidence des rapports K^+/Na^+ égaux à 1, alors que celui de l'eau de mer est égal à 1/20. Il n'est donc pas douteux que le potassium dans les précipitations soit d'une autre origine que celle constituée par l'océan. Pour définir celle-ci, il est très intéressant de déterminer le rapport K^+excès/Na^+excès. Prenons par exemple le cas où ce rapport vaut 1 : du fait que les éléments K^+ et Na^+ ont un comportement chimique très semblable et que leur abondance dans les sols sont similaires, il semble facilement justifié de conclure que les quantités en excès de ces éléments s'expliquent parfaitement par un apport de poussières du sol. Néanmoins cette conclusion, basée uniquement sur un seul rapport, a avantage à être étayée par la connaissance d'autres rapports tels que Ca^{++}/Na^+, Mg^{++}/Na^+, Ca^{++}excès/Na^+excès et Mg^{++}excès/Na^+excès.

I.3.5. Le Calcium Ca^{++}

Les analyses des teneurs en Ca^{++} dans les précipitations au-dessus des Etats-Unis (JUNGE et WERBY, 1958) montrent que cet élément se trouve également en grand excès et présente des maxima dans les régions arides.

I.3.6. Les rapports K^+/Na^+, Ca^{++}/Na^+ et Mg^{++}/Na^+

Ces rapports sont déjà différents de ceux de l'eau de mer, dans les précipitations au-dessus de la côte. Il est peu probable que le départ de Cl^-, sous la forme de HCl, modifie le rapport des éléments restants dans l'aérosol marin.

Si l'on considère comme tout aussi improbable l'existence d'un fraction-

nement des constituants d'une particule d'origine marine durant son séjour dans l'atmosphère, les seuls processus qui peuvent modifier les rapports K^+/Na^+, Ca^{++}/Na^+ et Mg^{++}/Na^+ dans ces particules sont dès lors, d'une part l'addition de particules minérales du sol, d'autre part l'influence des films organiques présents à la surface de l'eau de mer.

D'après les travaux de GORHAM (1957), ERIKSSON (1957), JUNGE et WERBY (1958), ERIKSSON (1960), ROSBY et EGNER (1955),on peut conclure que si au-dessus de la mer et près des côtes les rapports Na^+/Cl^- , K^+/Na^+ , Ca^{++}/Na^+ et Mg^{++}/Na^+ sont plus grands que ceux de l'eau de mer cela s'explique par un départ de Cl^- (pour Na^+/Cl^-) et une séparation ionique à la surface de l'océan (pour les autres rapports) (JUNGE, 1963).

Cependant, ces deux phénomènes n'expliquent pas les variations de ces rapports en fonction de la distance à la côte. L'explication la plus plausible reste dans ce cas l'addition de poussières minérales du sol, les pollutions ne pouvant avoir qu'une influence tout à fait locale.

I.3.7. Le Sulfate $SO_4^=$

$SO_4^=$, abondant dans l'eau de mer, se trouve déjà en excès dans les précipitations au-dessus de l'océan ; cet excès devient dominant au-dessus du continent. On a tenté d'expliquer cette anomalie (SUGAWARA et al.,1949) par l'évaporation de la goutte d'eau de mer et la cristallisation partielle des particules suspendues. Ceci donnerait naissance à deux espèces de nouvelles particules, les unes hygroscopiques consistant principalement en Na^+ et Cl^-, instables, disparaissant très rapidement de l'atmosphère ; les autres, beaucoup moins hygroscopiques, contenant entre autre le radical $SO_4^=$, stables, disparaissant beaucoup moins vite et de ce fait augmentant leur concentration dans l'air.

Il est cependant beaucoup plus probable que le sulfate en excès, que l'on trouve dans les régions non polluées, soit le résultat d'un phénomène global autour de la terre. Il est très vraisemblable qu'il représente la partie du gaz SO_2 oxydée, soit photochimiquement, soit dans les gouttes de pluie. Ce gaz SO_2 est probablement,à son tour, le résultat d'une oxydation de H_2S (ERIKSSON,1952) produit soit par la décomposition de matières organiques, soit par la réduction du radical $SO_4^=$ dans les eaux de mer, de lacs (odeur caractéristique d'H_2S autour de certains lacs d'Australie :

(ANDERSON,1945), de marécages, de sols humides,etc.. Ce dernier processus se passe lorsque de la substance organique est privée d'oxygène. Les bactéries utilisent alors l'oxygène de $SO_4^=$ pour oxyder la matière organique et acquièrent de ce fait l'énergie nécessaire à leur subsistance (ERIKSSON, 1959). L'H_2S formé, étant de faible solubilité, va avoir tendance à s'échapper et diffuser graduellement dans l'atmosphère.

Il est bon de remarquer que parfois dans les précipitations,le rapport $SO_4^=/NH_4^+$ est celui de $(NH_4)_2SO_4$. Cela peut s'expliquer par le fait que la concentration de saturation en $SO_4^=$ est déterminée par le pH de la solution. Aussi longtemps que le pH reste au-dessus de la valeur critique, par exemple par addition de NH_3 , l'oxydation de SO_2 continue d'une façon illimitée (JUNGE, 1963). En présence de NH_3, SO_2 va donc s'oxyder jusqu'à ce que la plus grande partie de NH_3 ait été consommée pour la formation de $(NH_4)_2SO_4$. Du fait que dans les conditions naturelles NH_3 est moins abondant que SO_2, ce sera lui qui contrôlera l'oxydation de SO_2 dans les pluies.

Pour déceler l'éventualité d'une "pollution humaine", des études ont été entreprises afin de déterminer si les teneurs en $SO_4^=$ des précipitations étaient plus élevées en hiver (résultat du chauffage) qu'en été. C'est souvent l'inverse qui se produit. Il est vrai qu'en été, la production d'H_2S est maximum. Il reste certain que $SO_4^=$ peut être d'origine industrielle, anthropogénique ou minérale, mais cela ne se traduit que par des effets locaux.

1.3.8. L'Amonium NH_4^+

En Scandinavie, la décroissance des teneurs en amonium avec la latitude est probablement due aux masses d'air venant d'Europe centrale, région où la concentration en NH_3 est plus élevée. Ceci ne semble particulier qu'à l'Europe, car au-dessus des Etats-Unis il n'y a aucune augmentation de NH_4^+ dans les précipitations au-dessus de régions industrielles. La pollution ne doit donc pas jouer un grand rôle. Certaines expériences montrent que les films organiques à la surface des mers peuvent être une source importante de NH_4^+ (WILSON, 1959).

De grandes teneurs en hiver ont fait penser à une relation avec le chauffage. Néanmoins, la plupart du temps, les maxima se situent durant les saisons chaudes et sont expliquées par l'utilisation, à ce moment, d'engrais chimiques riches en NH_3. Le sol et la dégénérescence des matières organiques

semblent être les principales sources de NH_4^+ dans les précipitations.

I.3.9. Le Nitrate NO_3^-

La distribution est semblable à celle de NH_4^+.

CHAPITRE II. LES AEROSOLS STRATOSPHERIQUES

L'étude récente des particules stratosphériques effectuée par avions et par ballons-sondes (JUNGE, 1963) indique une forte décroissance des aérosols du type "Aitken" au-dessus de la tropopause (Fig.II.1).

Cette décroissance s'explique parfaitement si l'on considère que la majorité de ces particules est d'origine troposphérique et pénètre dans la stratosphère par un phénomène de mélange. La concentration de ces particules décroît continuellement avec l'altitude pour atteindre, aux environs de 17 km, une valeur de $1/cm^3$. Cette valeur constitue la limite de détection des compteurs utilisés.

La faible humidité de la stratosphère exclut la possibilité d'une disparition de ces particules sous la forme de noyaux de condensation.

Les seuls phénomènes qui peuvent provoquer leur disparition restent donc la coagulation et la sédimentation.

La situation est plus étonnante en ce qui concerne les "grosses" particules. Leur concentration présente un maximum entre 16 et 23 km d'altitude. L'élément le plus abondant est le sulfate. Un tel profil vertical exclut la possibilité d'un mélange direct entre troposphère et stratosphère. Il faut admettre l'hypothèse selon laquelle la stratosphère serait le siège de leur formation, Ces particules sont probablement dues à l'oxydation des gaz SO_2 et H_2S qui peuvent pénétrer dans la stratosphère par mélange avec la troposphère dans laquelle ils sont suffisamment abondants. Cette oxydation doit être favorisée par la présence d'ozone et de radiations plus intenses que celles existant dans la troposphère.

Ces particules doivent grandir autour d'un noyau du type "Aitken" puis disparaître par sédimentation.

La question des aérosols stratosphériques doit être étroitement liée à celle des poussières d'origine extra-terrestre. Ce problème constitue l'objet du chapitre suivant.

Structure schématique de l'atmosphère en juillet

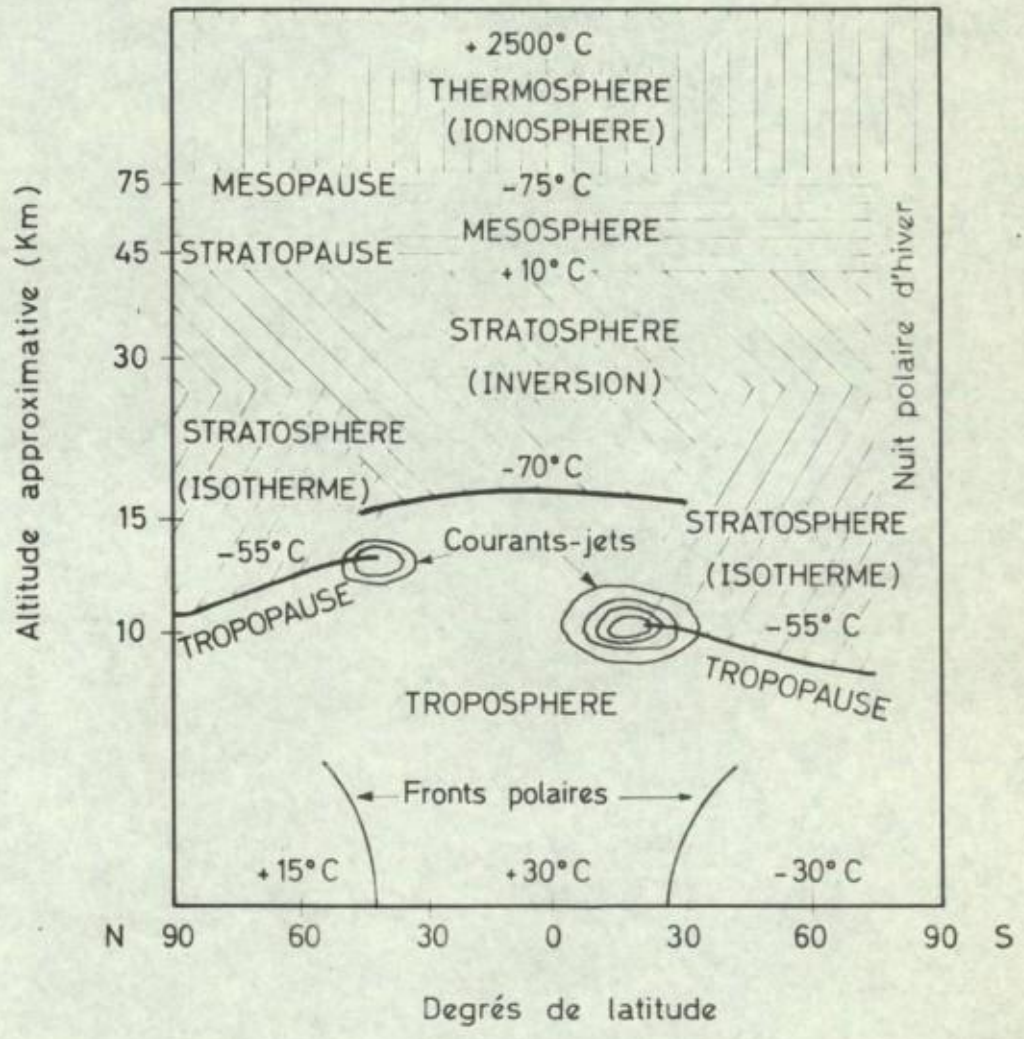


Figure II _ 1

D'après : Rapport du Comité Scientifique des Nations Unies pour l'étude des effets des radiations ionisantes, supplément nº (A/5216) 1962

CHAPITRE III. LES POUSSIERES D'ORIGINE EXTRA-TERRESTRE.

III.1. Introduction

L'extension récente des recherches géophysiques spatiales a mis en évidence le rôle important que joue l'atmosphère dans la protection de la vie sur Terre. En effet, elle absorbe la majorité des radiations. L'intérêt primordial attribué aux radiations a cependant masqué un phénomène cosmique d'un aspect beaucoup plus familier. Chaque seconde, des milliers de projectiles animés de vitesses allant jusqu'à des dizaines de kilomètres par seconde, entrent dans l'atmosphère terrestre. Ils y sont freinés et perdent ainsi le caractère dangereux qu'ils présentaient pour les êtres vivants.

Ces "envoyés du cosmos" sont les météorites. La plupart sont pierreuses, mais beaucoup sont constituées par des mélanges de fer et de nickel. Elles sont en grande majorité plus petites qu'une tête d'épingle et pèsent moins d'un milligramme. La friction avec les molécules de l'atmosphère transforme l'énergie cinétique d'un météore en chaleur, lumière et travail mécanique. Cette friction disperse les substances résiduelles du météore en fines poussières qui tombent lentement sur la Terre. Quelques météorites sont suffisamment massives pour traverser l'atmosphère où elles ne sont échauffées que superficiellement. Dans ce cas, elles pénètrent avec force dans le sol terrestre.

Les météorites sont les principaux objets célestes que nous pouvons étudier directement. Malheureusement, et principalement pour les bolides de petite taille, leur découverte est souvent due au hasard. Certaines sont découvertes après observation d'une chute ; d'autres, découvertes accidentellement, sont ultérieurement identifiées comme météorites.

Les nombreux cas d'observation de météores, détectés visuellement et par radar, indiquent l'arrivée sur Terre d'un nombre respectable de tonnes par an de matériel extra-terrestre.

Une météorite aussi petite qu'une tête d'épingle provoque dès son entrée dans l'atmosphère un trajet lumineux qui constitue le phénomène appelé

"étoile filante". Les étoiles filantes sont particulièrement nombreuses lorsque la terre balaie une accumulation de débris se mouvant eux-mêmes suivant une orbite bien définie autour du soleil. Lorsque la terre pénètre dans ce courant et jusqu'au moment où elle en sort, un grand nombre de météores apparaissent dans l'atmosphère terrestre. La durée d'observation de certains essaims de météores donne une idée de l'étendue dans l'espace de ces sortes de courants. Par exemple, la grande gerbe des Perséides du mois d'août dure 21 jours et s'étend sur 80 millions de kilomètres.

Le développement des moyens d'investigation de l'espace et le perfectionnement des techniques de mesures a permis de constater que l'apport de matériel extra-terrestre ne se limite pas aux seuls météores visibles. Cet apport est renforcé par celui d'une quantité impressionnante de matériel cosmique qui atteint la Terre sous la forme de fines poussières dont les dimensions sont souvent voisines et même inférieures à celle du micron.

La diffusion de la lumière solaire par ces petites particules est considérée comme la cause première de la lumière zodiacale. D'un autre côté, lorsque le soleil est éclipsé par la lune, on observe jusqu'à plusieurs rayons solaires une lueur un million de fois moins brillante que la sienne, appelée couronne solaire. Cette couronne a pu être observée en dehors des éclipses grâce à un appareil permettant de cacher convenablement le disque solaire par un écran absorbant. La lumière de la couronne comprend d'une part, des raies brillantes (raies coronales) émises par des atomes fortement ionisés et de la lumière diffusée par des électrons libres ; d'autre part, de la lumière identique à celle du spectre solaire et diffusée par des poussières.

Pour donner une idée de l'importance et de la quantité de cet apport supplémentaire de poussières extra-terrestres, il suffit de comparer les estimations du dépôt annuel de matériel extra-terrestre, estimations obtenues en se basant d'une part sur les météores visibles et d'autre part sur les mesures effectuées par satellites artificiels.

La première méthode (WATSON, 1941) donne un résultat de 560 tonnes de retombées par an sur l'ensemble de la surface terrestre.

La même estimation par satellite (LAGOW, ALEXANDER, 1960 ; McCRACKEN et al., 1961) s'élève à 3.650.000 tonnes.

Cet écart est éloquent.

Certains auteurs, se basant sur les résultats obtenus par les satellites Explorer I (HIBBS, 1961), Explorer VI, Pionnier I, Lunik II et III (NAZAROVA, 1963) arrivent à la conclusion que les particules microscopiques extra-terrestres voyagent sur orbite autour de la Terre en constituant une sorte de halo de poussières. Ce halo serait situé à une distance comprise entre 100 et 300 km du globe terrestre.

L'existence de cette barrière poussiéreuse est cependant contestée par d'autres auteurs (DUBIN, 1961; Mc CRAKEN et al.,1961).

L'apport extra-terrestre peut être considéré comme essentiellement solide. Les liquides ont une tension de vapeur beaucoup trop élevée pour subsister dans le vide. Les gaz, beaucoup plus abondants que les solides dans l'espace interplanétaire, sont complètement ionisés (même l'hélium) aux environs de l'orbite terrestre et, à cause du champ magnétique terrestre, ne peuvent atteindre l'atmosphère de notre globe (OPIK, 1956).

III.2 Origine du matériel extra-terrestre

La quantité de matière nécessaire pour expliquer la lumière zodiacale (diffusion de la lumière solaire par poussières cosmiques) est tellement grande qu'elle ne peut être considérée comme étant d'origine interstellaire. En effet, si toute la masse de notre galaxie était mise sous forme de poussière dans l'espace qu'elle occupe actuellement, la densité de ces particules n'atteindrait même pas 1 % de celle requise.

Ceci d'autant plus que nous savons qu'une grande partie de cette masse existe sous la forme gazeuse ou est contenue dans les étoiles, donc ne contribue pas à cette lumière zodiacale.

Un autre argument renforce cette hypothèse : si le matériel extra-terrestre provenait uniquement de l'espace interstellaire, bien peu de ces particules pourraient atteindre notre globe. Au-dessus d'un diamètre d'environ 0,03 cm, elles seraient toutes captées par la planète Jupiter.

Comment expliquer alors les météores dont les dimensions sont supérieures à ce diamètre ?

Il faut donc envisager une source beaucoup plus proche, située dans notre système solaire (OPIK, 1951), (BEST, 1960).

Cette source pourrait être constituée par la région des astéroïdes.

Ces petites planètes sont pour la plupart situées entre Mars et Jupiter, à des distances comprises entre 2,3 et 3,3 unités astronomiques.

Leurs formes très irrégulières doivent provenir d'une origine catastrophique. On suppose qu'entre Mars et Jupiter circulaient plusieurs planètes de petites tailles entre lesquelles des collisions se seraient produites pour former les fragments que l'on observe aujourd'hui.

De nouvelles collisions entre ces fragments produiraient à leur tour d'autres fragments plus petits. C'est dans ce phénomène secondaire que se situerait l'origine des météorites.

Les propriétés physiques, la composition chimique, l'abondance des petites particules extra-terrestres (observables au microscope) les apparentent aux plus grandes météorites.

Malheureusement, il est difficile de les reconnaître de celles d'origine terrestre. Une grande variété de particules ont été observées microscopiquement. Elles sont sphériques ou irrégulières, noires, gris foncé, vertes, blanches, rouges, oranges argentées, brunes, jaunes, bleues, transparentes, sans éclat ou métalliques, vitreuses, résineuses, grelées, lisses, floconneuses, striées, etc..

Plusieurs auteurs considèrent que celles qui sont magnétiques de forme sphérique (sphérules métalliques) sont sûrement d'origine extra-terrestre. Ils se basent sur le fait que cette forme n'est produite par aucun phénomène naturel terrestre et que les lieux où elles ont été recueillies ne se trouvaient pas à proximité de régions industrielles ou autres pouvant en produire d'identiques.

Par exemple, HODGE et al. (1964), qui ont constaté la présence de sphérules dans les glaces du Groenland et des régions polaires, estiment que pour atteindre ces régions, les poussières terrestres auraient dû être injectées dans la stratosphère. En effet, il a été prouvé que de la poussière injectée dans la stratosphère peut y rester des mois, voire des années, et de ce fait, voyager autour de l'entièreté du globe.

Or les phénomènes qui peuvent injecter des poussières dans la stratosphère ne sont pas nombreux. Ils se limitent aux explosions thermonucléaires et aux érruptions volcaniques.

Les retombées provenant des essais thermonucléaires sont éliminés par le choix d'échantillons de glace d'âge bien antérieur à l'époque des premières explosions.

Reste le matériel volcanique. Il peut également être éliminé car l'étude de poussières volcaniques (HODGE et WRIGHT, 1964) a montré que parmi la portion magnétique de ces poussières (contenant entre 5 et 100 % de Fer) seulement 0,01 à 0,07 % présentaient la forme sphérique.

Quelques phénomènes météorologique tels que des tempêtes dans les déserts peuvent étendre leur influence jusqu'aux régions polaires. Néanmoins, la fréquence réduite de ce genre de phénomène rend tout à fait sporadique et peu abondant le matériel qui en résulte.

Les sphérules métalliques peuvent donc être considérées dans certaines conditions, comme extra-terrestres. Elles seraient dues à la combustion et à la fragmentation des météorites ferreuses durant leur passage au travers de l'atmosphère (WRIGHT et al.,1963). Leur forme sphérique et leur surface polie seraient conséquentes au fait que ces particules ont subi le phénomène de fusion.

Les sphérules silicatées seraient produites par ablation des météorites pierreuses.

Les sphérules pourraient également être produites par oxydation et fusion de petits fragments solides qui pénètrent dans l'atmosphère sans y subir d'évaporation importante.

Le problème relatif à l'origine de la fine poussière cosmique est beaucoup plus délicat.

Une partie de cette poussière peut provenir de l'évaporation des noyaux de comètes qui s'approchent du soleil.

D'après un modèle de comète décrit par WHIPPLE (1955), 30 tonnes de matériel météoritique d'origine cométère seraient fournies par seconde au système solaire.

De ces 30 tonnes, 3,5 tonnes seraient effectivement additionnées à l'espace interplanétaire. Le restant est perdu ou détruit par l'action des vents interstellaires, des collisions ou par l'attraction de Jupiter et du soleil (BEST, 1960 ; SCHMIDT, 1963).

Une partie de la poussière cosmique peut être originaire de la région des astéroïdes située entre Mars et Jupiter. Elle proviendrait de collisions entre astéroïdes, météorites et autres corps célestes.

MAYNE (1956) pense qu'une partie de la poussière cosmique pourrait être constituée par du matériel originel dont est issu notre système solaire. Ce matériel, concentré dans les régions périphériques de notre système

après la formation des planètes, effectuerait actuellement un mouvement en spirale vers le soleil.

Cette poussière originelle doit être due à des phénomènes de condensation de la nébuleuse initiale. Egalement aux collisions entre les petits corps dont l'abondance comparée à leur fréquence actuelle fut certainement beaucoup plus élevée au début de l'histoire du système solaire (OPIK, 1951). Son mouvement en spirale vers le soleil s'explique par l'effet POYNTING-ROBERTSON (1937) : les radiations solaires absorbées par les particules de poussières possèdent, selon les théories de la relativité, une certaine masse. Elles présentent donc un obstacle au mouvement de ces particules autour du soleil. Cette résistance provoque leur mouvement en spirale. Le grand axe de leur orbite diminue progressivement, cet effet étant inversement proportionnel à la dimension des particules. Négligeable pour les dimensions planétaires, il devient prédominant pour celles des poussières surtout lorsque les intervalles de temps sont de l'ordre de l'âge du système solaire. C'est ce qui explique que les particules qui passent actuellement à proximité de notre planète doivent venir de régions très lointaines du système (pour une particule de 0,001 cm, la distance originelle particule-soleil doit être de l'ordre de 386 fois la distance terre-soleil).

Une partie de la poussière peut également provenir de la surface lunaire. Elle serait produite par le bombardement de cette surface par les météorites ou autres comètes.

Enfin, une source possible de poussières cosmiques peut être constituée par les nuages de poussières intergalactiques que rencontre périodiquement notre système solaire. L'existence de tels nuages a été mise en évidence par des observations de dispersion, d'absorption et de polarisation de la lumière solaire et de celle de certaines étoiles.

III.3. Composition chimique du matériel extra-terrestre

Comme nous l'avons vu précédemment, les météorites sont les principaux objets célestes que nous pouvons étudier directement. Par leur analyse, nous pouvons espérer arriver à certaines conclusions relatives à la composition de l'univers et au rapport d'abondance des éléments qui le constituent. Beaucoup de travaux ont été effectués à ce sujet mais l'interpréta-

tion des résultats s'avère difficile et incertaine.

En premier lieu, parmi les différents types de météorites connus, lequel d'entre-eux est-il le plus représentatif de l'ensemble de la matière météoritique ?

Il semble que les chondrites soient le plus à même de nous donner une composition moyenne de ce matériel bien qu'elles se présentent également sous plusieurs variétés.

L'échantillonage constitue lui aussi un problème dans l'analyse des météorites. Celles-ci sont hétérogènes et il est donc difficile d'obtenir un échantillon vraiment représentatif. Enfin, il faut souligner les difficultés qui naissent du choix et de la qualité des techniques d'analyse confrontées avec le sérieux problème des contaminations terrestres.

Le tableau III.1 présente la compilation des abondances d'éléments observées dans la matière météoritique, obtenue par GOLDSCHMIDT (1937), UREY (1952), LEVIN et al.(1956) et MASON (1962).

Les particules microscopiques soupçonnées d'être d'origine extra-terrestre ont subi également les tests d'analyse.WRIGHT et al.(1963) ont analysé 118 particules de dimensions comprises entre 5 et 200 microns. Ces particules ont été collectées par avion à haute altitude ou recueillies lors de microfiltrations d'échantillons de neige et de glace provenant du Groenland et du Pôle Sud.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une microsonde à faisceaux d'électrons. Il est surprenant de noter que sur 30 sphérules, apparentées comme nous l'avons vu à des fragments de météorites, deux seulement contiennent du nickel en quantité mesurable (entre 5 et 10 %), alors que la limite de sensibilité de la méthode se situe aux environs de 0,2 %. Dans cette méthode, le faisceau d'électrons ne pénètre pas profondément dans la particule (quelques microns en-dessous de la surface). Si cette particule n'est pas homogène, l'analyse est incomplète.

CASTAING et FREDRIKSSON (1958) ont montré expérimentalement que le coeur d'une sphérule peut contenir jusqu'à 50 % en poids de Nickel alors que la surface oxydée n'en contient que 0,1 %.

Néanmoins, FIREMAN et KISTNER (1961) ont montré par des méthodes analytiques différentes (microsonde, radioactivation) que 10 % seulement parmi les sphérules qu'ils ont étudiées avaient une composition similaire à celle des météorites.

TABLEAU III.1

Composition moyenne du matériel météoritique (les chondrites sont considérées comme représentatives de ce matériel)

Elément	GOLDSCHMIDT (1937) p.p.m.	URRY (1952) p.p.m.	LEVIN et al. (1956) p.p.m.	MASON (1962) p.p.m.
3 Li	4	5	3,2	2
4 Be	1	1	0,09	1 ?
5 B	1,5	1,5	2,6	2 ?
8 O	323.000	-	346.000	330.000
9 F	28	40	40	30 ?
11 Na	5.950	7.500	7.000	6.800
12 Mg	123.000	135.500	139.000	138.600
13 Al	13.800	14.300	14.000	11.000
14 Si	163.000	179.600	178.000	169.500
15 P	1.050	1.500	1.600	1.300
16 S	21.200	20.100	20.000	20.700
17 Cl	1.000-1.500 ?	470	800	100 ?
19 K	1.540	900	900	1.000
20 Ca	13.300	14.300	16.000	13.900
21 Sc	4	5	5	9
22 Ti	1.320	580	700	800
23 V	39	50	80	65
24 Cr	3.430	2.700	2.500	3.000
25 Mn	2.080	2.400	2.000	2.000
26 Fe	288.000	241.000	256.000	286.000
27 Co	1.200	1.100	900	1.000
28 Ni	15.680	14.500	14.000	16.800
29 Cu	170	170	40 ?	100
30 Zn	138	76	20	50
31 Ga	4,2	4,6	8	5
32 Ge	79	53	40 ?	10
33 As	-	18	70	2
34 Se	7	6,7	9	9
35 Br	20	25	22 ?	10 ?
37 Rb	3,5	8	8	3
38 Sr	20	23	22	11

TABLEAU III.1 (suite)

Composition moyenne du matériel météoritique (les chondrites sont considérées comme représentatives de ce matériel)

Elément	GOLDSCHMIDT (1937) p.p.m.	UREY (1952) p.p.m.	LEVIN. et al. (1956) p.p.m.	MASON (1962) p.p.m.
39 Y	4,72	5,5	5	4
40 Zr	73	80	90	33
41 Nb	-	0,41	0,5	0,5
42 Mo	5,3	3,6	5	1,6
44 Ru	2,23	1,4	2	1
45 Rh	0,80	0,47	0,6	0,2
46 Pd	1,54	0,92	0,5	1 ?
47 Ag	2,0	1,35	0,5	0,1
48 Cd	-	1,6	2	0,5 ?
49 In	0,15	0,2	0,2	0,001
50 Sn	20	14	20	1
51 Sb	-	0,64	0,4	0,1
52 Te	0,1 ?	0,13	0,14	1
53 I	1	1,25	1	0,04
55 Cs	0,08	1,1	0,08	0,1
56 Ba	6,9	2,9	7	3,4
57 La	1,58	1,9	200	0,33
58 Ce	1,77 ?	2,1	2	0,51
59 Pr	0,75	0,88	0,8	0,12
60 Nd	2,59	3	3	0,63
62 Sm	0,95	1,1	1	0,22
63 Eu	0,25	0,27	0,3	0,083
64 Gd	1,42	1,7	1,6	0,34
65 Tb	0,45	0,52	0,5	0,051
66 Dy	1,80	2,1	2	0,37
67 Ho	0,51	0,60	0,6	0,075
68 Er	1,48	1,7	1,7	0,21
69 Tm	0,26	0,31	0,3	0,038
70 Yb	1,42	1,7	1,6	0,19

TABLEAU III.1 (suite)

Composition du matériel météoritique (les chondrites sont considérées comme représentatives de ce matériel)

Elément	GOLDSCHMIDT (1937) p.p.m.	UREY (1952) p.p.m.	LEVIN et al. (1956) p.p.m.	MASON (1962) p.p.m.
71 Lu	0,46	0,54	0,5	0,036
72 Hf	1,6	1,6	0,8	1,4
73 Ta	-	0,28	0,3	0,02
74 W	15	16	17	0,14
75 Re	0,0020	0,08	0,0018	0,08
76 Os	1,92	1,2	1,1	1,0
77 Ir	0,65	0,38	0,6	0,5
78 Pt	3,25	1,9	3	5 ?
79 Au	0,65	0,25	0,26	0,3
80 Hg	-	$<$0,01	0,009 ?	0,1 ?
81 Tl	-	0,15	0,14 ?	0,0004 ?
82 Pb	11	-	2 ?	0,15
83 Bi	-	0,02	0,16	0,003 ?
90 Th	0,8	-	0,2	0,04
92 U	0,36	-	0,05	0,014

Ce fait amène plusieurs conclusions.

On peut envisager la possibilité d'une séparation des éléments durant l'ablation de la sphérule.

On peut admettre que la poussière cosmique ne présente pas la grande abondance de nickel caractéristique des grandes météorites.

On peut également supposer que la poussière cosmique est tout à fait différente des météorites.

Le choix d'une de ces hypothèses déterminera la façon de calculer le dépôt annuel de matière extra-terrestre en se basant sur l'analyse de certains éléments caractéristiques (Ni par exemple) ou bien sur le nombre et les propriétés des sphérules rencontrées dans les échantillons.

III.4. Dépôt annuel du matériel extra-terrestre

III.4.1. Météorites

La fréquence de chute des météorites non microscopiques est très difficile à évaluer.

On peut établir comme critère que les endroits où l'on a le plus de chance d'observer leur retombée sont situés dans les pays à grande population rurale (Japon - Inde - Europe occidentale).

En effet, si l'on exprime la fréquence de chute des météorites en nombre par an et par million de km^2, elle croît avec la densité de population.

Ces chutes semblent être sujettes à des variations saisonnières. Un maximum apparaît entre avril et juillet, un minimum entre octobre et mars.

Deux explications sont possibles :

a) Dans l'hémisphère Nord, la saison d'été est plus favorable à l'observation que la saison d'hiver.

b) La terre passe au travers d'une région dense en météorites durant la période avril-juillet de l'hémisphère Nord.

Il semble également y avoir une variation journalière. Un maximum de chute a lieu entre 15 et 16 heures. Un minimum entre 3 et 4 heures. L'observation est sans doute plus aisée durant la journée.

Malheureusement, les observations de chute sont peu nombreuses dans l'hémisphère Sud et la statistique est donc très mauvaise.

Si l'on néglige les variations saisonnières et journalières, c'est-à-dire si l'on ne tient compte que des maxima, on arrive à une fréquence de chute de 480 météorites par an sur l'ensemble du globe terrestre (BROWN, 1960).

Les plus lourdes météorites découvertes ont une masse voisine de 1000 kg ce qui donne un dépôt annuel maximum de 480 tonnes suf l'ensemble du globe terrestre.

Ce dépôt est négligeable comparé aux 3.650.000 tonnes de poussières extra-terrestres estimées par satellites artificiels (Mc CRAKEN et al., 1961).

III.4.2. Poussière cosmique

Des particules microscopiques extra-terrestres ont été collectées dans des sédiments, dans de la glace et dans des roches. Tous ces matériaux représentent une large gamme d'âges et de positions géographiques. L'apport de matériel extra-terrestre doit donc s'être manifesté sur l'entièreté du globe depuis des temps géologiques très reculés.

Ce matériel a été recueilli tout autour du globe, de pôle à pôle. Aucune corrélation n'apparaît entre la présence des particules qui le constituent et la position géographique du lieu de récolte.

Une des premières mentions du matériel extra-terrestre remonte à 1874 ; NORDENSKIOLD y note les avantages qu'offrent les régions polaires pour l'étude des débris extra-terrestres et celle des précipitations atmosphériques.

En 1876, MURRAY et en 1884 MURRAY et RENAUD décrivent les caractéristiques microscopiques des sphérules noires qu'ils ont recueillies dans des sédiments de l'Océan pacifique.

Notre but n'étant cependant pas de donner un historique des travaux effectués sur l'étude des poussières extra-terrestres, nous nous bornerons à citer quelques exemples des méthodes très différentes par lesquelles certains auteurs sont arrivés à l'estimation d'un dépôt annuel des particules extra-terrestres sur l'ensemble du globe terrestre.

a) Etude de sédiments océaniques

En ratissant certains fonds océaniques au moyen d'une planche garnie de petits aimants, BRUUN et al.(1955) ont ramené une collection de parti-

cules formées de plus de 100 sphérules noires et brillantes et environ 100 sphérules grises, brunes et ternes (certaines contiennent du fer et du nickel).

Les auteurs attribuent une source extra-terrestre à ces particules et estiment que leur origine se situe dans l'ablation des météorites ferreuses.

En effet, ayant provoqué le refroidissement rapide de mélanges en fusion de fer-nickel-carbone, ils ont obtenu des sphérules identiques à celles rencontrées dans la nature.

En postulant une accumulation sédimentaire de 1 cm en 500 ans, BRUUN et al. estiment que la retombée annuelle en sphérules s'élève à 7.10^9 particules sur l'ensemble du globe terrestre.

PETTERSSON et ROTSCHI (1952) ont enregistré une teneur en nickel anormalement élevée dans des carottes de sédiments provenant de l'Océan Pacifique (10 fois plus que la moyenne des roches continentales).

Considérant que l'océan et les volcans sous-marins ne peuvent fournir de telles quantités de nickel, ils admettent l'hypothèse d'une origine extra-terrestre. La retombée annuelle en nickel extra-terrestre s'élèverait à 4.10^4 tonnes pour l'ensemble du globe.

Si on admet (Tableau III.1) que le nickel représente environ 2 % du matériel météoritique et que la poussière cosmique présente la même composition, le flux total de poussières extra-terrestres, sur l'ensemble de la terre peut être estimé à 2.10^6 tonnes par an.

L'hypothèse de l'origine extra-terrestre du nickel dans les sédiments a été rejetée par LAEVASTU et MELLIS (1955). Ils n'y voient qu'un phénomène de coprécipitation à partir de l'eau de mer.

Leur collection de sphérules noires dans une carotte de sédiment de l'Océan Pacifique permet une estimation de la retombée annuelle: 125 tonnes de sphérules sur toute la surface terrestre (vitesse de sédimentation admise 0,44 mm/1000 ans ; densité des particules 5,2 gr/cm^3).

b) Etude d'échantillons de glace

THIEL et SCHMIDT (1961) ont collecté des particules parfaitement sphériques, noires et polies, dans des échantillons de glace provenant du continent Antarctique. En regard des dimensions et du nombre de particules, de l'accumulation annuelle de la neige aux lieux de récolte, ils estiment que

$1,84.10^5$ tonnes de sphérules tombent annuellement sur la surface terrestre.

WRIGHT et al. (1963) arrivent à 2.10^5 tonnes de sphérules en étudiant des échantillons de glace provenant du Groenland.

SCHMIDT (1963),à partir d'échantillons de glace antarctique, situe la retombée entre $0,4.10^5$ et $2,4.10^5$ tonnes de sphérules par an.

c) Etude de l'hélium atmosphérique D'après les estimations de production d'hélium 4 (croûte terrestre) et d'hélium 3 (rayonnement cosmique et accessoirement croûte terrestre), du rapport hélium 4/Hélium 3 de l'atmosphère, MAYNE (1956) conclut qu'il existe un excès d'hélium 3. Cet excès peut s'expliquer par la retombée de $3,6.10^6$ tonnes de poussières extra-terrestres. Ces poussières soumises aux rayonnements cosmiques, contiendraient environ 10^{-5}cc/gr d'hélium 3 dont elles se débarasseraient dans l'atmosphère.

d) Collection de particules par avion et par satellites

Par avion, WRIGHT et HODGE (1962) ont collecté des aérosols stratosphériques à des hauteurs comprises entre 12 et 24 km au-dessus de la surface terrestre. Ils y ont trouvé un certain nombre de sphérules correspondant à une densité de 3 par m^3 d'air.

Le taux de chute de cette altitude doit se situer aux environs de 0,5 sphérules par cm^2 et par jour, ce qui correspondrait à 2.10^5 tonnes par an sur l'ensemble du globe.

Des comptages de particules extra-terrestres ont été effectués ces dernières années par l'intermédiaire des satellites artificiels.

Comme ces derniers ne font aucune distinction entre les poussières ferreuses et pierreuses, ils nous renseignent d'une façon directe sur le flux total de matériel extra-terrestre.

Les satellites sont en général équipés de microphones calibrés, sensibles à un paramètre étroitement lié à la quantité de mouvement des particules importantes.

Moyennant certaines hypothèses quant à la vitesse dont sont animées ces particules,on peut déterminer le domaine de sensibilité (entre 10^{-10} et 10^{-6} grammes) des différents systèmes de microphones.

Les résultats obtenus ont permis d'établir une courbe donnant la variation du nombre de particules rencontrées (par sec. et par m^2 de surface sensible du microphone) en fonction de leur masse (entre 10^{-10} et 10^{-6}gramme).

Cette courbe permet de déduire le flux de particules qui atteint la surface terrestre.

Il est très difficile d'extrapoler les résultats obtenus pour les particules de masse plus petite que 10^{-10} grammes. Il faut s'attendre à un changement important dans la forme de la courbe car les rayons de particules deviennent très petits. Dès lors, ces particules commencent à être chassées du système solaire sous l'effet des radiations solaires. Pour les masses supérieures au domaine de sensibilité, on a pu constater que le nombre de particules diminue très rapidement avec la masse . Les flux mesurés ne sont donc pas très éloignés du flux total.

Les résultats obtenus par satellite sont indiqués dans le tableau III.2.

TABLEAU III.2

Détermination du dépôt annuel de poussières extra-terrestres sur l'ensemble du globe terrestre. Résultats obtenus par satellites artificiels (exprimés en tonnes)

Auteurs	Satellites	Domaine de sensibilité en grammes	Dépôt annuel de poussières extra-terrestres, en T
LAGOW - ALEXANDER (1960)	VANGUARD III (1959 Eta)	$3,3 \times 10^{-9}$	$2,2 \times 10^{5}$
DUBIN (1960)	EXPLORER I (1958 Alpha)	8×10^{-10}	$3,6 \times 10^{6}$
Mc CRAKEN et al. (1961)	VANGUARD III (1959 Eta) EXPLORER I (1958 Alpha) EXPLORER VIII (1960 Xi) FUSEES SPATIALES	10^{-10}-10^{-6}	$3,6 \times 10^{6}$

CHAPITRE IV. PRINCIPES DES METHODES UTILISEES

La faible concentration des éléments étudiés, les problèmes de contamination, les quantités limitées d'échantillons, la précision des résultats que nous voulions obtenir et l'appareillage dont nous disposions ont déterminé le choix des méthodes d'analyse utilisées.

Nous décrivons dans ce chapitre les principes des méthodes peu courantes : la dilution isotopique et la radioactivation. Nous y avons ajouté celui de la spectrophotométrie de flamme en insistant plus particulièrement sur les inconvénients de cette méthode qui sont dus aux interactions entre différents éléments.

IV.1. La spectrophotométrie de flamme

IV.1.1. Principes de la méthode

Cette méthode a pour origine une des qualités importantes de la matière : ayant bénéficié d'un certain apport d'énergie, la matière peut restituer celle-ci sous forme de radiations spécifiques des particules (molécules, atomes ou ions) qui les émettent. L'intensité de ces radiations est proportionnelle au nombre de particules émettrices.

La spectrophotométrie de flamme, comme son nom l'indique, est une technique spectroscopique qui, pour le dosage d'un élément, mesure directement l'intensité des radiations produites par son excitation dans une flamme.

1°) Nature des émissions de flamme

La différence fondamentale entre les spectres d'arc et ceux provenant de l'émission d'une flamme, réside dans le petit nombre de raies et de ce fait dans la simplicité d'interprétation du spectre. La pauvreté du spectre de flamme provient de la différence d'énergie thermique impliquée dans les deux processus ; en effet, les températures de flamme varient de 1800°C (flamme air-gaz de ville) à 3500°C (flamme oxygène-acétylène) ; l'énergie thermique des flammes représente donc la moitié de celle qui est caractéristique des arcs. De ce fait, les spectres produits dans les flammes

sont formés d'une ou de deux raies visibles, caractéristiques de l'élément excité.

Quelques éléments, principalement les alcalino-terreux, produisent en spectrophotométrie de flamme des bandes assez larges, d'origine moléculaire, qui peuvent poser des problèmes de résolution spectrale lors de certaines déterminations.

D'une façon générale, l'intensité d'une raie produite par un élément dépend du nombre d'atomes émetteurs présents dans la flamme. Cette intensité augmente avec ce nombre, c'est-à-dire avec la concentration de l'élément dans la solution testée.

2°) Introduction de l'échantillon dans la flamme

C'est probablement le problème le plus délicat car la reproductibilité des mesures exige un mode d'injection continu de l'élément au sein de la flamme. Le moyen le plus sûr consiste à pulvériser une solution aqueuse de cet élément et à faire pénétrer dans la flamme et d'une façon régulière, le brouillard ainsi produit.

La pulvérisation et le transport peuvent être effectués par un des composants du mélange gazeux. Par exemple, si la flamme est le résultat de l'inflammation du mélange hydrogène-oxygène, l'oxygène est utilisé pour atomiser la solution (aspirée par un capillaire) et pour transporter les gouttelettes dans la région de combustion active (Fig.IV.1.).

3°) Sélection de la raie

La mesure précise de l'intensité de la raie spectrale, caractéristique de l'élément à doser, dépend également de l'efficacité du système utilisé pour isoler cette raie de celles produites par les autres éléments pouvant être présents dans la solution testée.

La méthode la plus simple consiste à faire passer l'émission de la flamme à travers des filtres qui permettent la transmission d'une région sélectionnée du spectre. Certains filtres peuvent avoir une transparence large de 7 à 10 millimicrons (mμ) avec une transmission de 70 %.

D'autres méthodes de sélection consistent à utiliser des prismes de verre ou de quartz, mais elles réclament alors un appareillage plus compliqué.

4°) Mesure de l'intensité de la raie

Cellules photoélectriques, galvanomètres, photomultiplicateurs avec circuits amplificateurs, sont les moyens de mesure les plus courants.

Brûleur pulvérisateur de Beckmann

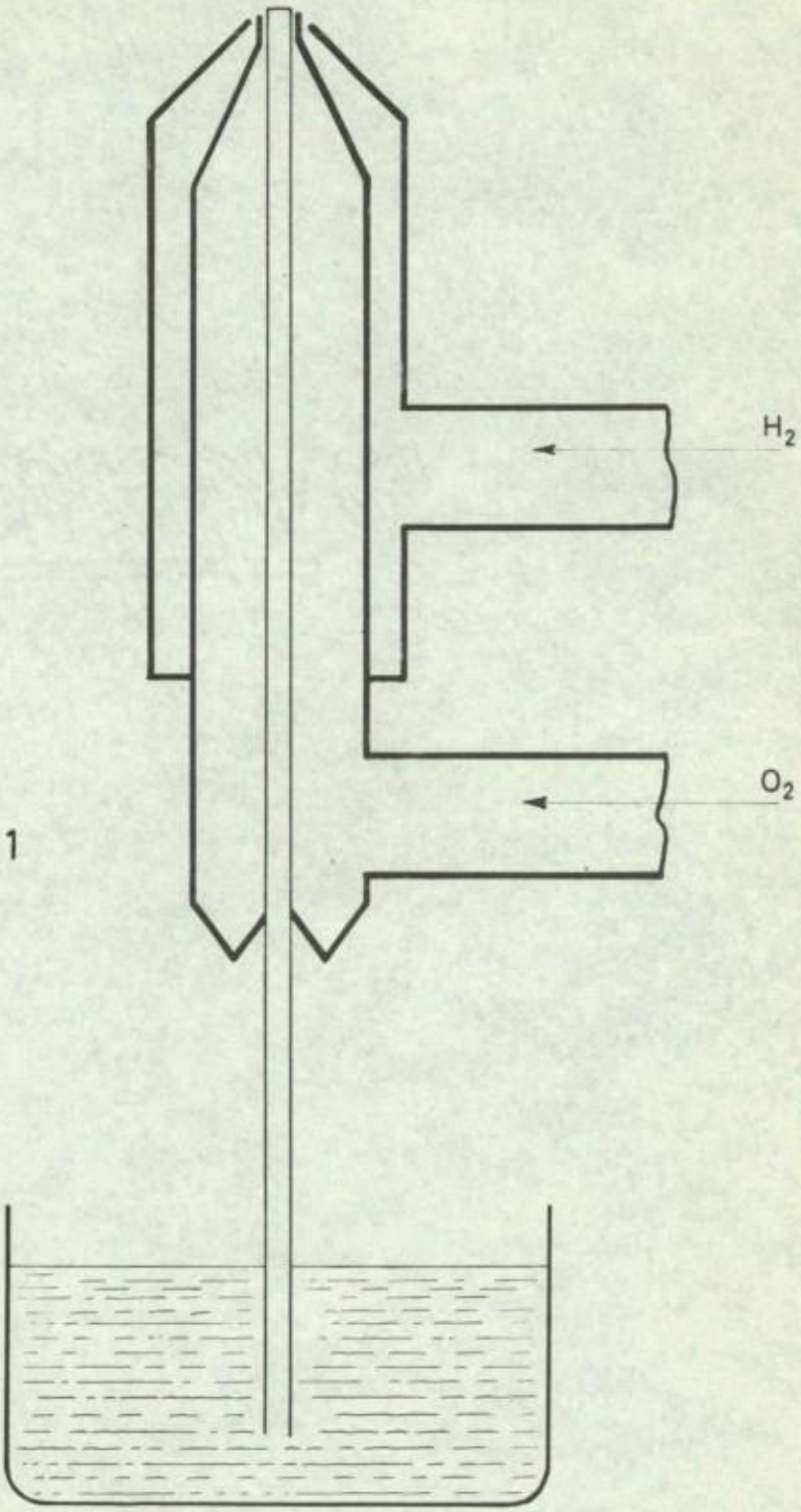


Fig. IV.1

Le choix dépend essentiellement de la puissance des émetteurs et de la région spectrale dans laquelle se situe leur raie caractéristique.

La mesure de l'intensité peut être effectuée de deux façons :

- par l'intermédiaire d'un seul trajet optique (Fig.IV.2.a.). Dans ce cas, cette intensité est comparée à celle de plusieurs sources-étalons.
- par l'intermédiaire de deux trajets optiques (Fig.IV.2.b.). Le deuxième trajet sert à comparer la première mesure avec celle de l'intensité de la raie d'un autre élément dont une quantité connue a été ajoutée à la solution. Nous verrons plus loin l'intérêt d'un tel procédé.

IV.1.2. Techniques générales

1°) Détermination de la concentration d'éléments dans les solutions testées

Lors de l'analyse d'une solution par spectrophotométrie de flamme, rien ne permet de relier d'une façon directe l'intensité de la raie d'un élément et la concentration de ce dernier. Il faut procéder par comparaison avec d'autres solutions connues du même élément et se baser sur le fait que ces deux grandeurs sont proportionnelles.

A cet effet, un travail préliminaire consiste à établir pour chaque élément des courbes de calibration indiquant la variation de l'intensité de sa raie en fonction de sa quantité (Fig. IV.3).

Grâce à ces courbes, la concentration du dit élément, dans n'importe quelle solution, peut être déduite directement par une mesure d'émission effectuée à la longueur d'onde caractérisant sa raie.

Si l'intensité varie linéairement avec la concentration(*) et si l'on craint de ne pouvoir reproduire exactement les conditions expérimentales existantes lors de l'établissement des courbes de calibration, on encadre l'analyse de la solution étudiée par celles de deux solutions-étalons. La

---

(*) Ce n'est pas toujours le cas ; en effet, il peut y avoir absorption partielle de l'émission de l'élément par ses atomes non excités. Lorsque la concentration augmente, l'absorption n'augmente pas toujours dans les mêmes proportions.

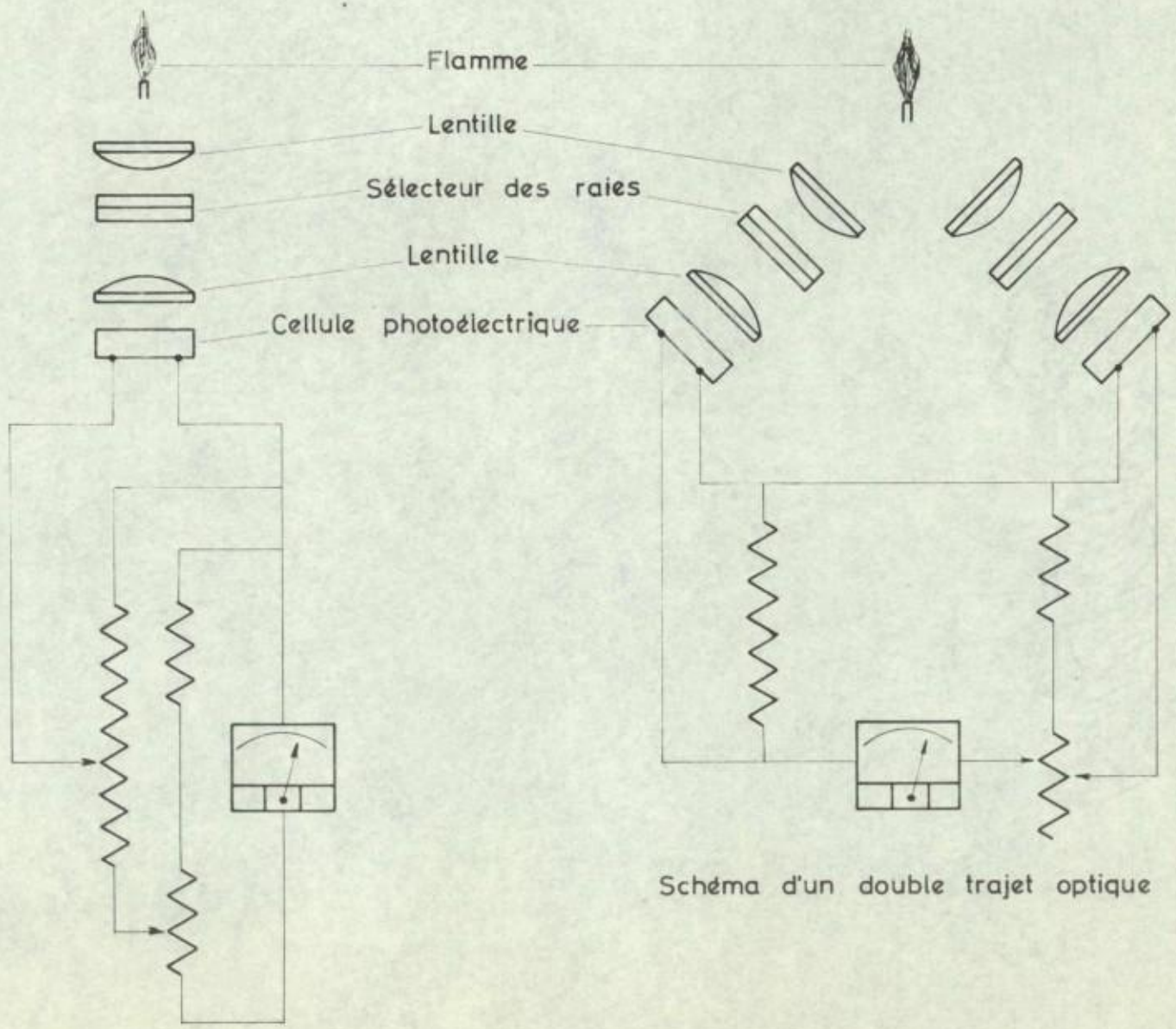


Fig. IV. 2 a

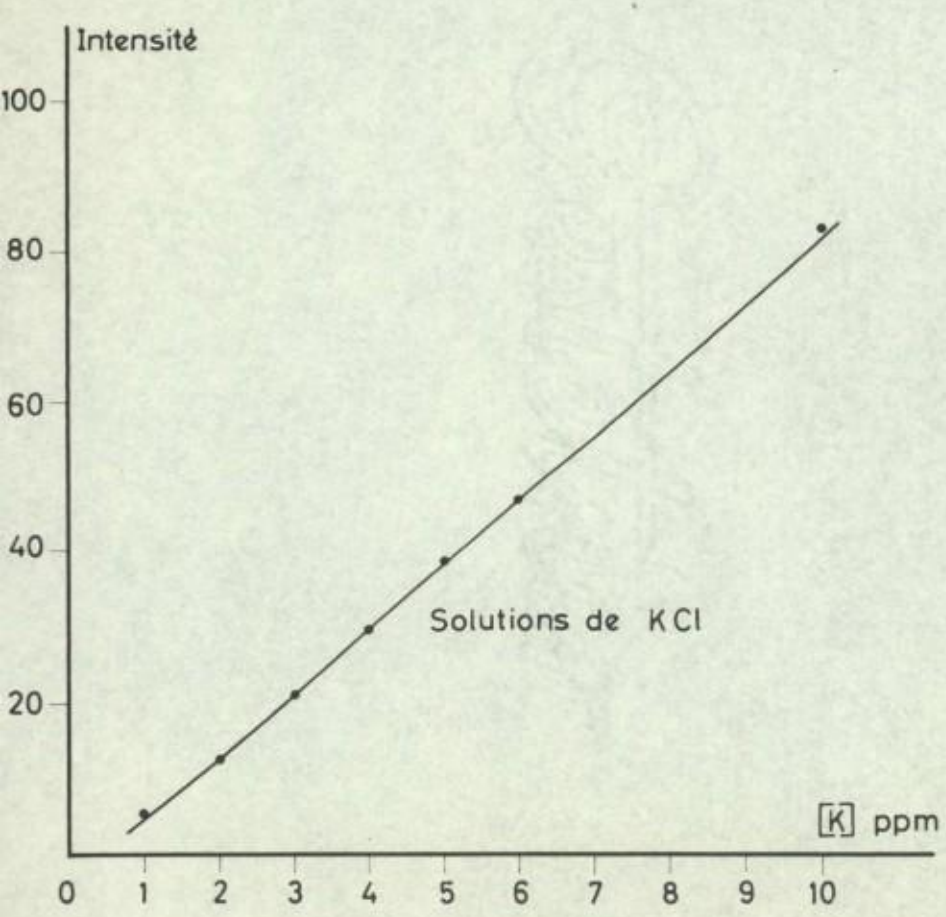
Schéma d'un trajet optique unique

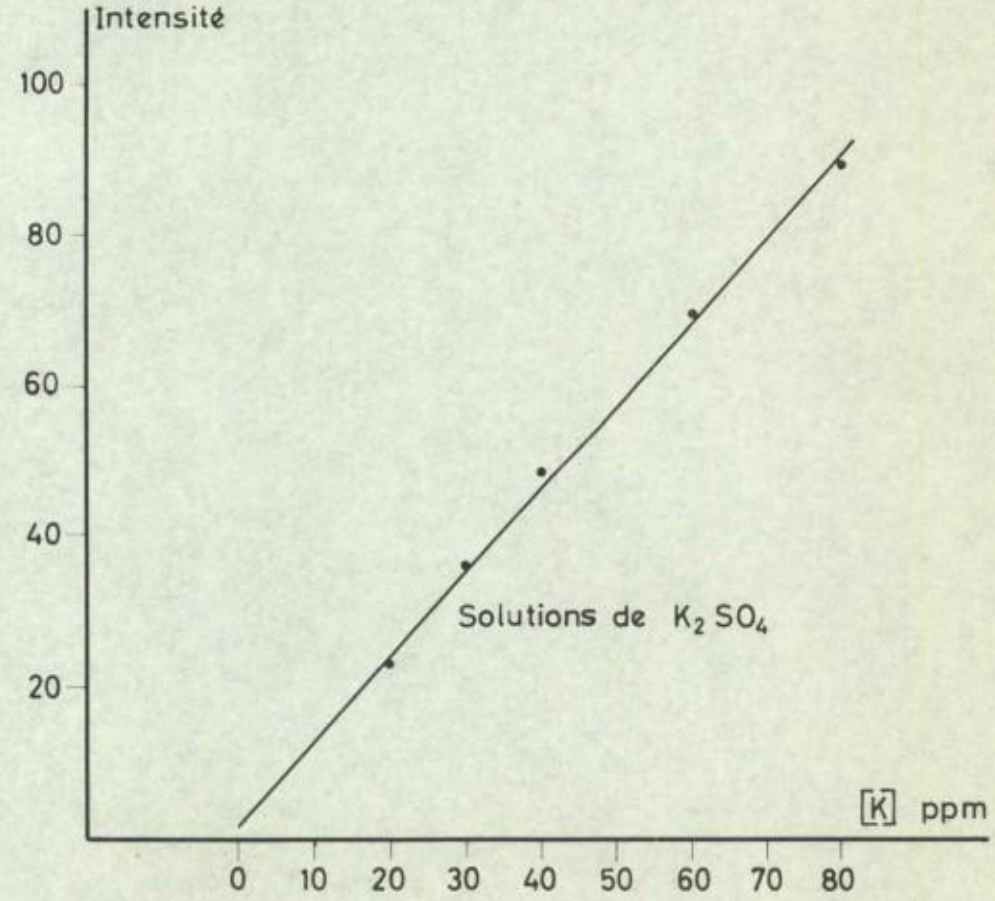
Fig. IV. 2 b

Schéma d'un double trajet optique

Variation de l'intensité en fonction de la concentration

Fig. IV . 3





concentration de la solution inconnue C_x se déduit de la relation

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{(I_2 - I_1)} \cdot (I_x - I_1)$$

dans laquelle I_x représente l'intensité de la raie spectrale de l'élément dans la solution inconnue, I_1 et I_2 les intensités correspondantes des solutions-étalons, C_1 et C_2 les concentrations de cet élément dans les solutions-étalons.

Si C_1 et C_2 sont très voisins de C_x , on peut supposer que la variation de l'intensité de la raie est bien linéaire dans ce petit domaine de concentration et on peut appliquer la relation ci-dessus sans grand risque d'erreur.

Il y a donc intérêt à comparer les solutions à tester à des étalons de composition très proche des leurs.

2°) Différentes sources d'erreurs

La précision des mesures dépend d'une série de facteurs physiques et chimiques dont le contrôle n'est pas toujours réalisable. L'expérience a cependant démontré qu'il était possible de faire face à la plupart des difficultés qui en résultent.

a) Nature des solutions : les solutions utilisées en spectrophotométrie de flamme sont,dans la plupart des cas, des solutions aqueuses. Cependant, il est parfois nécessaire d'y ajouter certaines substances minérales ou organiques. Les substances minérales, principalement les acides et les bases, servent surtout à s'assurer d'une dissolution complète du composé sous lequel se trouve l'élément à doser. Les substances organiques sont très utiles dans le cas de solutions peu concentrées ou contenant des atomes difficilement excitables dans la flamme. En effet, elles augmentent la température de cette dernière et donnent ainsi à la méthode une plus grande sensibilité.
Toutes ces ajoutes modifient néanmoins les propriétés de la solution initiale (viscosité, tension superficielle, concentration anionique, etc..) et si l'injection de l'élément dans la flamme en est quelque peu modifiée, les mesures d'intensité ne sont plus comparables à celles établies précédemment. Le remède consiste alors à utiliser des solutions-étalons qui ont subi rigoureusement les mêmes additions,

b) Pulvérisateur et brûleur : le flux de gaz, agent de pulvérisation et de transport, doit être contrôlé minutieusement. En effet, toute variation de ce flux entraîne automatiquement, d'une part,une variation de la quantité de substance apportée dans la flamme, d'autre part, une modification de la température de celle-ci. Ces deux phénomènes ont évidemment comme conséquence la non-reproductibilité des mesures.
Il faut également se prémunir contre les impuretés que peut contenir le gaz atomiseur, et principalement contre la présence d'humidité qui entraîne une diminution du pouvoir pulvérisateur.

c) Système optique : les erreurs dues aux mauvais systèmes de filtres ou à une dispersion de la lumière tendent à augmenter l'intensité de la raie spectrale mesurée, par l'introduction d'un bruit de fond excessif ou de raies caractéristiques d'autres éléments présents dans la solution. Dans le cas des séparations par prismes optiques, l'utilisation des fentes est une cause d'erreur, l'ouverture excessive de la fente favorisant le passage d'une raie voisine. Heureusement, pour certains spectrophotomètres, la dispersion du prisme n'est pas linéaire, elle est beaucoup plus grande dans le bleu que dans le rouge, ce qui permet, sans introduire une quelconque possibilité d'erreur, l'utilisation de fentes plus larges pour les éléments dont les raies se situent justement du côté du bleu.

d) Système photodétecteur : usure, danger d'humidité, élévation de température, exposition à des lumières intenses, sous ou surtension sont les causes d'erreurs communes à tous les instruments mesurant des intensités de radiations.

e) Bruit de fond de la flamme : en général, l'intensité de la raie mesurée est une différence entre celle de l'émission d'un élément et celle du bruit de fond. Ce bruit de fond est composé des raies ou bandes qui proviennent de l'excitation des produits de combustion et des inévitables impuretés amenées dans la flamme. Il dépend principalement du système de combustion employé. Pour chacun de ces systèmes, il est bon de connaître les domaines de longueur d'onde où, devenant trop important, le bruit de fond peut empêcher la mesure précise de certaines raies. En général, on mesure l'intensité du bruit de fond de part et d'autre de la raie étudiée et l'on retranche de cette dernière la valeur moyenne des deux mesures.

f) Interactions entre éléments : elles représentent les causes d'erreurs les plus importantes. Du fait que leur mécanisme n'est pas encore bien connu , il faut parfois se contenter de les observer sans pouvoir y apporter un remède bien défini.

Les interactions se traduisent toutes par un accroissement ou une diminution de l'intensité d'une raie caractéristique, provoqués par la présence d'un ou de plusieurs autres éléments. Dès lors, le besoin de précision dans l'analyse d'une solution contenant plusieurs éléments exige une étude préliminaire des influences diverses que peuvent avoir ceux-ci les uns sur les autres.

Cette étude doit se complèter par la recherche de procédés éventuels qui pourraient réduire les causes d'erreurs produites de cette façon.

Un exemple de ces interactions peut être trouvé dans un autre domaine d'étude : une des méthodes géochronologiques (mesure de l'âge "isotopique" des roches), dite méthode argon-potassium, est basée sur l'existence d'un isotope naturel du potassium, le K-40, qui donne naissance à l'argon-40 par capture électronique (K-40 est également émetteur bêta et se désintègre en calcium-40). La détermination, au sein des minéraux, du rapport des concentrations $[A\text{-}40] / [K\text{-}40]$, peut être une source de renseignements, soit sur l'âge absolu de la roche, soit sur les éventuels épisodes de métamorphismes qui l'ont affectée.

La détermination des quantités de potassium, par spectrophotométrie de flamme, semble être une méthode dont la sensibilité est largement suffisante pour les quantités de cet élément rencontrées (en général de l'ordre de 0,07 gr par gr de minéral).

Cependant, les solutions finales de ces minéraux contiennent une série d'autres substances : entre autres l'acide sulfurique (agent d'attaque et de mise en solution du minéral), les sulfates de fer, de magnésium et d'aluminium (découlant de la composition même de ce minéral).

Il apparaît donc essentiel d'étudier l'importance des influences que peuvent avoir ces différentes substances sur l'émission de la raie du potassium. A cet effet, on prépare une série de solutions contenant une quantité constante de potassium (100 p.p.m.) en présence de quantités variables des corps étrangers. Les résultats d'analyse de ces solutions ont été résumés dans les tableaux IV.1, IV.2, IV.3, IV.4, IV.5.

L'acide sulfurique, les sulfates d'aluminium et de magnésium exercent une influence qui se marque par une diminution de l'intensité de la raie

Tableau Ⅳ.1: Influence de l'acide sulfurique

$[H_2 SO_4]$ ppm	pH	[K] réel ppm	[K] lu* ppm
9200	1,4	100	99,8
18400	1,1	100	98,9
27600	0,8	100	97,5

Tableau Ⅳ.2: Influence du sulfate d'aluminium

$[Al_2 (SO_4)_3]$ ppm	[Al] / [K]	[K] reel ppm	[K] lu* ppm
634	1	100	98,2
1268	2	100	98,5
1902	3	100	97,9

Tableau Ⅳ.3: Influence du sulfate de magnésium

[Mg SO_4] ppm	[Mg] / [K]	[K] reel ppm	[K] lu* ppm
495	1	100	99,6
990	2	100	98,1
1485	3	100	97,4

Tableau IV.4: Influence du sulfate de fer

$Fe_2(SO_4)_3$ ppm	$[Fe]/[K]$	[K] réel ppm	[K] lu* ppm
360	1	100	100
720	2	100	100
1440	4	100	100

Tableau IV.5: Influence simultanée des quatre substances

(les rapports sont à peu près identiques à ceux existant dans les solutions finales des minéraux.)

$[H_2SO_4]$ ppm	$[Al_2(SO_4)_3]$ ppm	$[Al]/[K]$	$[MgSO_4]$ ppm	$[Mg]/[K]$	$[Fe_2(SO_4)_3]$ ppm	$[Fe]/[K]$	[K] réel ppm	[K] lu* ppm
9200	951	1,5	990	2	720	2	100	101,1

* : Les résultats indiqués dans la colonne [K] lu, sont les moyennes de deux expériences pour l'acide sulfurique, de quatre expériences pour les autres substances et le mélange

du potassium(*). L'effet du sulfate ferrique est nul. Le mélange de ces quatre substances semble donner un léger effet positif, cet effet est cependant très proche de l'erreur expérimentale (estimée à 1 % pour le domaine de concentration étudié).

L'analyse du potassium au sein de ces minéraux n'est donc pas contrariée par la présence de ces substances. Ce fait a d'ailleurs été confirmé par l'analyse d'une biotite dont la teneur en potassium avait été déterminée au préalable par dilution isotopique (DEUTSCH et CHAURIS, 1960). Ces deux résultats diffèrent d'une valeur inférieure aux erreurs expérimentales des deux méthodes.

L'exemple ci-dessus montre combien il est difficile de prévoir l'influence que peut avoir une série de substances sur la raie d'émission d'un élément. Ces prévisions sont d'autant plus difficiles que les effets individuels ne sont pas toujours additifs. Le meilleur moyen de supprimer cette cause d'erreur consiste à préparer des solutions étalons dont la composition est aussi proche que possible de celle de la solution étudiée.

g) Conclusions

Toutes les causes d'erreurs que nous venons d'énumérer peuvent être groupées en deux catégories : les perturbations physiques (atomisuer, brûleur, filtres, appareil de mesure) et les perturbations chimiques (solvants et interactions entre éléments).

Les premières citées sont facilement contrôlables. Il existe néanmoins une méthode qui permet de les éliminer presque complètement et qui s'appelle "méthode de l'étalon interne". Elle consiste à ajouter à la solution une quantité connue d'un élément-étalon (élément qui en est évidemment absent), et à mesurer le rapport des intensités de l'élément dosé d'une part, et de l'étalon d'autre part. Bien que cette méthode nécessite deux trajets optiques (figure IV.2b) son avantage est réel car toute perturbation physique, quelle qu'elle soit, affecte pareillement les deux intensités et ne modifie pas leur rapport. Il est même évident que dans certains cas, cette méthode élimine également les erreurs dues aux interactions. Cependant, la présence de celles-ci nécessite le plus souvent la recherche d'une solution particulière à chaque problème (élimination des éléments gênants, dilution, saturation en cations ou anions autres que celui à doser, échantillon synthétique servant d'étalon , addition de quantités connues de l'élément analysé, etc..).

(*) L'influence des sulfates d'aluminium et de magnésium n'est certainement pas due au radical sulfate, puisque une quantité beaucoup plus importante de ce radical (voir tableau IV.1;pH1,4;9.200 p.p.m. de H_2SO_4) s'est avérée inopérante).

IV.2. La Radioactivation

IV.2.1. Principes de la méthode

1°) Introduction

La radioactivation est une méthode d'analyse qualitative et quantitative basée sur les propriétés nucléaires des radionuclides qui sont produits lors du bombardement d'une cible à l'aide de particules appropriées.

- Qualitative, du fait que l'identification du radionuclide est possible par la mesure de sa période de décroissance et de l'énergie des radiations émises.
- Quantitative, car l'intensité des radiations est une mesure du nombre de radionuclides formés, ce nombre étant bien entendu relié à la quantité de l'élément à doser présent dans l'échantillon.

Extrêmement sensible, l'analyse par activation trouve son application partout où il s'agit de détecter des traces. En effet, les méthodes chimiques classiques, les méthodes physico-chimiques telles la polarographie, la colorimétrie, et les méthodes dites physiques, telle la spectrographie d'émission sont souvent incapables de détecter des teneurs de l'ordre de 10^{-9}gr.

L'analyse par activation utilise le plus souvent les neutrons comme particules irradiantes. Le neutron attaque très facilement la matière, car il atteint le noyau sans avoir à vaincre des répulsions électriques, et de ce fait ne doit pas posséder de fortes énergies. Lorsque le neutron possède une énergie approximativement égale à celle d'une molécule d'un gaz à la température de 27°C, on le dit thermique : son énergie vaut 0,026eV, sa vitesse la plus probable est 2.200 m par sec., la longueur d'onde qui lui est associée vaut 1,8 Å (c'est-à-dire l'ordre de grandeur des distances internucléaires au sein des molécules), les réactions qu'il engendre sont du type (n, γ).

La source usuelle des neutrons thermiques est un réacteur nucléaire à uranium naturel ou enrichi, les neutrons rapides libérés par la fission sont freinés (thermalisés) par un modérateur tel que le graphite ou l'eau

lourde. Il existe d'autres moyens d'activation, comme les accélérateurs et les sources de neutrons (Ra + Be par exemple), mais les flux de neutrons disponibles dans ces cas sont beaucoup moins élevés.

2°) Section efficace

Lorsqu'un rayon de neutrons, colimaté, monoénergétique, passe au travers d'un échantillon, l'atténuation du faisceau résulte des interactions qui se sont produites avec les noyaux placés sur son trajet.

Soit :

Io l'intensité du faisceau initial

I l'intensité après passage au travers de l'échantillon

x l'épaisseur de la cible

N le nombre de noyaux par unité de volume

Il vient :

$$I = Io\ e^{-\sigma_t Nx}$$

Pour préciser la nature du coefficient σ_t il est nécessaire d'introduire la notion de section efficace. Pour une réaction et une énergie de neutrons déterminées, la section efficace σ_t d'un noyau est la surface que ce dernier présente lorsque s'approche un neutron. C'est en somme la probabilité de réaction entre ce neutron et le noyau. Son unité de mesure est le barn qui vaut $10^{-24} cm^2$. Pour un même noyau, elle peut varier de quelques millibarns à quelques milliers de barns selon l'énergie des neutrons incidents.

La section efficace est le résultat d'une somme de sections efficaces partielles $\sigma_t = \sigma_d + \sigma_c + \sigma_a$

σ_d représente la probabilité de l'ensemble des phénomènes de dispersion (en anglais : scattering) c'est-à-dire des réactions (n, n)

σ_c appelée section efficace de capture, représente en fait la probabilité de la réaction (n, γ)

σ_a ou section efficace d'absorption, caractérise tous les autres phénomènes de capture tels que : (n,p), (n,α), (n,d), (n,f).

Dans les derniers cas, la particule émise doit franchir une barrière de potentiel, il faut donc que l'énergie du neutron soit plus grande et que l'élément n'ait pas un nombre atomique trop grand.

La section efficace d'activation σ_t se rapporte surtout à la réaction (n,γ), c'est-à-dire qu'elle vaut en général σ_c . Cependant il faut noter que si la réaction nucléaire conduit à un produit stable, la section efficace d'activation est nulle, bien que σ_c puisse être fort élevée.

3°) Exemple de variation de la section efficace en fonction de l'énergie des neutrons (figure IV.4)

Dans la première partie de la courbe, la variation semble bien suivre la loi :

$\sigma_t = I/v$ (v = vitesse des neutrons)

Viennent ensuite une série de pics de résonance auxquels correspondent de très fortes absorptions.

Ces pics de résonance se produisent lorsqu' un noyau capture un neutron d'une certaine énergie et forme un nouveau noyau composé dont l'énergie d'excitation est très proche de celle d'un niveau quantique.

La dernière partie de la courbe montre une certaine constance de σ_t , les réactions (n,n) prédominent.

4°) Radioactivité induite

Le raisonnement qui va suivre se rapporte à la réaction (n,γ), mais il est entendu qu'il peut s'appliquer à n'importe quelle autre réaction du même type.

Dans la réaction (n,γ) un photon est émis immédiatement après la formation du nouveau noyau :

$$ {}^{A}_{N}X + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{A+1}_{N}X + \gamma $$

L'activité initiale Ao (immédiatement après irradiation), l'activité A_t mesurée après un certain temps t, et la constante de désintégration λ du radionuclide formé sont reliées par l'équation

$$ A_t = A_o \, e^{-\lambda t} \qquad (1) $$

Variation de la section efficace de l'Indium en fonction de l'énergie des neutrons incidents

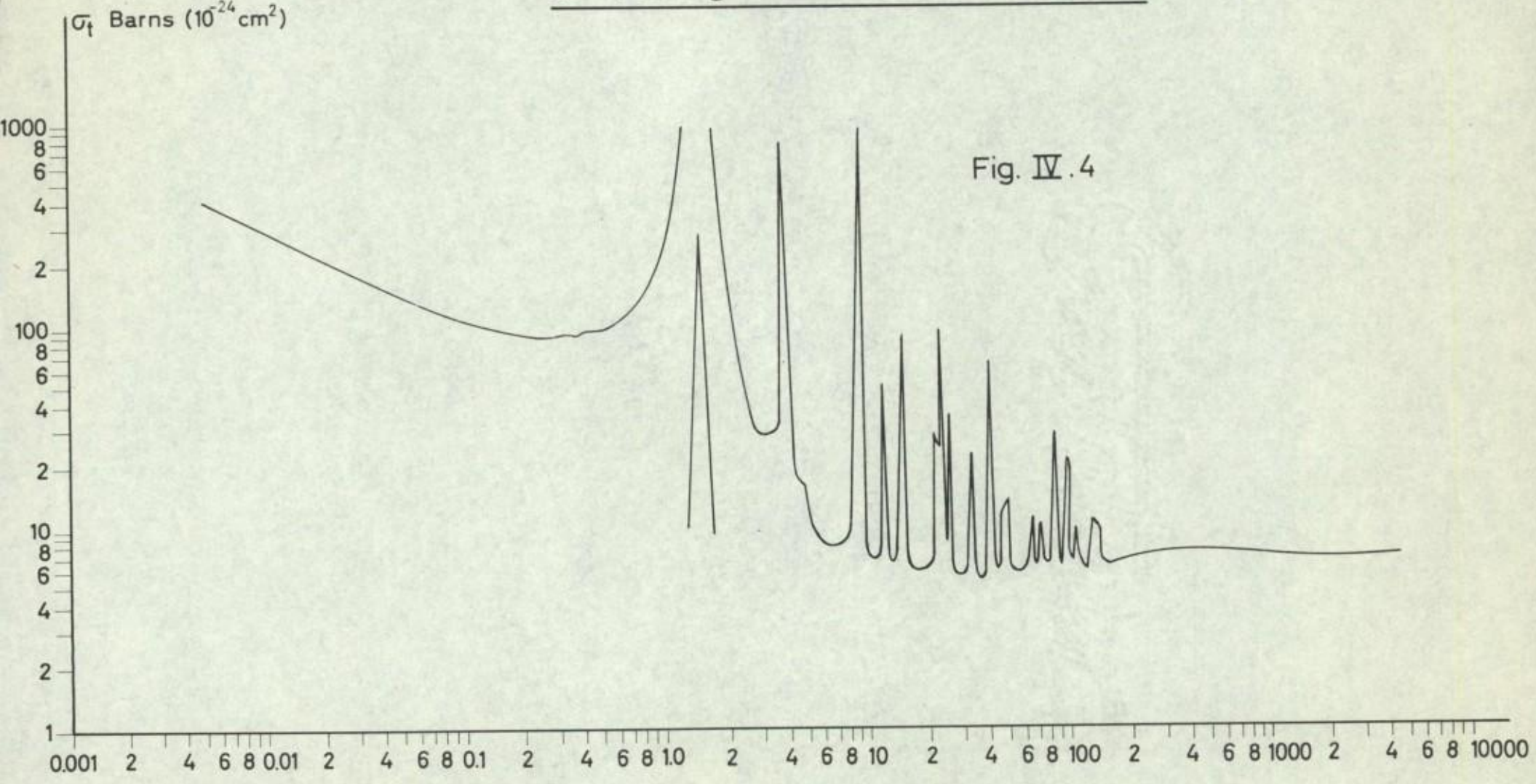


Fig. IV.4

Reproduit à partir de "Neutron Cross Section„ de D.J. Hughes et J.A. Harvey

Les facteurs qui déterminent la radioactivité induite par des neutrons lents sont :

- la quantité de l'élément présent
- la composition isotopique de l'élément
- la section efficace du noyau considéré
- le flux de neutrons
- la demi-vie du nouveau noyau
- la durée de l'irradiation

Soit un échantillon de Wgr, d'un élément dont le poids atomique vaut M. Soient f le flux de neutrons (exprimé en nombre de neutrons par seconde et cm^2), θ l'abondance isotopique du noyau, σ_c la section efficace d'activation (exprimée en cm^2), T la période du radionuclide, N_* le nombre de radionuclides formés après t sec. et N le nombre d'atomes de l'isotope considéré présent dans l'échantillon. Il vient :

$$N = 6{,}02\ 10^{23}\ W\ \theta / M \qquad (2)$$

La vitesse de formation du radionuclide dN_*/dt est donnée par la relation :

$$dN_*/dt = f.\ \sigma_t\ .N - \lambda.N_* \qquad (3)$$

Le premier terme du second membre représente la vitesse de création du radionuclide, le second sa vitesse de disparition.

Si N_* est très petit par rapport à N on peut considérer que ce dernier reste constant durant toute l'opération (cette hypothèse n'est plus valable si la section efficace d'activation σ_c est très grande car N_* n'est alors plus négligeable devant N et il faut faire une correction).

La solution de l'équation (3), différentielle du second ordre non homogène, donne :

$$\lambda N_* = f.\ \sigma_c\ .N - f.\ \sigma_c\ N.e^{-\lambda t} \qquad (4)$$

$$= f.\ \sigma_c\ .N.\ (1 - e^{-0{,}693\ t/T}) \qquad (5)$$

En combinant (2) et (5)

$$\lambda N_* = f.\ \sigma_c\ .6{,}0210^{23}\ \theta\ .(W/M).(1 - e^{-0{,}693\ t/T}) \qquad (6)$$

λN_* représente l'activité (nombre de désintégrations par sec.) provoquée par un nombre de radionuclides N_* produits après un temps d'irradiation t.

Le facteur entre parenthèses de l'équation (6), appelé facteur de saturation s, varie de 0 (t = 0) à 1 (t = ∞). Pratiquement une irradiation d'une durée de temps t égale à 7 périodes T du radionuclide formé suffit pour que s soit très voisin de 1. On atteint alors ce que l'on appelle la saturation d'activité A_∞ .

$$A_\infty = 6{,}0210^{23} \cdot f. \sigma_c \cdot \Phi \cdot (W/M) \qquad (7)$$

5°) Procédé

Les équations (6) et (7) montrent que la radioactivité induite, par gramme de matière, est directement proportionnelle au flux de neutrons, d'où l'intérêt d'activer dans un réacteur qui peut produire des flux de 10^{12} neutrons/cm^2 et sec. (les accélérateurs, sources de neutrons, etc.. produisent 10^6 à 10^8 neutrons/cm^2 et sec.).

Les équations (6) et (7) nous permettent de déterminer la quantité présente d'un élément après avoir mesuré l'activité induite. Il faut pour cela connaître le plus parfaitement possible les constantes nucléaires : le flux de neutrons, le temps d'irradiation, la période radioactive, la section efficace d'activation et le poids atomique de l'élément. Or, outre le fait que les flux de neutrons sont sujets à des fluctuations, les sections efficaces et les périodes ne sont pas toujours connues avec beaucoup de précision ; ce qui constitue de sérieuses causes d'erreurs dans cette méthode d'analyse. Elles disparaissent dans la méthode comparative. En effet, si une quantité connue de l'élément (standard) est irradiée en même temps et dans les mêmes conditions que l'échantillon, les activités induites sont reliées aux concentrations par la formule :

$$\frac{\text{activité standard}}{\text{activité éch.}} = \frac{\text{quantité élément ds standard}}{\text{quantité élément ds éch.}}$$

Tout se ramène donc à une mesure précise d'activité.

Si l'élément à doser se trouve dans un mélange au sein duquel ont été produits d'autres radionuclides, et si les activités de ces autres radionuclides empêchent la mesure correcte de celle qui nous intéresse (soit en la masquant, soit en s'y additionnant) il faut avoir recours à une séparation chimique. A cet effet on ajoute, au mélange de radionuclides, une quantité connue de l'élément inactif (supérieure à celle qui s'y trouve d'au moins un facteur 100 ou 1000). Après avoir effectué la séparation chimique propre à l'élément analysé, on mesure le rendement de celle-ci par une des méthodes chimiques courantes. La pureté nucléaire du composé isolé par ce moyen est testée par la mesure de la période du radionuclide et le spectre énergétique de son rayonnement.

L'analyse par radio-activation est évidemment limitée aux radionuclides dont les périodes ne sont pas trop longues, ceci afin d'éviter des temps d'irradiation exagérément longs. Bien entendu, si le flux de neutrons et la section efficace d'activation sont suffisamment élevés, l'activité produite par des irradiations relativement courtes peut être suffisante.

Flux et section efficace sont en fait les principaux facteurs dont dépend la sensibilité de la méthode.

IV.2.2. Techniques générales

1°) Précautions

Les contaminations "post irradiation" n'ont aucune importance, sauf si elles compromettent la mesure du rendement de la séparation chimique. Par contre, toute contamination AVANT l'irradiation infirme irrémédiablement la valeur du résultat obtenu. La préparation des échantillons doit donc être abordée avec un maximum de précautions.

Ces échantillons doivent être irradiés, soit dans des ampoules en quartz, soit dans du polyéthylène. Ce dernier peut être utilisé à la condition que l'irradiation ne dépasse pas 4 ou 5 jours, avec un flux de 10^{12} neutrons/sec. et cm^2. Pour de plus grandes périodes d'activation, il faut faire appel au quartz car le polyéthylène commence à se désintégrer. Le quartz possède en outre l'avantage de ne pas avoir d'activité gamma induite.

Les conditions de température existant dans un réacteur et la chaleur

dégagée par l'irradiation peuvent provoquer un dégagement gazeux, de pression telle que l'ouverture de l'ampoule présente un certain danger (principalement lors de l'activation des liquides).

2°) Irradiation des échantillons et des standards

Les ampoules en polyéthylène (1) ou en quartz (2) sont placées dans des tubes en aluminium (3) et irradiées dans une position dépendant du flux thermique requis. Il est important que l'échantillon et le standard soient irradiés dans les mêmes conditions afin que toute variation externe du flux les affecte d'une façon équivalente.

Tout danger n'est cependant pas écarté à cause des variations internes du flux qui se produisent si l'échantillon ou l'étalon contiennent des quantités appréciables d'un élément à grande section efficace d'absorption. Le flux de neutrons au centre peut être de ce fait très différent de ce qu'il est à la surface. Dès lors, les conditions moyennes auxquelles l'échantillon et l'étalon sont exposés risquent de ne pas être identiques. Par exemple, lorsqu'on irradie un échantillon contenant du chlore, l'isotope Cl^{35} (σ = 75 %, σ_c = 44 barns) est un absorbant important, ce qui nécessite une étude préalable de la variation d'activité induite en fonction de la teneur en chlore. De plus, cette absorption de neutrons thermiques enrichit le flux en neutrons rapides et provoque de ce fait une diminution de la section efficace du noyau.

On a pu mettre l'atténuation du flux de neutrons en équation. Cette équation est valable pour une sphère aux dimensions petites par rapport au libre parcours moyen des neutrons au sein du milieu absorbant. Si f représente la fraction atténuée de flux, N le nombre d'atomes par unité de volume de l'échantillon, σ la section efficace du milieu absorbant pour l'énergie des neutrons d'un flux mono-énergétique et r le rayon de l'échantillon en cm. On a :

$$f = 4/3 \cdot N \cdot \sigma \cdot r$$

Cependant des difficultés proviennent de la non connaissance de la distri-

(1) (2) (3) : Ces trois substances ne causent aucune atténuation sensible du flux de neutrons.

bution d'énergie et de la valeur exacte de σ, ainsi que de la possibilité d'avoir des pics de résonnance.

Le remède consiste plutôt à diluer l'échantillon et le standard avec une substance à section efficace d'absorption relativement faible.

3°) Mesure de l'activité

Après irradiation, on peut recourir à deux méthodes de mesure de l'activité.

La première consiste à détecter le rayonnement gamma du radionuclide. Le fait que ce rayonnement possède une énergie bien déterminée permet une certaine discrimination entre les raies d'énergie différente.

La seconde méthode consiste à mesurer le rayonnement bêta. Ici, la situation est toute différente car la particularité de ce rayonnement est de présenter un spectre d'énergie continu, avec comme seule caractéristique, une énergie maximum définie. Tous les rayons bêta d'énergie maximum inférieure sont de ce fait masqués par le premier spectre.

a) Spectrométrie gamma

La figureIV.5 représente la coupe, selon un plan vertical, d'un détecteur du rayonnement gamma: un photon gamma pénètre dans un cristal d'iodure de sodium et libère un électron, ce dernier provoque à son tour une averse de photons (lumière visible) qui sont détectés par le tube photomultiplicateur. On recueille l'impulsion de courant ainsi produite sous la forme d'une impulsion de tension aux bornes de la résistance de charge de ce phototube. L'amplitude de cette impulsion est directement proportionnelle à l'énergie perdue dans le cristal par le rayon gamma incident.

Il y a plusieurs façons d'interpréter ces impulsions de tension. Une des plus usitées consiste à les faire passer dans un amplificateur à fenêtre et à seuil réglable de 0 à 100 V. et, à compter le nombre d'entre elles, supérieures à une tension de seuil choisie et inférieure à la somme des tensions seuil et fenêtre.

La figure IV.6 représente le graphique de la variation du nombre d'impulsions en fonction de la tension du seuil, c'est-à-dire l'activité, en fonction de l'énergie, d'une source de Cesium-137.

Coupe d'un détecteur de rayonnement γ

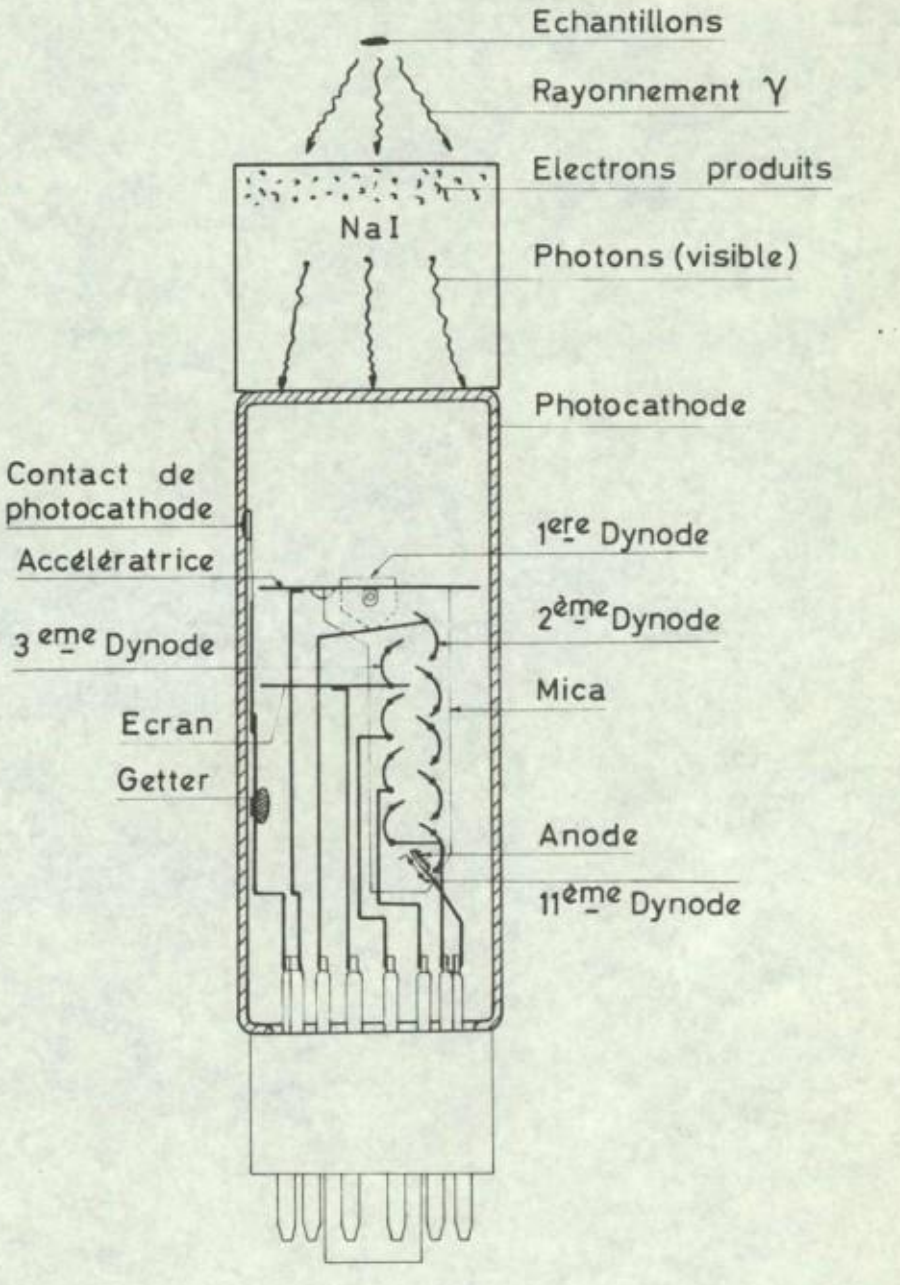


Fig. IV.5

D'après revue "M.B.L.E." nº de publication 1035/65 page 14

Spectre d'énergie du rayonnement γ d'une source de Césium^{137}

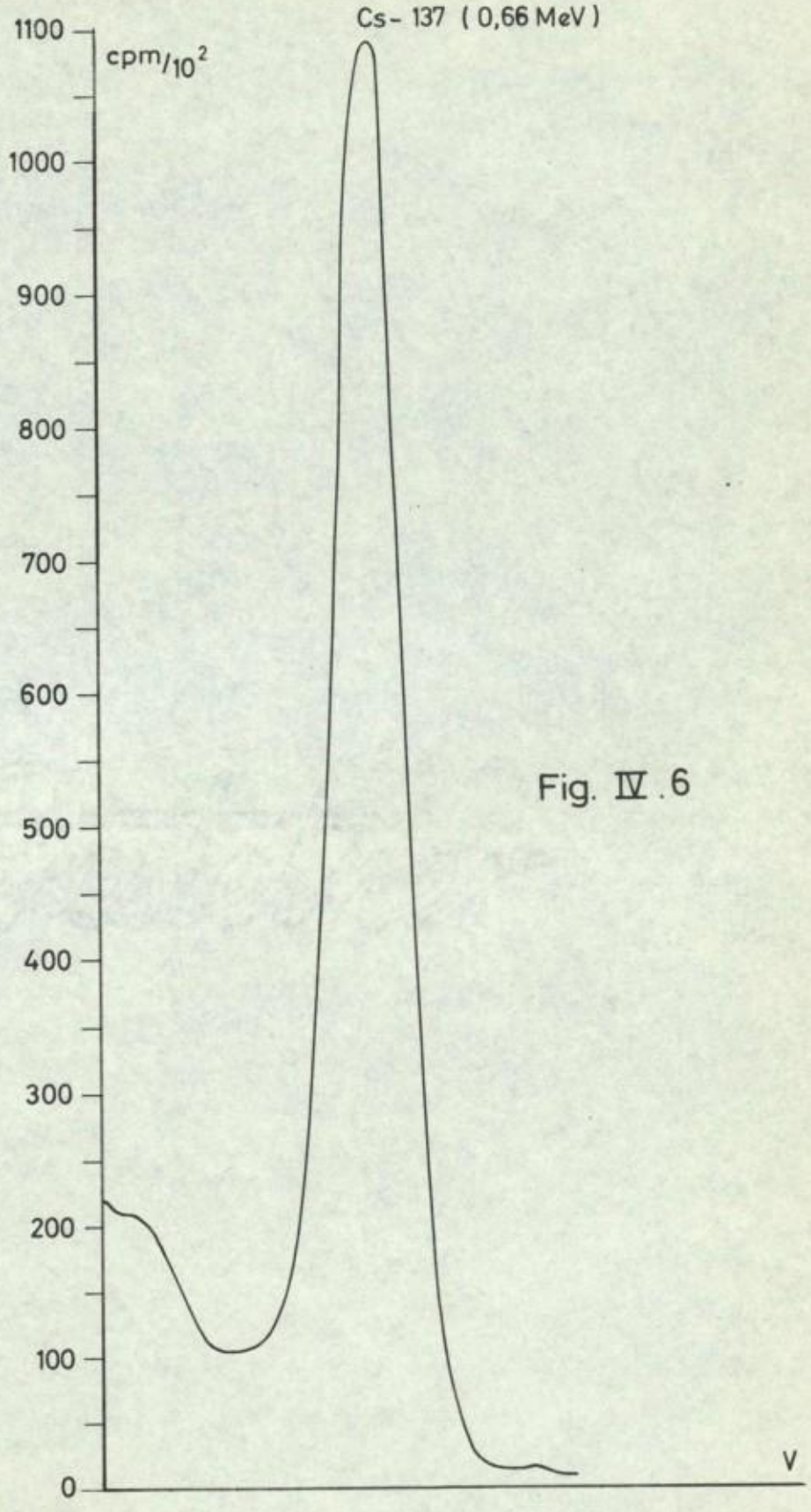


Fig. IV.6

L'aire en dessous du pic (pic photoélectrique), caractéristique du nombre de photons gamma qui ont réagi avec le cristal, constitue une mesure de l'activité de la source. L'aspect plus ou moins gaussien du pic permet de calculer sa surface par la relation :

$$S = 1{,}07.\rho.h.$$

dans laquelle ρ représente la largeur du pic mesuré à la moitié de sa hauteur h et 1,07 un facteur de normalisation.

La courbe continue précédant le pic photoélectrique est due aux effets Compton, c'est-à-dire au fait que les photons gamma ne perdent qu'une partie de leur énergie dans le cristal.

Il semble tout indiqué, pour réduire cet effet, d'augmenter les dimensions du cristal afin que les photons puissent perdre toute leur énergie dans plusieurs chocs successifs. Cependant, l'expérience a montré que ρ varie avec la racine carrée de l'énergie du photon gamma incident :

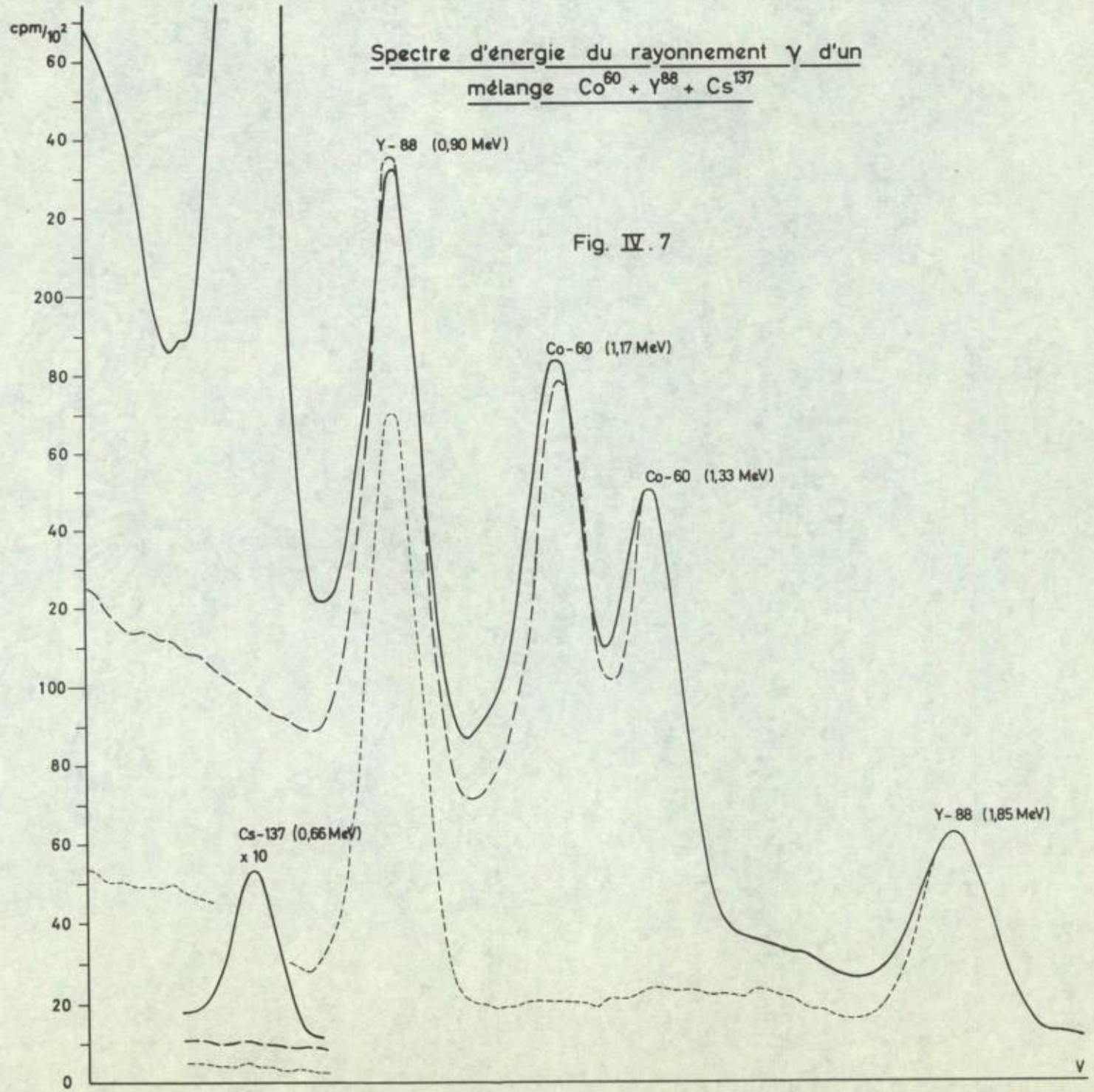
$$\rho = k\, E^{\frac{1}{2}}$$

k étant un facteur qui varie inversement avec la racine carrée du nombre d'électrons collectés sur la première dynode du photomultiplicateur. De ce fait, une augmentation des dimensions du cristal, provoquant indirectement celle de ce nombre d'électrons, diminue la valeur de k , c'est-à-dire ρ, donc la résolution du système.

Lorsqu'il y a plusieurs émetteurs gamma au sein d'un même échantillon (Fig.IV.7) il faut au préalable établir pour chacun d'eux un spectre d'énergie normalisé, à savoir : connaître pour chaque énergie la contribution de l'effet Compton en pour cent de la hauteur du pic photoélectrique. Dès lors, dans la courbe du mélange, on peut retrancher à chaque énergie l'effet Compton dû aux pics plus énergétiques. Cette méthode est néanmoins limitée à des mélanges de 3 ou 4 émetteurs.

b) Mesure du rayonnement bêta

Les compteurs de particules bêta sont constitués par deux électrodes, isolées l'une de l'autre par une substance gazeuse, entre lesquelles règne un champ électrique E .



Spectre d'énergie du rayonnement γ d'un mélange $Co^{60} + Y^{88} + Cs^{137}$

Fig. IV. 7

Souvent l'une de ces électrodes est un cylindre, la seconde un fil conducteur tendu dans l'axe de la première.

L'arrivée d'une particule bêta dans l'enceinte du compteur provoque l'ionisation d'un certain nombre de molécules gazeuses. La différence de potentiel règnant entre les deux électrodes doit être telle qu'elle fournit aux électrons libérés une énergie suffisante pour provoquer à leur tour l'ionisation du gaz, les nouveaux électrons disposant du même pouvoir et ainsi de suite (ionisation secondaire). Il y aura donc création d'un phénomène d'avalanche d'électrons qui sera transformé en une impulsion mesurable. Le nombre total d'ions formés est proportionnel, pour une tension donnée, au nombre initialement produit par la particule incidente. Ce genre de compteur est appelé "compteur proportionnel".

Si la différence de potentiel entre les deux électrodes augmente, la proportionalité disparaît peu à peu, et pour une certaine valeur de cette différence de potentiel, toutes les impulsions auront la même amplitude. Elles la garderont pour un domaine de tension appelé plateau du compteur. C'est le principe du compteur Geiger-Muller.

Au delà du plateau se produisent les impulsions doubles et la décharge continue.

La vérification du plateau, c'est-à-dire le tracé de la courbe représentant la variation du nombre de coups par unité de temps en fonction de la tension, lorsqu'une source radioactive est placée près du compteur, permet celle de l'efficacité de ce compteur et du bon fonctionnement de l'électronique qui l'accompagne.

Il a été dit plus haut que chaque particule bêta incidente produit une avalanche d'électrons secondaires. Il est donc très important que chaque décharge soit aussi courte que possible pour être bien différenciée de celle qui la suit. C'est uniquement dans ce cas que le tube sera valable pour des comptages de sources très intenses. A cet effet, les tubes sont remplis d'un gaz "auto-coupeur" (généralement un halogène) à une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique.

Le comptage à vide, ou bruit de fond, d'un compteur est dû en partie aux rayons cosmiques qui bombardent continuellement la surface terrestre, et en partie à la radioactivité de cette dernière. Une proportion considérable de ces radiations peut être absorbée par une épaisseur de matériaux denses, et de ce fait, le bruit de fond du compteur peut être réduit en plaçant ce dernier dans une enceinte de plomb.

Cependant, le besoin de précision de certaines mesures exige un bruit de fond négligeable. Le procédé consiste alors à entourer le compteur et l'échantillon d'un anneau de compteurs placés en anticoïncidence avec celui du centre, les impulsions reçues simultanément par le compteur et la couronne (essentiellement bruit de fond) ne sont pas transmises à l'appareil de mesure. Sont enregistrées celles qui proviennent du compteur central (essentiellement l'échantillon).

Schéma de principe de l'anticoïncidence (fig.IV.8)

M.M. représente un multivibrateur monostable qui transforme l'impulsion en une onde rectangulaire de durée bien déterminée.

Les impulsions du compteur, après leur passage dans deux multivibrateurs monostables dont un est suivi d'un circuit de différentiation(*), arrivent à l'étage d'anticoïncidence sous la forme d'une onde rectangulaire négative, de durée 3 micro-secondes.

Les impulsions de la couronne passent également au travers d'un multivibrateur monostable et arrivent à l'étage d'anticoïncidence sous la forme d'une onde rectangulaire, positive, de durée 250 micro-secondes.

Etage anticoïncidence (fig.IV.9)

Un réglage de R_2 dans la chaîne potentiométrique rend le tube T_1 conducteur. La chute de tension aux bornes de R_4 ainsi produite, polarise le tube T_2 au-delà de la tension de blocage.

(*) Le circuit différentiateur est installé afin de retarder l'impulsion provenant du compteur (en utilisant le front arrière du premier monostable) par rapport à une impulsion provenant de la couronne produite au même instant, ceci afin que l'implusion compteur tombe dans le temps de recouvrement du monostable de la couronne.

Schéma de principe de l'anti-coïncidence

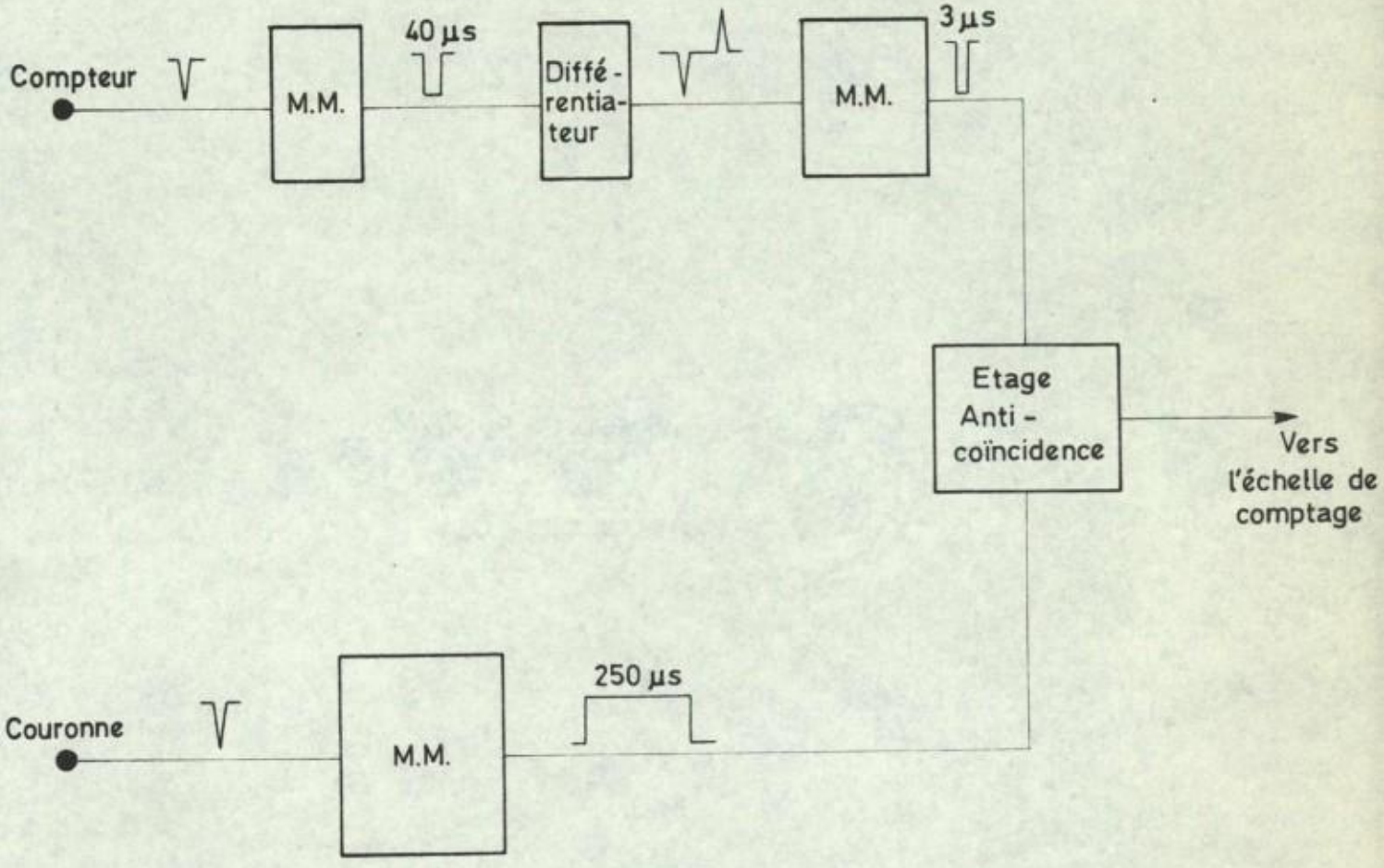


Fig. IV. 8

Etage Anti-coïncidence

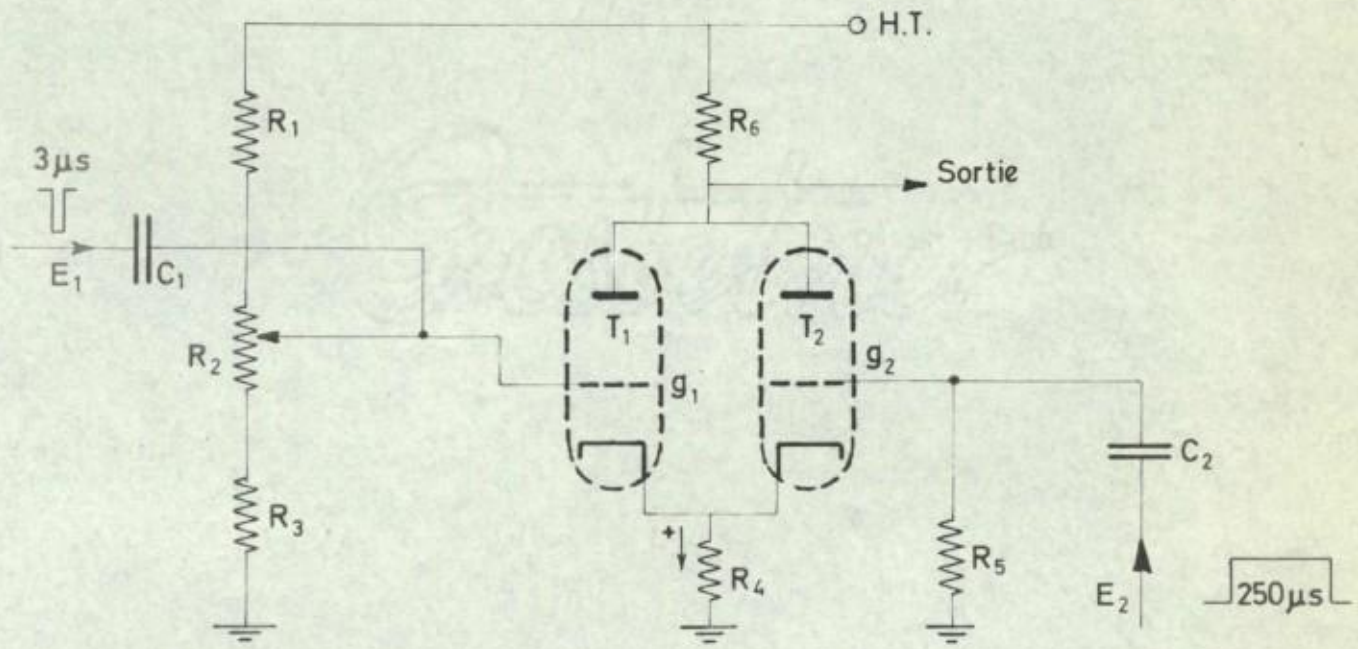


Fig. IV.9

Une impulsion négative E_I (provenant du compteur) appliquée, au travers du condensateur C_I, à la grille g_I (tube T_I) bloque immédiatement le tube T_I. De ce fait, le potentiel d'anode de T_I (et celui de T_2 qui est commun) devient plus positif et tend vers la valeur de H.T., créant ainsi un signal positif à la sortie de l'étage anticoïncidence.

Si, en plus du signal négatif provenant du compteur, un signal positif provenant de la couronne est appliqué à la grille g_2 (Tube T_2) et si ce signal positif a une durée plus longue (250 µs) que l'autre négatif (3 µs) le tube T_2 devient conducteur pendant toute la durée de l'impulsion. Ceci empêche la remontée du potentiel des deux anodes vers celui de H.T. , donc aucun signal positif n'est décelé à la sortie de l'étage d'anticoïncidence et de ce fait aucune impulsion n'est transmise et enregistrée.

4°) Préparation de l'échantillon pour la mesure d'activité

Il y a deux façons de procéder.

On peut mesurer directement l'activité gamma ou bêta de l'échantillon dès la sortie du réacteur. Cependant,plusieurs émetteurs gamma ou bêta produits durant l'irradiation peuvent être présents dans l'échantillon et leurs raies interférer avec celles du radionuclide étudié. Toutefois, si les principaux éléments composant l'échantillon possèdent des radioisotopes à période courte (par exemple Al, Si, Ca, Mg...) on peut les laisser se désintégrer de manière à pouvoir examiner les traces des radionuclides à longues périodes.

Si au contraire on dose un radionuclide à petite période, on soumet l'échantillon à une irradiation très courte et, de ce fait, les radioisotopes à longue période ne seront presque pas produits.

Cependant, les cas qui permettent l'application de la mesure directe sont exceptionnels. Bien souvent il faut avoir recours aux traitements chimiques et comme les quantités d'oligo-éléments sont dans la plupart des cas très faibles, il faut ajouter un poids connu de l'élément inactif comme entraîneur.

On ajoute en général des quantités de 10 à 100 mg. de façon à se trouver dans le domaine de la micro-analyse, ce qui permet une séparation chimique rapide et aussi complète que possible (précipitation, extraction par solvant, échangeur d'ions, distillation..). Il n'est pas nécessaire que le procédé

de séparation soit quantitatif, puisque la présence de l'entraîneur permet de déterminer son rendement.

Il faut éviter d'ajouter trop d'élément inactif. car une trop forte épaisseur du précipité, par exemple, de la fraction séparée et comptée peut provoquer l'absorption de particules bêta de faibles énergies, et de ce fait une diminution de la sensibilité.

Lorsqu'on ajoute un élément inactif (sous forme liquide) à l'échantillon, il faut veiller à avoir parfaitement dissout ce dernier (avant ou après irradiation) car l'échange chimique et l'homogénéisation entre la trace et l'entraîneur exigent qu'ils soient tous deux dans un même état chimique.

Enfin, le standard doit être traité absolument de la même façon et il y a intérêt à ce qu'il ressemble le plus possible à l'échantillon que l'on analyse.

Une fois les séparations effectuées (celle de l'échantillon et celle du standard) on compte alternativement les deux fractions à des moments différents puis on extrapole à un temps donné (en général le temps zéro, c'est-à-dire la fin de l'irradiation). Il ne faut pas omettre les corrections imposées par le bruit de fond.

Pour vérifier la présence du nuclide que l'on mesure (ou que l'on croit mesurer) on vérifie un ou deux de ses paramètres :

- période de désintégration
- énergie de son rayonnement gamma
- énergie de son rayonnement bêta

5°) Interférences

L'analyse par activation est basée sur le fait qu'un nuclide à N neutrons en capture un pour former un nuclide à N + 1 neutrons (réaction n, γ). Si le nuclide N + 1 peut être formé par d'autres réactions, il y aura erreur par excès.

Par exemple :

- N + 1 peut être un produit de fission de l'uranium ou d'un autre matériel fissil. Des traces de ces derniers introduiront des traces de N + 1.
- Dans tous les réacteurs, il y a des neutrons rapides qui produisent des réactions du type (n,p), (n,α). De ce fait, la détermination de traces

d'un élément qui se trouve mélangé à une certaine quantité d'autres ayant des nombres atomiques supérieurs de 1 ou 2 unités (figIV.10) est sujette à caution. Ces erreurs sont heureusement souvent négligeables, mais du fait que le rapport neutrons lents:neutrons rapides varie d'un réacteur à l'autre, et d'une position à l'autre au sein d'un même réacteur, certaines études préalables sont nécessaires.

Un exemple de la production du même radionuclide par deux procédés différents : le sodium Na^{24} produit de la réaction Na^{23} (n,γ) Na^{24} est aussi celui de l'activation par neutron rapide de Al^{27} (n, α) Na^{24}. Pour éviter ces réactions propres aux neutrons rapides, on peut se placer dans un endroit du réacteur où ceux-ci sont les moins abondants, mais on crée également une forte diminution en neutrons thermiques, d'où une sensibilité plus faible.

- Enfin les traces d'un nuclide peuvent parfois être produites par des captures neutroniques successives.

IV.3. La dilution isotopique

IV.3.1. Principes de la méthode

Le principe de la dilution isotopique est d'ajouter à l'échantillon une quantité connue de l'élément que l'on veut y doser. Cette quantité d'élément, appelée traceur isotopique (spike) est caractérisée par une composition isotopique altérée due à l'enrichissement en un isotope bien défini. Cette composition anormale doit avoir été parfaitement déterminée. Le nouveau rapport isotopique, résultant du mélange, est mesuré au spectromètre de masse. Il permet de calculer la concentration de l'élément dans l'échantillon.

En effet, considérons un mélange composé d'une part d'un élément naturel, et d'autre part d'un traceur isotopique possédant deux isotopes a et b, de masse M_a et M_b. Dans l'échantillon, l'élément naturel de concentration inconnue x possède une abondance isotopique relative connue, dont le rapport A_{ab} est donné par la relation :

Interférences

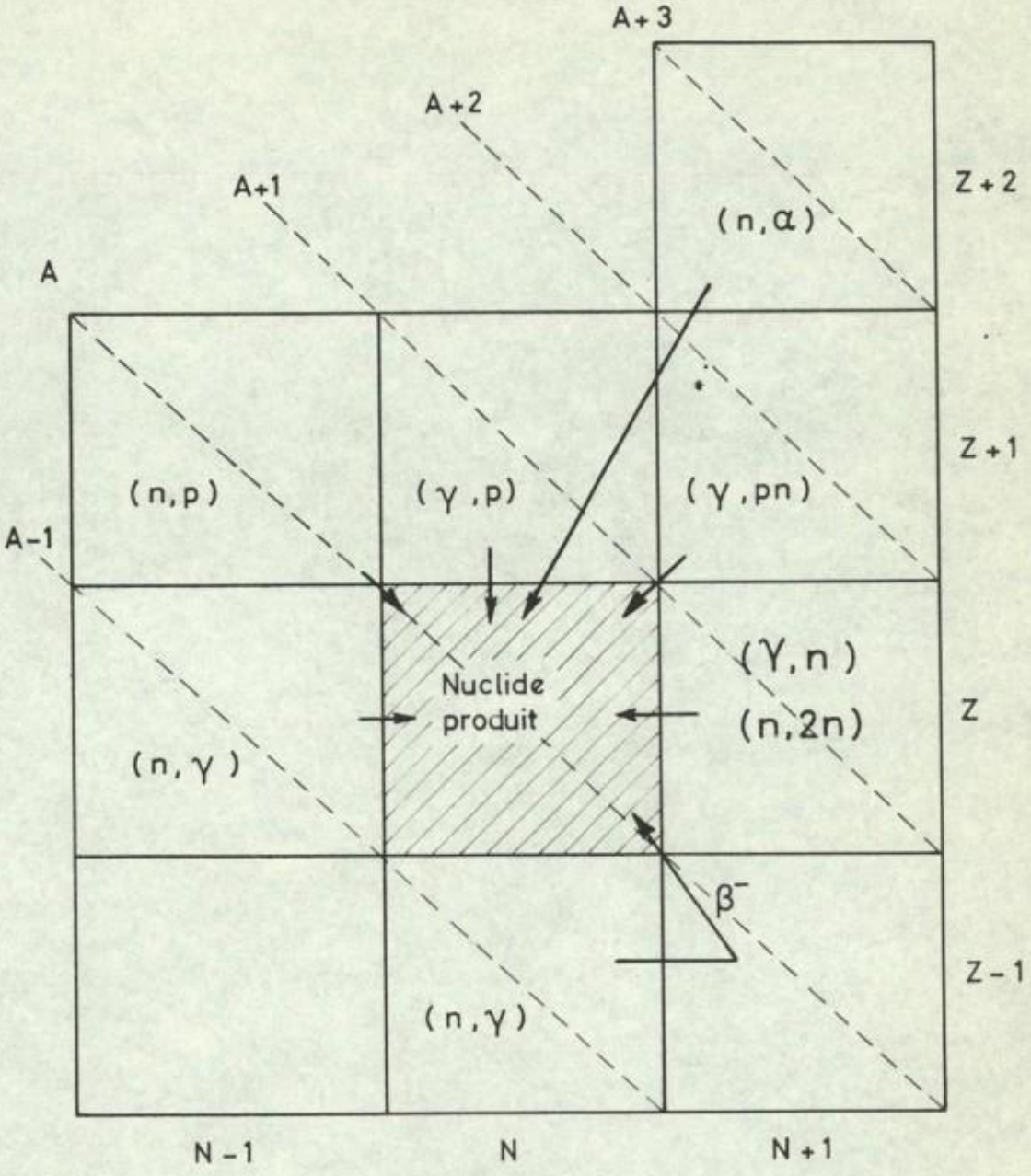


Fig. IV . 10

$$A_{ab} = \frac{n_{1b}}{n_{1a}} \qquad (1)$$

dans laquelle n_{1a} représente le nombre d'atomes de masse M_a de l'élément naturel et n_{1b} le nombre d'atomes de masse M_b du même élément.

Si nous ajoutons à cet échantillon une quantité du traceur, de concentration connue y , ayant pour rapport isotopique

$$B_{ab} = \frac{n_{2b}}{n_{2a}} \qquad (2)$$

où n_{2a} et n_{2b} représentent respectivement les nombres d'atomes de masse M_a et M_b du traceur, nous aurons dans le mélange un troisième rapport isotopique

$$C_{ab} = \frac{n_{1b} + n_{2b}}{n_{1a} + n_{2a}} \qquad (3)$$

Ce sont les valeurs A_{ab}, B_{ab}, C_{ab} qui sont mesurées au spectromètre de masse. Elles sont liées aux concentrations x et y par les relations :

$$x = \frac{n_{1a}}{N} M_a + \frac{n_{1b}}{N} M_b \qquad (4)$$

$$y = \frac{n_{2a}}{N} M_a + \frac{n_{2b}}{N} M_b \qquad (5)$$

N représentant le nombre d'Avogadro.

En éliminant n_{1b}, n_{1a} , n_{2b}, n_{2a}, on obtient finalement :

$$\frac{x}{y} = \frac{B_{ab} - C_{ab}}{C_{ab} - A_{ab}} \cdot \frac{M_a + A_{ab} \cdot M_b}{M_a + B_{ab} \cdot M_b} \qquad (6)$$

où seul x , la concentration de l'élément dans l'échantillon, est inconnue.

Parmi toutes les méthodes qui peuvent être utilisées pour la mesure des rapports isotopiques, la spectrométrie de masse s'est avérée la plus indiquée. C'est par son intermédiaire que se font presque toutes les analyses

basées sur la dilution isotopique. Le schéma d'une telle analyse peut être résumé par ces quelques points :

1) dissolution de l'échantillon dans un solvent approprié
2) addition d'une quantité connue d'un traceur isotopique
3) mélange intime du traceur et de l'élément normal à doser
4) préparation de l'élément à la mesure par spectrométrie de masse
5) mesure du rapport isotopique
6) calcul de la concentration x ; dans le cas général d'un élément à n isotopes, l'équation (6) prend la forme :

$$\frac{x}{y} = \frac{B_{ab} - C_{ab}}{C_{ab} - A_{ab}} \cdot \frac{\sum_{b=1}^{n} A_{ab} M_b}{\sum_{b=1}^{n} B_{ab} M_b} \qquad (7)$$

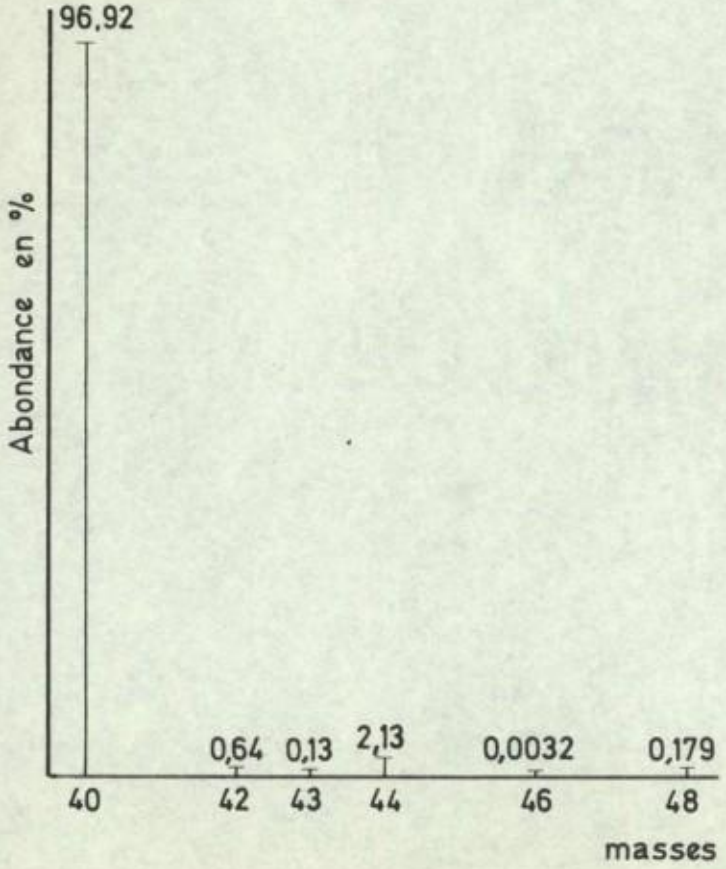
IV.3.2. Techniques générales

1°) Processus chimique

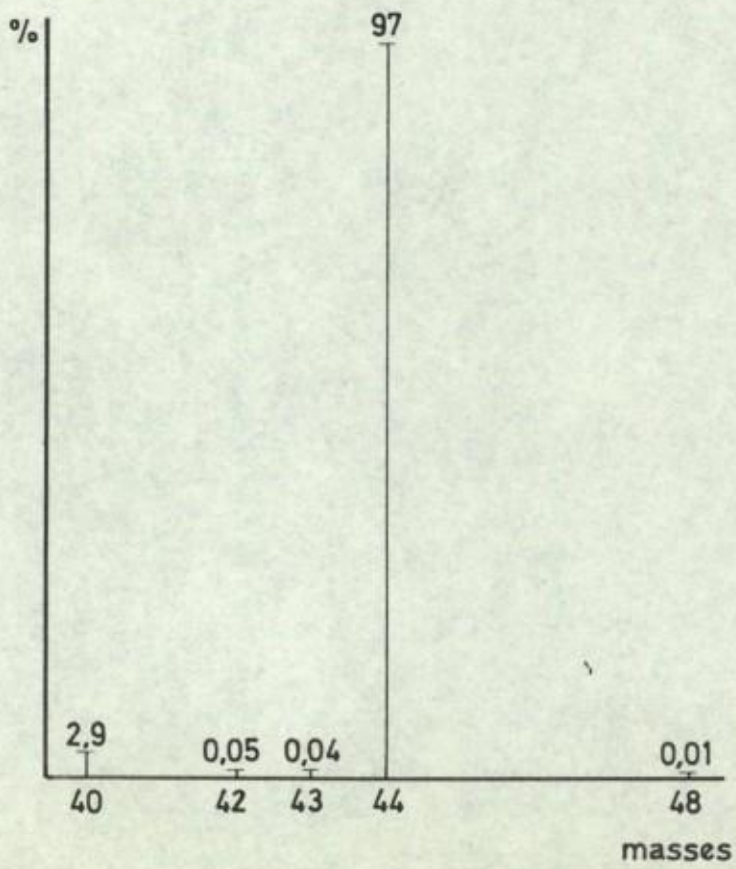
Après avoir dissout une quantité connue de l'échantillon au sein duquel on veut déterminer l'abondance d'un élément, on ajoute à cette solution une fraction déterminée de la solution du traceur isotopique de cet élément. Cette quantité, que nous avons appelée y dans le paragraphe précédent, doit être déterminée le plus parfaitement possible car elle intervient dans l'équation (7), équation qui nous permet de calculer l'abondance recherchée. L'addition du traceur est suivie d'une soigneuse homogénéisation qui assure l'équilibre isotopique entre l'élément de l'échantillon et celui, identique, de ce traceur. Les différents rapports isotopiques (Fig. IV.11) (échantillon, traceur, mélange) sont mesurés au spectromètre de masse ; la concentration x de l'élément dans l'échantillon peut dès lors être déterminée.

L'avantage de la méthode par dilution isotopique réside surtout dans le fait qu'il est inutile de purifier le mélange dans la mesure ou celui-ci ne contient pas d'isobares de l'élément étudié. Il faut noter également que son rapport isotopique est indépendant du volume de la solution analysée et qu'il est donc inutile de recueillir la totalité de ce mélange.

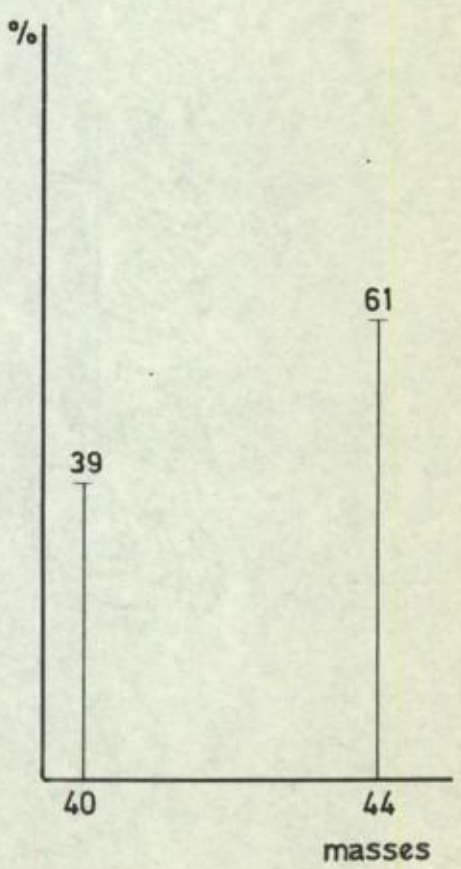
Fig. IV. 11



Spectre du calcium naturel



Spectre du traceur de calcium



Spectre d un mélange

Ca naturel 0,96 γ
traceur 1,68 γ

2°) Préparation du traceur isotopique

Le choix du traceur constitue un point particulièrement délicat de la dilution isotopique. On utilise de préférence un traceur enrichi en son isotope le moins abondant dans la nature afin d'obtenir un rapport isotopique aussi différent que possible du rapport naturel. Cependant, il faut éviter que l'isotope enrichi soit isobare d'un autre élément dont l'éventuelle présence pourrait fausser la mesure du rapport isotopique. C'est le cas, notamment, du strontium dont l'isotope 87 est isobare du rubidium 87. On évitera donc l'utilisation d'un traceur enrichi en cet isotope.

D'une façon générale, le traceur est préparé sous forme d'une solution concentrée dont on prélève, pour chaque mesure, un volume bien défini. La concentration de cette solution peut être mesurée par une des méthodes courantes, chimiques ou physiques. Afin d'éviter une trop grande consommation du traceur, dont le prix est souvent très élevé (5.000 à 8.000 frs pour 10 mg.), il est parfois avantageux de recourir à l'analyse par dilution isotopique à rebours. Dans cette analyse, le traceur est constitué par une solution étalon de l'élément à doser, sous sa forme naturelle. Cette méthode a aussi l'avantage de ne pas exiger que l'isotope enrichi soit chimiquement pur et de compenser les erreurs systématiques inhérentes aux appareils.

La dilution isotopique est également valable pour l'analyse des gaz. Le traceur est alors fourni dans des ampoules scellées. On en ajoute de petites quantités à des volumes connus de l'échantillon et on mesure les rapports isotopiques des mélanges qui en résultent.

La majorité des isotopes enrichis que nous utilisons sont préparés par séparation électromagnétique, capture neutronique ou réaction d'échanges isotopiques. Ils proviennent surtout des Centres Nucléaires de Harwell (Grande-Bretagne) et Oak-Ridge (Etats-Unis).

3°) Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une méthode physique qui permet de déterminer la masse d'une particule par la mesure du rapport m/q de la masse de cette particule et de sa charge électrique. L'élément à doser est ionisé dans la source du spectromètre, soit par bombardement électronique,

soit thermiquement. Les particules chargées ainsi formées, focalisées et centrées sur la fente d'entrée du spectromètre par une optique électronique appropriée, sont accélérées sous une différence de potentiel constante et déviées dans un champ magnétique s'exerçant perpendiculairement à la direction des ions. Ceux-ci décrivent donc une trajectoire circulaire dont le rayon de courbure R est donné par la relation :

$$R = \left(\frac{2.m.V.}{q.B^2} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad (8)$$

dans laquelle m représente la masse de l'ion, q sa charge, V la différence de potentiel et B le champ magnétique. On voit tout de suite que, à potentiel et champ magnétique constants, le courant d'ions incident se divise, lors du passage dans le prisme magnétique, en faisceaux de rapports m/q déterminés. Une variation du champ magnétique permet d'amener successivement les différents faisceaux devant un collecteur fixe. Le courant recueilli sur le collecteur est, après amplification, enregistré sous la forme de pics dont la hauteur est proportionnelle à l'intensité du faisceau d'ions correspondants (figure IV.12).

4°) Domaines d'application

L'analyse par dilution isotopique ne peut être appliquée aux éléments monoisotopiques tels que le sodium, l'aluminium, le manganèse, le cobalt, l'arsenic,... Cependant, certains de ces éléments possèdant des isotopes artificiels radioactifs à longues périodes, peuvent subir le processus de la dilution isotopique. Le traceur est alors constitué par l'isotope actif et son rapport isotopique est infini. Néanmoins, la forte radioactivité de certains présente beaucoup d'inconvénients.

L'analyse par dilution isotopique permet également, lorsque les conditions expérimentales ne sont pas contradictoires, le dosage simultané de plusieurs éléments situés dans des domaines de masses différentes.

Dépouillement d un spectre de calcium

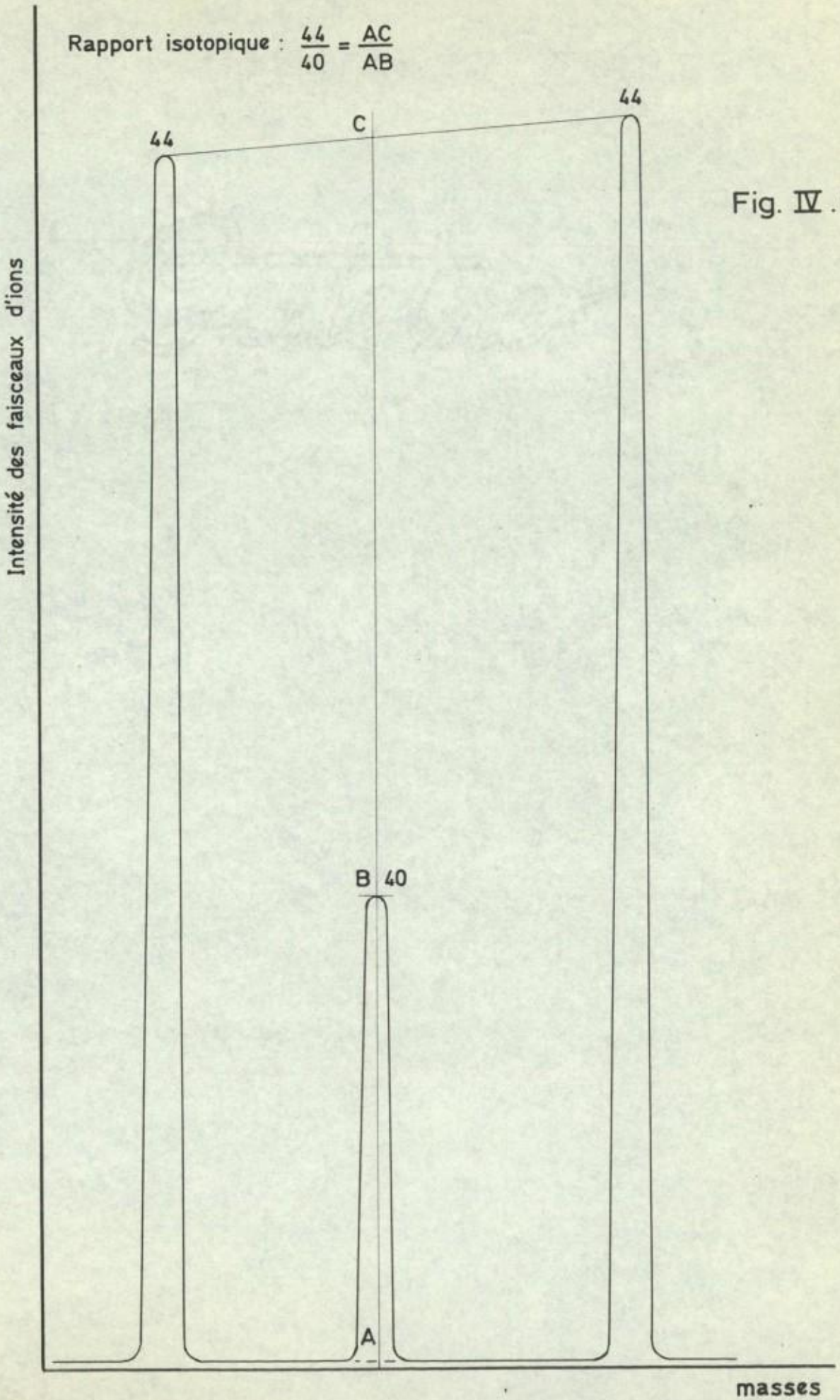


Fig. IV.12

Sensibilité

Théoriquement, pour un spectromètre de masse donné, la sensibilité dépend essentiellement du potentiel d'ionisation de la substance étudiée. Pour les alcalins, dont le potentiel est faible, la limite de sensibilité se situe vers 10^{-14} grs. Pour les autres métaux, elle est comprise entre 10^{-14} et 10^{-6} grs. Toujours théoriquement, la sensibilité est meilleure si le rapport isotopique du traceur est très différent du rapport naturel. Un traceur idéal devrait être monoisotopique, c'est-à-dire que son rapport B_{ab} devrait être égal à l'infini.

Pratiquement ce qui limite surtout la sensibilité de la méthode, c'est le niveau des contaminations introduites au cours des manipulations. Nous aurons l'occasion d'en parler d'une façon plus détaillée.

5°) Différentes sources d'erreurs

a) Contamination

Dans toute méthode d'analyse de traces, la contamination joue un rôle prépondérant. Elle est attribuée à des causes multiples : réactifs, manipulations, poussières de l'atmosphère ambiante. Les deux dernières se traduisent surtout par des contaminations accidentelles qui sont souvent difficiles à évaluer.

b) Spectre résiduel

Un filament neuf, dans le cas d'une ionisation thermique, offre un spectre de masse très complet. L'intensité des pics est telle que les mesures peuvent être complètement faussées. Cet inconvénient est probablement dû à l'absorption par les filaments d'une certaine quantité d'impuretés, principalement organiques, au cours du traitement métallurgique. Pour enrayer ces effets, on chauffe ces filaments à très haute température pendant un certain temps et ce, avant d'y déposer la substance à analyser. Un tel traitement a pour effet d'éliminer presque totalement la plupart des éléments parasites, à quelques exceptions près (sodium, potassium..). L'importance des impuretés qui se maintiennent est néanmoins très réduite.

c) Interférences

Des interférences se produisent lorsque des isotopes, présents dans les réactifs utilisés ou introduits lors des manipulations, sont isobares de l'élément étudié. Heureusement, dans le cas des ionisations thermiques, les températures d'évaporation des éléments en présence sont suffisamment différentes pour qu'un chauffage approprié du filament permette d'obtenir à volonté l'un ou l'autre des isobares. C'est le cas pour le calcium 40 et le potassium 40. Le potassium, particulièrement abondant dans la nature, est toujours présent sur le filament. Cependant, sa température d'évaporation étant nettement inférieure à celle du calcium, il est possible de le faire disparaître presque totalement avant de commencer la mesure des rapports isotopiques de l'alcalino-terreux.

d) Fractionnement

Le fractionnement consiste en une variation des rapports isotopiques d'un élément au cours d'une mesure au spectromètre de masse. Il est causé par la légère différence qui existe entre les tensions de vapeur et les propriétés thermodynamiques des isotopes d'un même élément. Les isotopes légers s'évaporant plus vite que les lourds, leur concentration décroît plus rapidement et le rapport isotopique en fin de manipulation est différent du rapport initial. Pour une quantité de 0,1 mg de calcium normal, le fractionnement peut s'élever à 17 % en 65 heures.

Ce fractionnement dépend de plusieurs facteurs, notamment de la quantité de matière déposée sur le filament, de la forme chimique de la substance analysée, de la température de chauffage, de la distribution du produit sur le filament et du domaine de masses considéré (le fractionnement est plus important pour les petites masses).

e) Instabilité de l'ionisation

En cours de mesure, l'ionisation étant sujette à des fluctuations, les rapports isotopiques présentent une certaine dispersion. L'erreur qui en résulte est minimum si le rapport isotopique du mélange C_{ab} est égal à la moyenne géométrique $(A_{ab}.B_{ab})^{\frac{1}{2}}$ des rapports correspondants du traceur et de l'élément normal.

f) Correction de masse

Sous l'influence du potentiel accélérateur, les ions acquièrent une vitesse d'autant plus grande que la masse des particules est plus petite. Ces ions tombant sur la première dynode du multiplicateur y arrachent un certain nombre d'électrons. Ce nombre est d'autant plus important que la vitesse des ions incidents est grande, ce qui veut dire qu'un ion léger arrache plus d'électrons secondaires qu'un ion lourd. Le gain du multiplicateur tend donc à diminuer lorsque la masse des particules augmente.

La relation :

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{i'_1}{i'_2} (m_1/m_2)^{\frac{1}{2}} \qquad (9)$$

dans laquelle i_1 et i_2 représentent les intensités réelles, i'_1 et i'_2 les intensités mesurées, m_1 et m_2 les masses des ions, permet de corriger cet effet. L'erreur systématique qui résulte du phénomène décrit ci-dessus peut également être compensée si le dosage du traceur s'effectue par la même méthode de dilution isotopique que celle utilisée pour le dosage de l'échantillon.

IV.4. Bibliographie

Pour obtenir plus de détails sur les méthodes décrites ci-dessus, nous conseillons de consulter :

IV.4.1. Spectrophotométrie de flamme

MAVRODINEANU et BOITEUX (1954), GARDINER (1956), BERRY et al.(1946), GAYDON (1950), BIFFEN (1950), KNIGHT et al.(1951), COLLINS et POLKINHONE (1952), SMIT et al.(1951), ALKEMADE (1957), BAKER et GARTON (1961), DEAN (1959), MALINOWSKI (1960).

IV.4.2. Radioactivation

SALMON (1959), DIBBS (1962), MAPPER (1960), MOORBATH (1960), GUINN et WAGNER (1960), COOK (1960), LEDDICOTTE (1960), CONALLY (1956), PLUMB et LEWIS (1955), CONALLY et LEBOEUF (1953), TAYLOR et HAVENS (1949,1950).

IV.4.3. Dilution isotopique

WEBSTER (1960), WASHBURN (1950), REINHARZ et al. (1962).

DEUXIEME PARTIE : RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE V. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

V.1. Région de la Base Roi Baudouin

V.1.1. Analyse du Chlore, du Sodium, du Potassium et du Calcium

a) Distribution géographique (Fig.V.1.)

En vue de déterminer les variations géographiques de la salinité des précipitations tombant aux environs de la Base Roi Baudouin, ces quatre éléments (Chlore, Sodium, Potassium, Calcium) ont été analysés dans des échantillons collectés tout autour de cette Base. Ces échantillons proviennent d'une région s'étendant de la côte à la région montagneuse située à 150 km au sud (Monts Sör-Rondane). Certains échantillons (ED), collectés directement sur la glace de mer, peuvent être considérés comme représentatifs des précipitations au-dessus de l'océan.

Les échantillons RL, PL, POINTE BLANCHE sont représentatifs des précipitations au-dessus de la côte. Les échantillons BW ont été recueillis le long d'un itinéraire rectiligne parcourant ce que nous appellerons "Région Continentale". Cette région continentale est constituée par de la glace flottante (ice-shelf) accolée à une pente continentale qui joint la région de l'ice-shelf à celles des Monts Sör-Rondane. BW_{10} et BD_7 ont été collectés à Romnoesfjell, avant chaîne des Sör-Rondane.

BD_5 et BD_6 représentent une carotte prélevée dans une zone de glace nue dénommée "Lake District" située 60 km à l'est de la ligne des BW.

Les échantillons BG, BE, BJ, BL, $BD_{2,3,4}$ proviennent de la région des Monts Sör-Rondane constituée par les glaciers de Gillock(BG), d'Ellis (BE), de Jennings(BJ), de GJEL (BL) et d'une zone de glace nue située au nord de "l'Ellisridge" ($BD_{2,3,4}$). Enfin, les échantillons $BD_{1,11}$ et Belgica sont représentatifs des précipitations au-dessus des Monts Belgica situés à quelques 150 km au sud-est de la chaîne des Sör-Rondane.

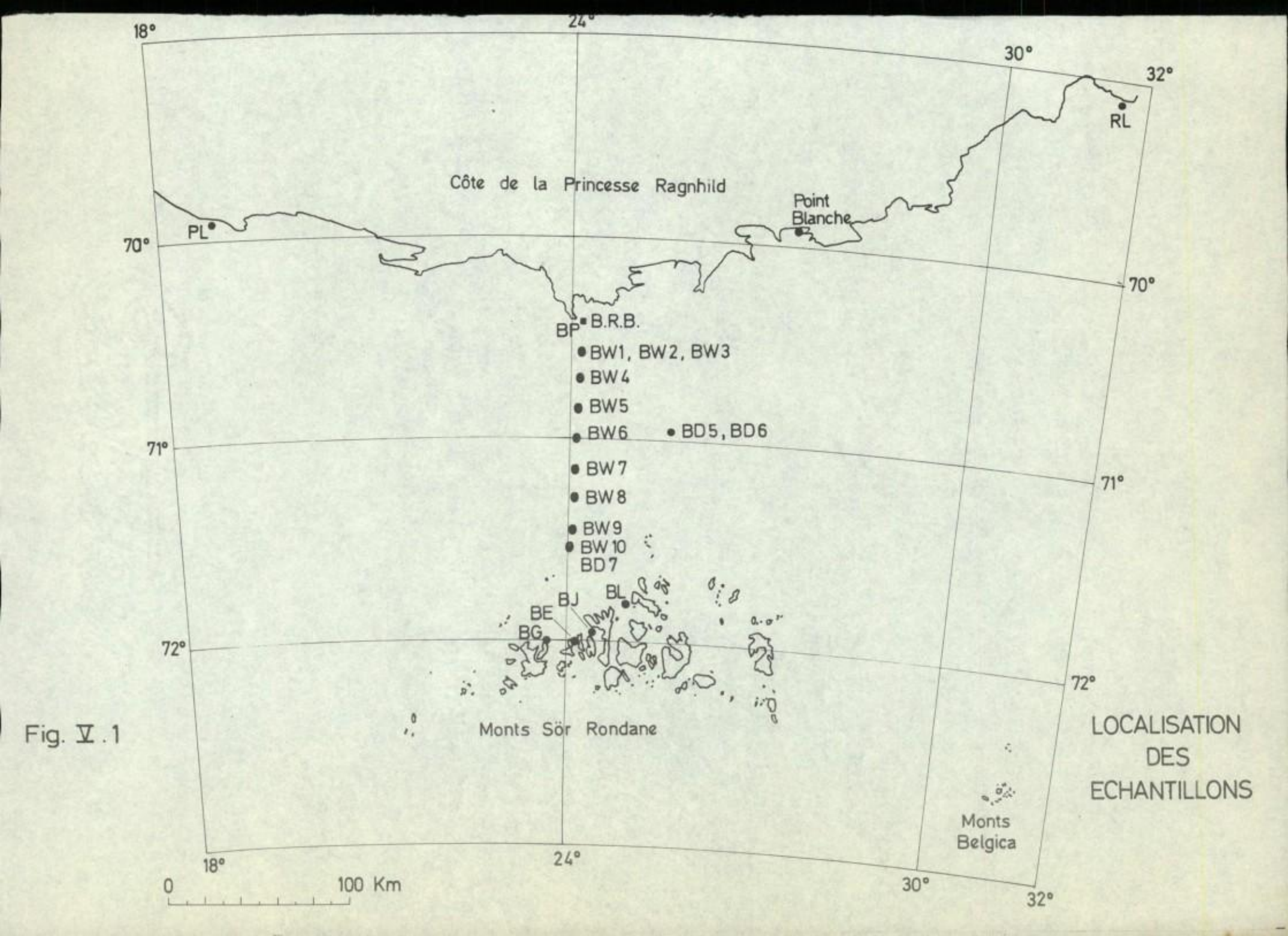


Fig. V.1

LOCALISATION DES ECHANTILLONS

Le Chlore et le Sodium ont été analysés dans des échantillons constitués par des précipitations recueillies à la Base même (BP). Ces analyses ont été effectuées pour déterminer le domaine de variation de la concentration de la salinité d'une précipitation à l'autre. Egalement pour étudier la corrélation qui peut exister entre les teneurs de ces deux éléments et les conditions météorologiques journalières.

Le Sodium a été analysé dans les échantillons provenant d'un puits, profond de 16 mètres, creusé à la Base Roi Baudouin. Ces analyses constitueront une précieuse source de renseignements au sujet de l'existence ou de l'absence d'une variation saisonnière de la salinité des précipitations. Cette variation saisonnière pourrait dépendre de la proximité de la mer, car en été la banquise est ouverte, la mer est libre et relativement calme. Par contre, en hiver subsistent uniquement quelques chenaux de mer libre, souvent agitée, la banquise étant serrée sur plus de 1.000 km.

b) Récolte, conservation, transport

Les échantillons ont été prélevés durant des raids, au tube de densité ou à la tarrière (DE BREUCK, 1961), transportés au camp, fondus totalement dans un récipient en aluminium à une température inférieure à 15°C. Ils ont été conservés dans des bouteilles hermétiques en polyéthylène.

A la Base et durant le transport maritime vers la Belgique, ils ont été maintenus à une température inférieure à 0°C. Au moment de l'analyse, ils furent refondus et homogénéisés.

Les échantillons du puits, découpés à la scie selon un profil vertical, sont constitués par des blocs de névé et de glace. Ils ont été fondus sur place dans des récipients en polyéthylène à une température inférieure à 18°C. et conservés dans des bouteilles hermétiques en polyéthylène à une température de -10°C.

Les échantillons de précipitations (BP) ont été collectés au sol, par temps calme, fondus et conservés d'une manière identique à ceux du puits.

c) Année de récolte

Les échantillons ED, RI, PL, POINTE BLANCHE, BELGICA ont été prélevés dans le cadre de l'opération IRIS, au cours de la campagne d'été 1960 (déc.1959-févr.1960) de la Troisième Expédition Antarctique Belge (1959-1960).

Tous les échantillons de raids BW, BG, BE, BJ, $BD_{1,2,3,4,5,6,7,11}$, BL, les échantillons du puits et les échantillons de précipitations ont été recueillis au cours de la Troisième Expédition Antarctique Belge 1959-1960 et durant la campagne d'été 1961 par W.DE BREUCK.

d) Description des échantillons

Dans les tableaux V.1, V.2, V.3, V.4, V.5, V.6 et V.7 se trouvent indiqués la nature des échantillons: névé (N), drift (D), précipitation (P), glace (G); le niveau de prélèvement, le lieu de récolte , ses coordonnées et son altitude approximatives. Une colonne est réservée à d'éventuelles remarques spécifiant d'une façon plus complète la nature des précipitations que représentent les échantillons.

V.1.2. Analyse du Nickel

Extrait du rapport d'opération de la Campagne d'été Décembre 1963-Février 1964 (PICCIOTTO, DE BREUCK, 1964).

"Un puits P64 de 2,70 m de profondeur a été creusé à 1500 m au sud de la "Base Roi Baudouin. Des échantillons ont été ramenés pour compléter les "études en cours sur la chimie globale des neiges antarctiques et sur la "nature et l'origine des particules insolubles qu'elles contiennent"...

"Pour ce programme, les plus grandes précautions ont été prises pour éviter "les contaminations de toute origine.

"Nous avons découpé à la scie, 10 blocs d'environ 40 x 40 x 50 cm dans la "paroi ouest du puits entre les niveaux 80 et 200 cm. Ces niveaux ont été "choisis de façon à correspondre à la période où la Base n'a pas été occu-"pée, entre 1961 et 1964, de façon à réduire au minimum les risques de con-"tamination de cette origine. Les scies ont été spécialement faites en un "alliage d'aluminium 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 rembourage en caoutchouc pour préserver "l'intégrité des blocs. Avant les analyses, ces derniers seront . soigneuse-"ment recoupés pour éliminer la couche extérieure". (Tableau V.8).

TABLEAU V.1

Série ED : échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de l'océan

N° éch.	Nature éch.	Niveau de prélèvement (m)	Lieu de récolte	Coordonnées Lat. S Long. E	Altitudes (m)	Remarques
ED1	N	0,00-0,05	sur glace de mer	67°02'S 31°04'E	0	Névé de surface
ED2	N	0,00-0,05	"	67°38'S 30°05'E	"	"
ED3	N	0,00-0,05	"	67°50'S 30°30'E	"	"
ED4	N	0,00-0,26	"	68°03'S 29°30'E	"	Ech. représentant l'épaisseur accumulée jusqu'à la glace de mer
ED5	N	0,00-0,10	"	68°16'S 28°52'E	"	Ech. représentant l'épaisseur accumulée jusqu'à la glace de mer, dont 5 cm précipités dans les derniers jours.

TABLEAU V.2

Séries RL et PL : échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la côte

N° éch.	Nature éch.	Niveau de prélèvement (m)	Lieu de récolte	Coordonnées Lat. S Long. E	Altitudes (m)	Remarques
RL1	D	-	Point "Ours Est"	69°05'S 31°36'E	env. 30	+ P ?
RL2	P	0,00-0,15	"	"	"	Neige + grêle
RL3	N	0,00-0,05	"	"	"	Neige de surface, jeune, probablement même P que RL2
RL4	D	0,00-0,17	"	"	"	Ech. recueilli dans une congère formée depuis 3 jours
RL5	P	0,00-0,07	"	"	"	
PL1	N	0,00-0,06	Point "Ours Ouest"	65°54'S 18°48'E	env. 30	PL1 à PL6 : puits de 1 m. PL1 : neige jeune, sans doute même P que RL5
PL2	N	0,06-0,20	"	"	"	Névé plus dur par rapport au précédent
PL3	N	0,20-0,40	"	"	"	
PL4	N	0,40-0,60	"	"	"	
PL5	N	0,60-0,80	"	"	"	
PL6	N	0,80-0,90	"	"	"	
PL7	D	-	"	"	"	
Point Blanche	N	0,00-0,05	Point "Blanche"	69°54'S 27°17'E	env. 30	Neige de surface

TABLEAU V.3

Séries BW et BD : échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la région continentale (ice shelf + pente continentale)

N° éch.	Nature éch.	Niveau de prélèvement (m)	Lieu de récolte Station . Distance à la B.R.B. (km)	Coordonnées Lat. S Long.24°E	Altitudes approxim. (m)	Remarques
BW1	N	0,00-1,00	W1 15,3	70°34'	250 ± 20	Accumulation de février à septembre 1960
BW2	N	0,00-1,20	" "	"	"	Bouteille a
BW3	N	"	" "	"	"	Bouteille b. BW2 et BW3 ont été fondus àpartir de la même neige mais non homogénéisés (combinés dans la proportion 10/1)
BW4	N	0,00-1,40	W2 30,8	70°43'	250 ± 20	
BW5	N	0,00-1,22	W3 46,9	70°52'	420 ± 20	
BD5	G	0,55-0,85	"Lake district"	70°58' 27°10'E	500 ± 50	Zone de glace nue. BD5 et BD6 représentent une carotte.
BD6	G	0,00-0,55	"	"	"	
BW6	N	0,00-0,95	W4 63,4	71°01'	585 ± 20	
BW7	N	0,00-0,67	W5 79,3	71°09'	670 ± 30	
BW8	N	0,00-0,44	W6 95,4	71°18'	820 ± 50	
BW9	N	0,00-0,60	W7 111,6	71°25'	900 ± 50	
BW10	N	0,00-0,34	W8 117,9	71°28'	930 ± 20	BW10 et BD7 : éch. collectés à Romnoesfjell (avant-chaîne des Sör-Rondane)
BD7	G	0,40-0,70	" "	"	"	

TABLEAU V. 4

Série BG (Gillockbreen) : échantillons représentatifs des précipitations au-dessus des Monts Sör-Rondane

N° éch.	Nature éch.	Niveau de prélèvement (m)	Lieu de récolte Station	Coordonnées	Altitudes approxim. (m)	Remarques
BG1	N	0,00-0,77	L1 Gillockbreen extrémité nord	71°59'	1500 ± 200	Représente probablement l'accumulation de plusieurs années
BG2	G	0,77-0,87	L1 "	"	"	
BG3	N	0,00-0,30	L2 400 m au S de L1	"	"	Névé sur glace
BG4	N	0,00-0,17	L3 800 m "	"	"	"
BG5	N	0,00-0,47	L4 1200 m "	"	"	6 cm représentent l'accumulation mars-novembre 1960
BG6	N	0,00-0,04	L5 1600 m "	72°00'	"	Névé sur glace
BG7	N	0,00-0,17	L6 2000mm "	"	"	"
BG8	G	0,17-0,27	L6 " "	"	"	
BG9	N	0,00-0,73	L10 3500 m "	72°01'	"	Névé sur glace
BG10	G	0,73-1,08	L10 " "	"	"	
BG11	N	0,00-0,85	L13 5000 m "	72°02'	"	
BG12	N	0,00-0,21	L20 fond du glacier	72°04'	"	BG12 + BG13 = neige molle
BG13	N	0,00-0,21	L20 "	"	"	
BG14	N	0,21-0,65	L20 "	"	"	Névé dur
BG15	N	0,65-0,81	L20 "	"	"	Névé très meuble à gros grains

TABLEAU V.5

Séries BE (Ellisbreen), BJ (Jenningsbreen) : échantillons représentatifs des précipitations au-dessus des Monts Sör-Rondane

N° éch.	Nature éch.	Niveau de prélèvement (m)	Lieu de récolte Station	Coordonnées	Altitudes approxim. (m)	Remarques
BE1	N	0,00-0,43	1A Ellisbreen, côté ouest	72°01'	1500 ± 200	L'éch. représente l'accumulation à la station pour mars-novembre 1960
BE2	N	0,00-0,15	I2 Ellisbreen, fond du glacier, côté est	72°02'	"	
BE3	N	0,15-0,305	I2 "	"	"	
BE4	N	0,305-0,48	I2 "	"	"	Bouteille a
BE5	N	"	I2 "	"	"	Bouteille b
BE6	N	0,48-0,875	I2 "	"	"	
BE7	N	0,875-0,99	I2 "	"	"	
BE8	N	0,00-0,385	I6÷1H Ellisbreen côté ouest	72°01'	"	
BE9	N	0,385-1,00	"	"	"	
BE10	N	0,00-0.65	L12 Ellisbreen milieu du glacier	72°00'	"	
BJ1	N	0,00-0,95	"Carré" Jennings-breen	71°58'	"	Accumulation à la station mars-novembre 1960 : 10 cm
BJ2	N	0,95-1,50	"	"	"	

TABLEAU V.6

Séries BL (GJelbreen), BD (Ellisridge), BD (Belgica) : échantillons représentatifs des précipitations au-dessus des Monts Sör-Rondane et Belgica

N° éch.	Nature éch.	Niveau de prélèvement (m)	Lieu de récolte Station	Coordonnées	Altitudes approxim. (m)	Remarques
BL1	N	0,00-0,44	1B Gjelbreen	71°50'	1300 ± 200	Accumulation à la station mars-novembre 1960 : 34 cm
BL2	N	0,44-0,59	"	"	"	
BL3	N	0,59-0,74	"	"	"	
BL4	N	0,74-1,03	"	"	"	
BD2	N	0,00-1,00	Camp Dotter, Extrémité nord de l'Ellisridge	71°59'	1500 ± 200	Ech. prélevé à l'entrée du Gillockbreen
BD3	G	0,25-0,41	Zone de glace nue au nord de l'Ellisridge	"	"	Glace du Gillockbreen
BD4	G	0,65-0,75	"	"	"	
BD1	N	0,00-0,85	Mts Belgica. 10 km à l'ouest du Mt Rossel	72°33'	2000 ± 50	
BD11	N	0,00-0,85	"	"	"	Double de BD1
Belgica	N	0,00-0,05	Mts Belgica. 3km au NW du Mt Rossel	72°35'S 30°47'E	"	Neige de surface

TABLEAU V.7

Echantillons de précipitations recueillis à la Base Roi Baudouin (70°26'S,24°19'E)

Ech.	Date de récolte	Heure (G.M.T.) de récolte	Remarques
BP1	6/5/1960	22 h	Neige et givre
BP2	15/5/1960	-	Neige (durant la nuit du 14 au 15)
BP3 BP4	3/7/1960 "	20 h 30 "	Givre Neige (1 cm)
BP5,BP20	23/8/1960	11 h	Neige (1 à 2 mm)
BP6,BP18	29/8/1960	14 h	Neige (durant la nuit du 28 au 29)
BP7	21/9/1960	après-midi	Neige (durant la nuit du 20 au 21)
BP8	29/9/1960	$\pm$ 22 h	Neige du soir
BP9	3/10/1960	matin	Neige de la nuit
BP10	5/10/1960	20 h	Neige de l'après-midi
BP11,BP19	11/10/1960	-	Neige
BP12	17/11/1960	-	Neige
BP14	30/11/1960	-	Neige
BP21	18/1/1961	-	Neige
BP22	20/1/1961	-	Neige récoltée après 3 jours + neige fraîchement précipitée

TABLEAU V.8.

ECHANTILLONS DE NEVE PRELEVES DANS LE PUITS P 64 SITUE A 1.500 m AU SUD DE LA BASE ROI BAUDOUIN, EN JANVIER 1964

Programme	Nature	Profondeur (cm)	Poids net kg	N° caisse
Analyse de Nickel (radioactivation)	bloc	150-190	30	10
	bloc	160-200	30	15

V.2. Region du Pôle Sud

V.2.1. Lieu et date de récolte

Des analyses de Chlore, de Sodium, de Potassium, de Calcium, de Magnésium* et de Nickel ont été effectuées sur des échantillons provenant du Pôle Sud et recueillis dans le voisinage de la Station Amundsen-Scott.

Ces échantillons ont été récoltés au cours de la Campagne d'été à la Station Américaine du Pôle Sud qui s'est déroulée du 10 au 21 décembre 1962.

Ils proviennent d'un puits P_1, de 2,50 m de profondeur, creusé à 500 m de la Station Amundsen-Scott établie par les américains au Pôle Sud en 1956-1957. Elle est située sur le plateau antarctique (altitude de 2.800 m).

V.2.2. Récolte, conservation, transport

Extrait du rapport de E.PICCIOTTO, W.DE BREUCK (1963).

"Des blocs de névé prélevés avec une scie Antico sont dégrossis et rame-
"nés à une forme régulière (parallélipipède d'environ 40 x 30 x 30 cm) en
"employant sur place avec le maximum de précautions une scie en Aluman
"(alliage Al-dépourvu de Ni, Co, Fe et Mg). Chaque bloc est emballé dans
"une feuille de plastique et placé dans une caisse en bois, bourrée avec
"de la neige. Le tout a été ramené à l'état de glace. Grâce à la collabo-
"ration de la "TASK Force 43" ces échantillons ont été ramenés à la Station
"Mc Murdo dans un vol spécial en maintenant la température de la cabine du
"C-130 en dessous de 0°C.
"Le transport s'est poursuivi par bateau, en cale frigorifique, jusqu'en
"Belgique, et par camion frigorifique jusqu'aux Glacières de Bruxelles."

---

* Le magnésium a été analysé selon une méthode décrite par DELWICHE,R. et M. VOSTERS : "Dosage par dilution isotopique du calcium et du magnésium à l'échelle du microgramme" (Bull.Soc.Chim.Belg.,73,p.225,1964).

V.2.3. Description des échantillons

Tous les détails concernant les échantillons du Pôle Sud sont indiqués dans le Tableau V.9. L'échantillon P_1B_7 a été fondu et concentré (selon une méthode discutée au chapitre VII) avant d'être soumis aux analyses de Sodium, Potassium, Calcium et Magnésium.

TABLEAU V.9.

CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS PROVENANT DU PUITS P1 (PROFONDEUR 2,50 m) CREUSE A 500 m DE LA STATION AMUNDSEN-SCOTT

Ech.	Programme (analyse de..)	Profondeur (cm)	Emballage	Poids Kg	Anneés auxquelles ils correspondent
P_1B_5	Nickel et chlore (radioactivation)	200-240	feuille de plastique	5	1952-1950
P_1B_6	Nickel (radioactivation)	200-240	feuille de plastique	5	1952-1950
P_1B_7	Sodium,Potassium, Calcium,Magnésium, Nickel(colorimétrie)	200-240	feuille de plastique	5	1952-1950
P_1B_8	Nickel(colorimétrie) Nickel(radioactivation)	200-240	feuille de plastique	5	1952-1950
P_1B_9	Nickel (radioactivation)	190-230	feuille de plastique	5	1952-1950

CHAPITRE VI LE SODIUM (PAR SPECTROPHOTOMETRIE DE FLAMME)

VI. 1. Appareil utilisé

Nous avons utilisé un spectrophotomètre de flamme du type Zeiss PMQ II, dont le brûleur est alimenté par un mélange oxygène-hydrogène (température de la flamme aux environs de 2700°C) ; l'oxygène, utilisé comme gaz pulvérisateur de la solution, transporte le brouillard au sein de la flamme. Le monochromateur est un prisme en quartz dont le champ varie de 200 millimicrons à 2,5 microns. La longueur d'onde, réglable à l'aide d'un bouton, peut être lue grâce à une graduation lumineuse projetée sur un verre dépoli. Nous avons vérifié l'exactitude de cette échelle graduée en traçant les spectres d'une série d'éléments dont la longueur d'onde des raies caractéristiques est bien établie : potassium, sodium, magnésium, calcium, fer, thallium, rubidium et strontium (figures VI.1 à VI.8.)

VI.2. Techniques expérimentales

Les mesures d'intensité se font à la raie de longueur d'onde égale à 589,2 millimicrons (il s'agit en réalité du centre de gravité d'un doublet). Nous avons utilisé la méthode des courbes de calibration : à partir d'une solution stock de chlorure de sodium, nous avons préparé, par diverses dilutions, une série de solutions-étalons contenant des quantités de sodium allant du dixième à quelques centaines de p.p.m. Nous avons utilisé pour ces dilutions de l'eau tridistillée dont la teneur en sodium, mesurée, s'est avérée négligeable. Ces solutions, conservées dans des flacons en polyéthylène, sont à l'abri de modifications de concentration par évaporation. En effet, un flacon contenant l'une d'entre elles a gardé rigoureusement le même poids durant un mois, et ce même après avoir séjourné dans une étuve portée à la température de 60°C.

Les courbes de calibration sont obtenues en utilisant chaque fois 3 ou 4 solutions-étalons et en règlant la sensibilité de l'appareil indicateur

Spectre de flamme d'une solution de 0,1% de Potassium

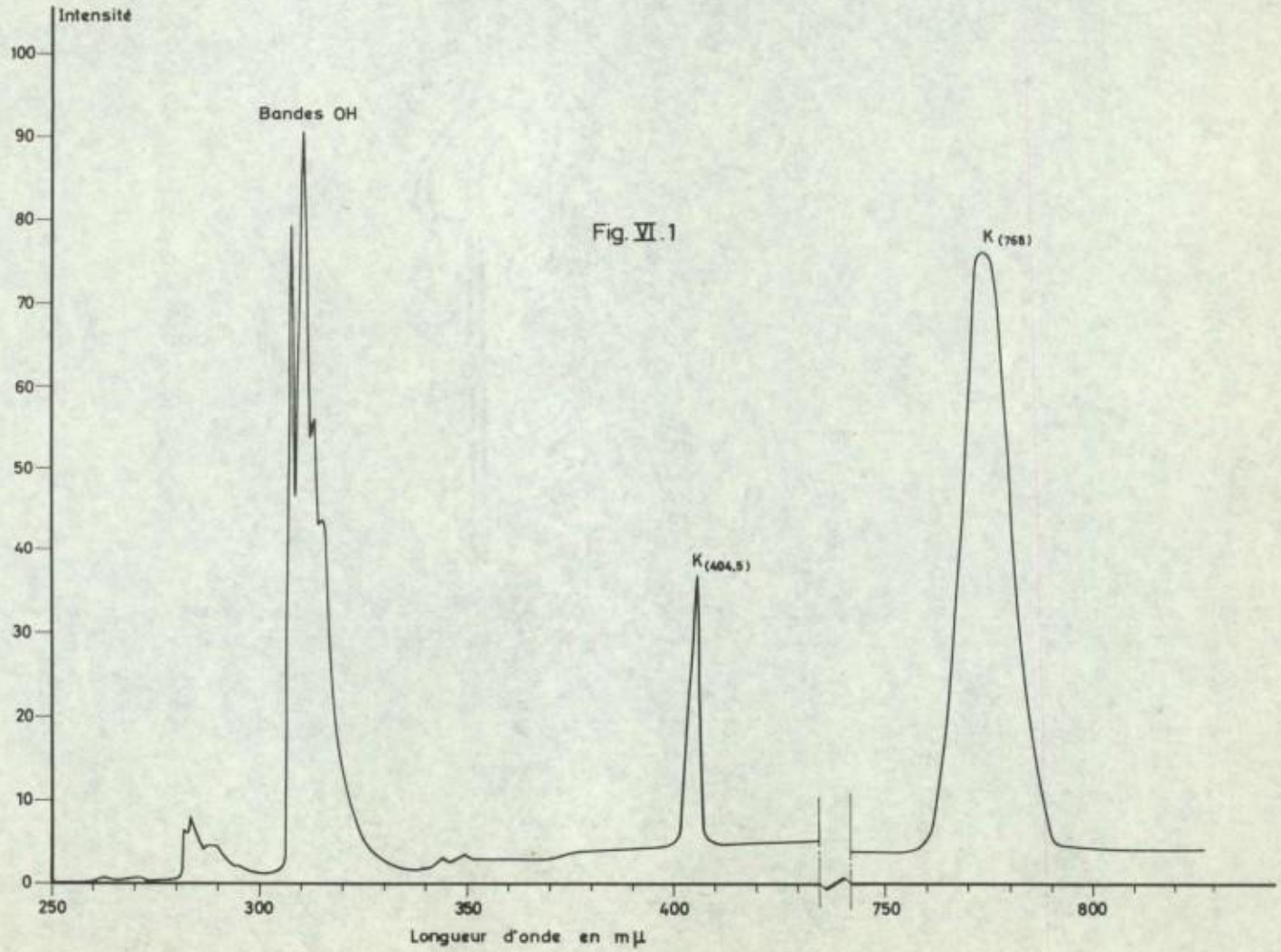


Fig. VI.1

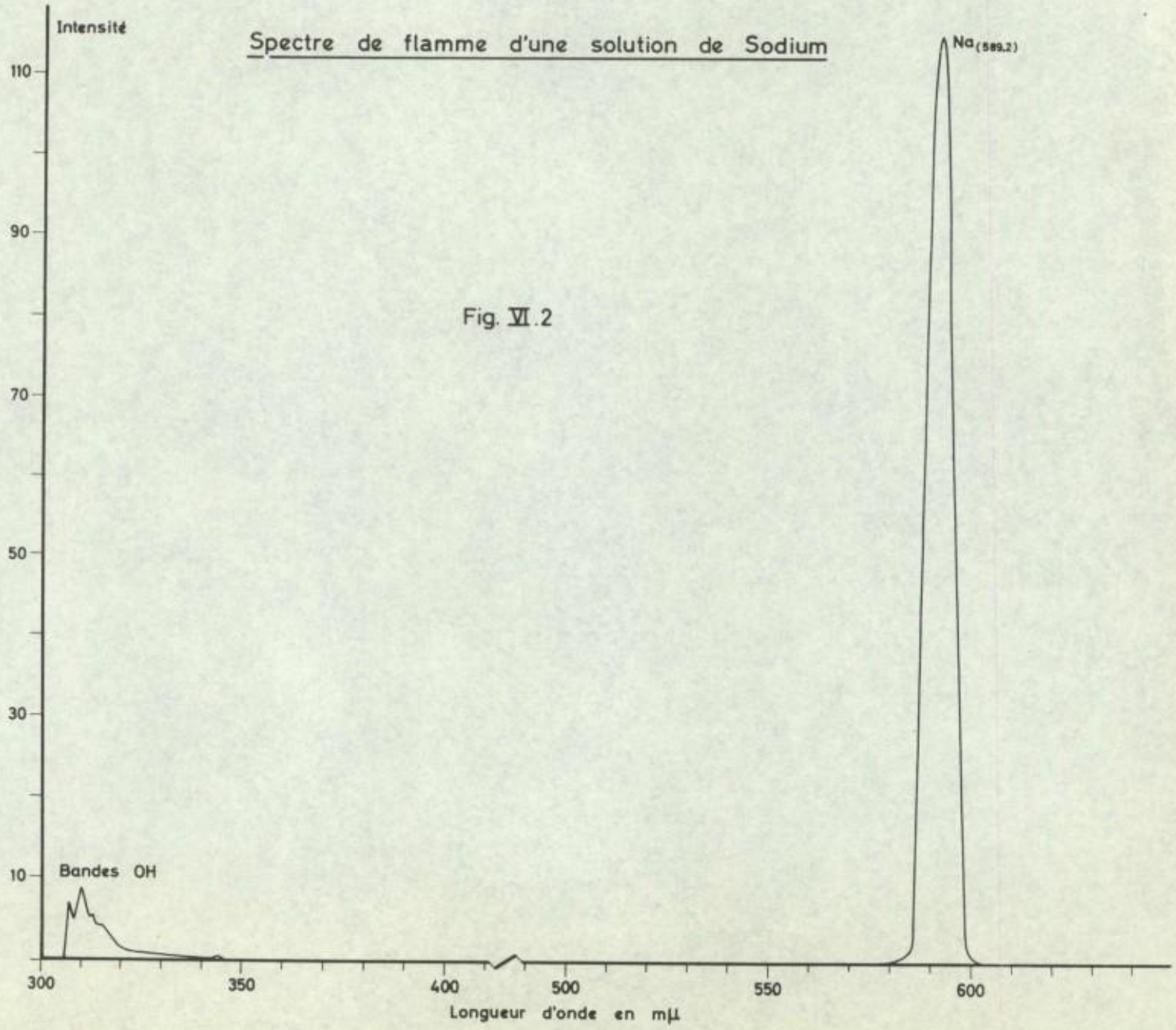

Spectre de flamme d'une solution de Sodium
Intensité
110
90
70
50
30
10
Bandes OH
Na(589.2)
300
350
400
500
550
600
Longueur d'onde en mμ

Fig. VI.2

Spectre de flamme d'une solution de 1% de Magnésium

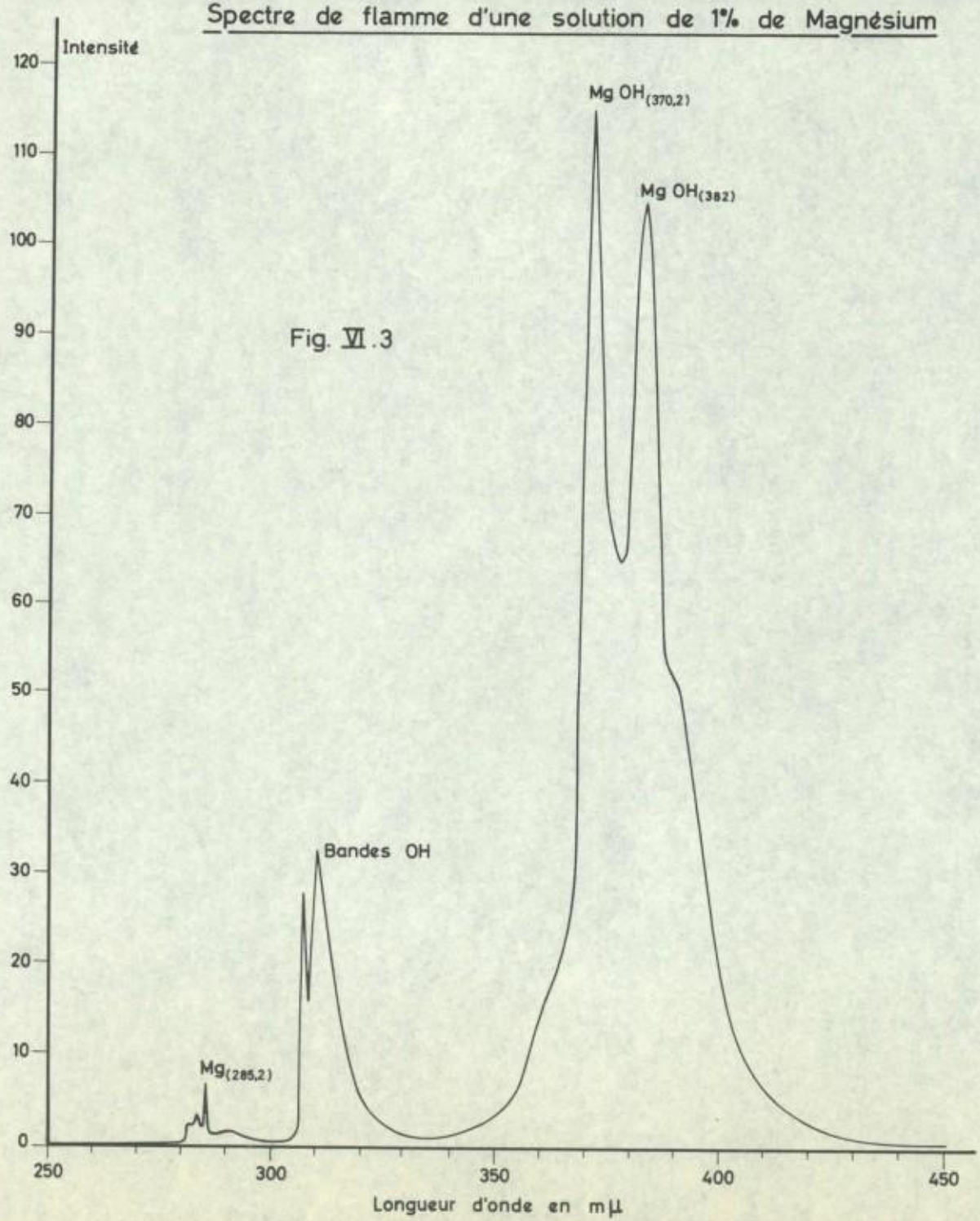


Fig. VI.3

Spectre de flamme d'une solution de 1% de Calcium

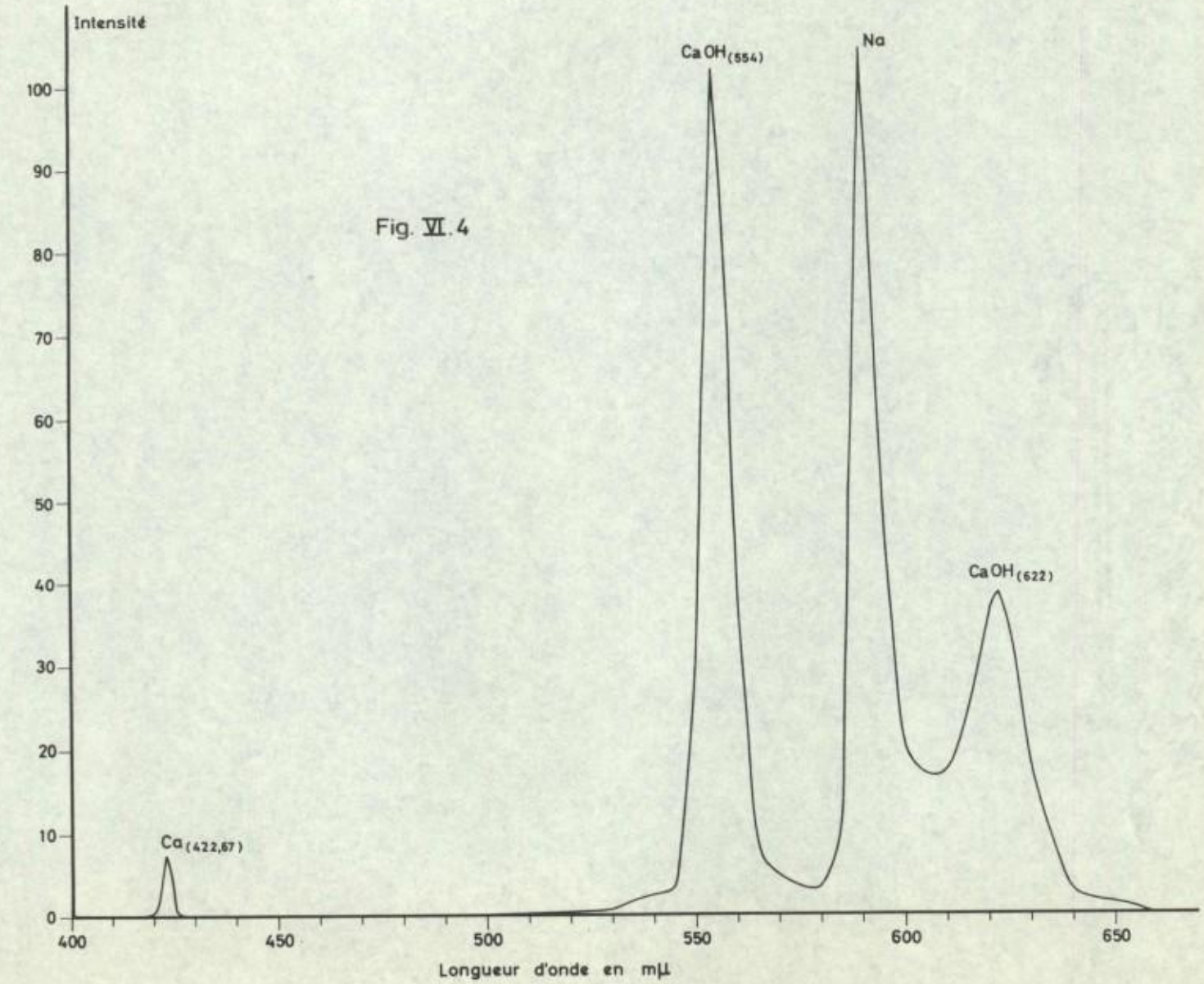


Fig. VI.4

Spectre de flamme d'une solution de 0,1% de fer

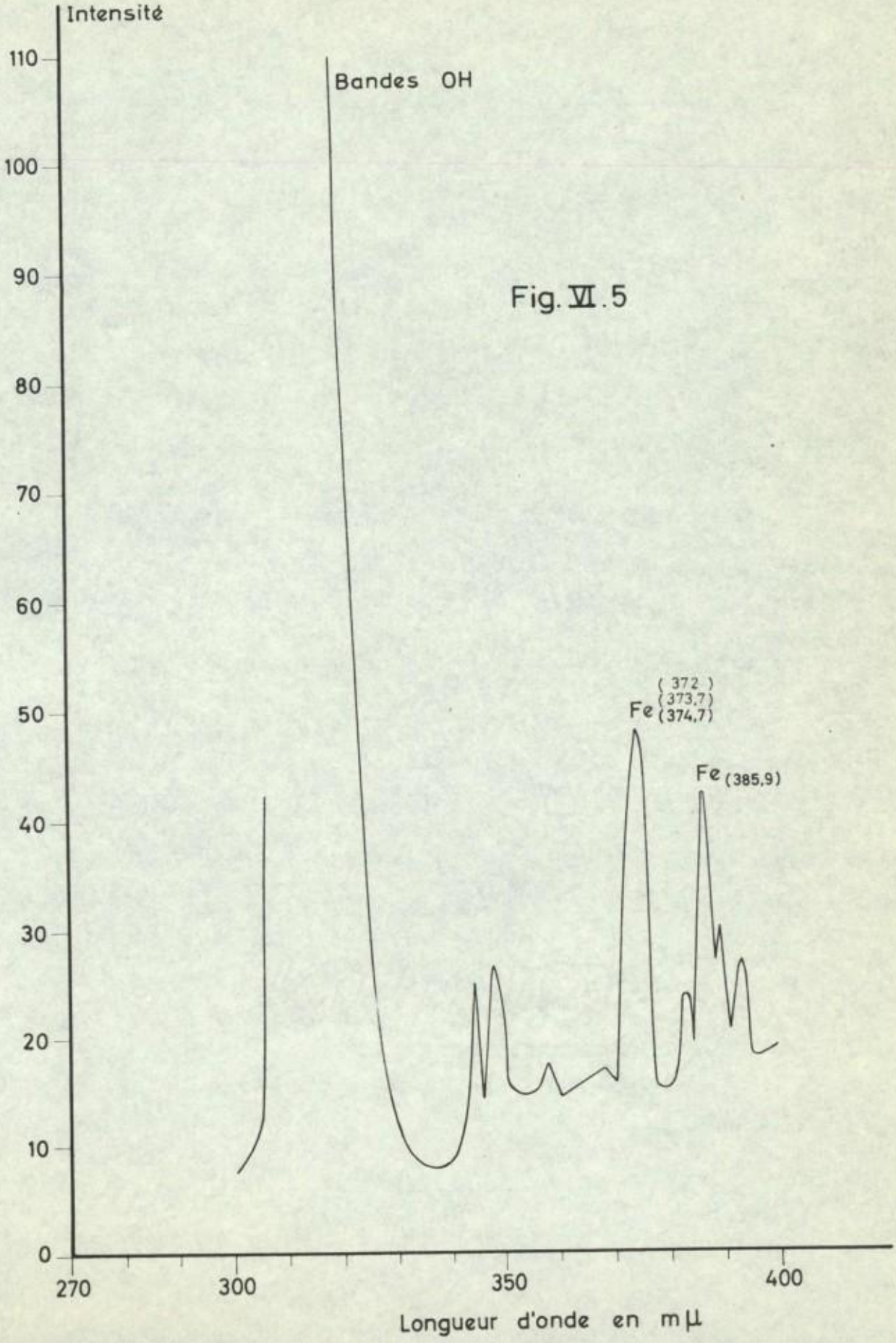


Fig. VI.5

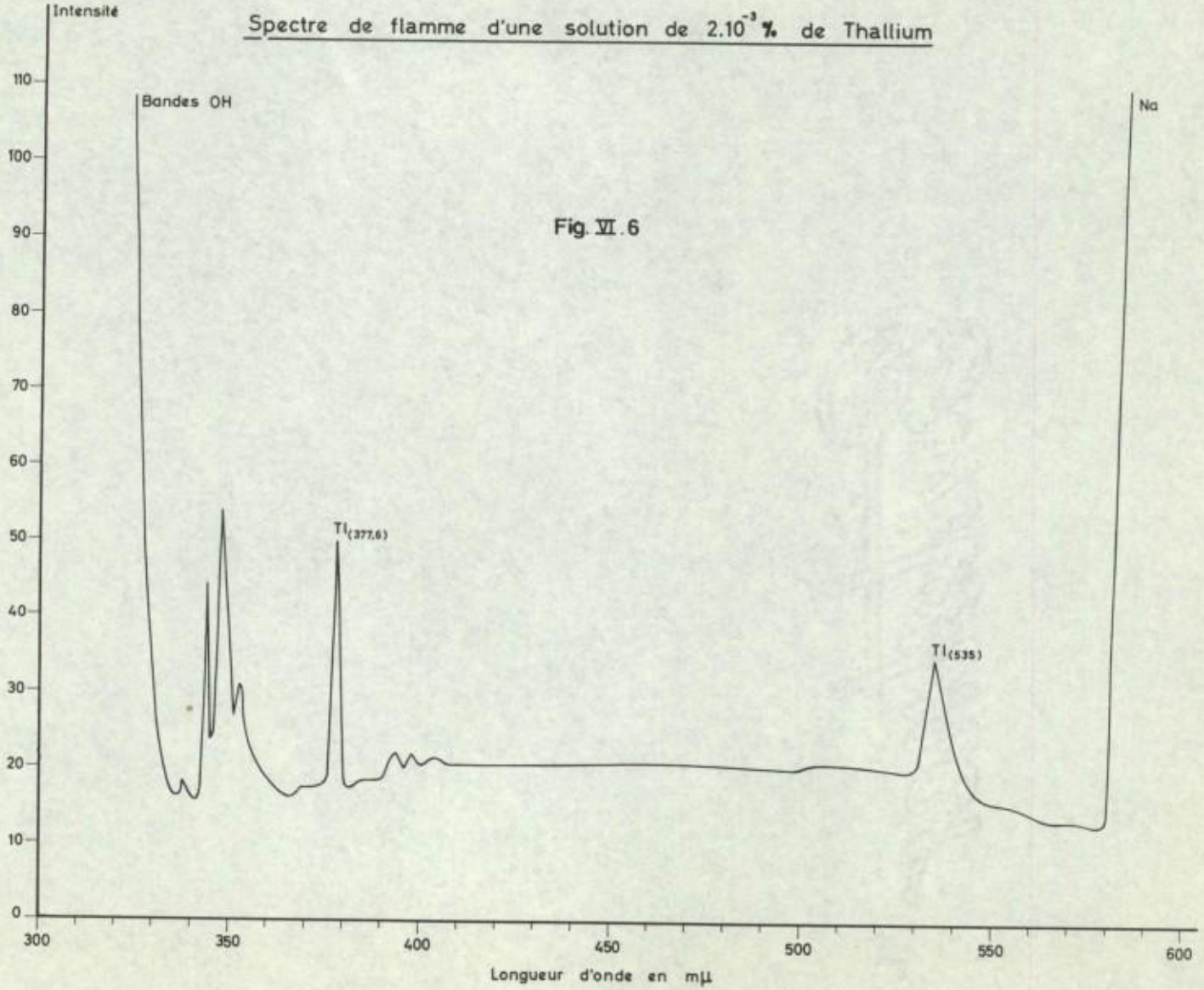

Spectre de flamme d'une solution de 2.10⁻³ % de Thallium
Intensité
Bandes OH
Na
Tl(377,6)
Tl(535)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
350
400
450
500
550
600
Longueur d'onde en mμ

Fig. VI.6

Spectre de flamme d'une solution de 0,1% de Rubidium

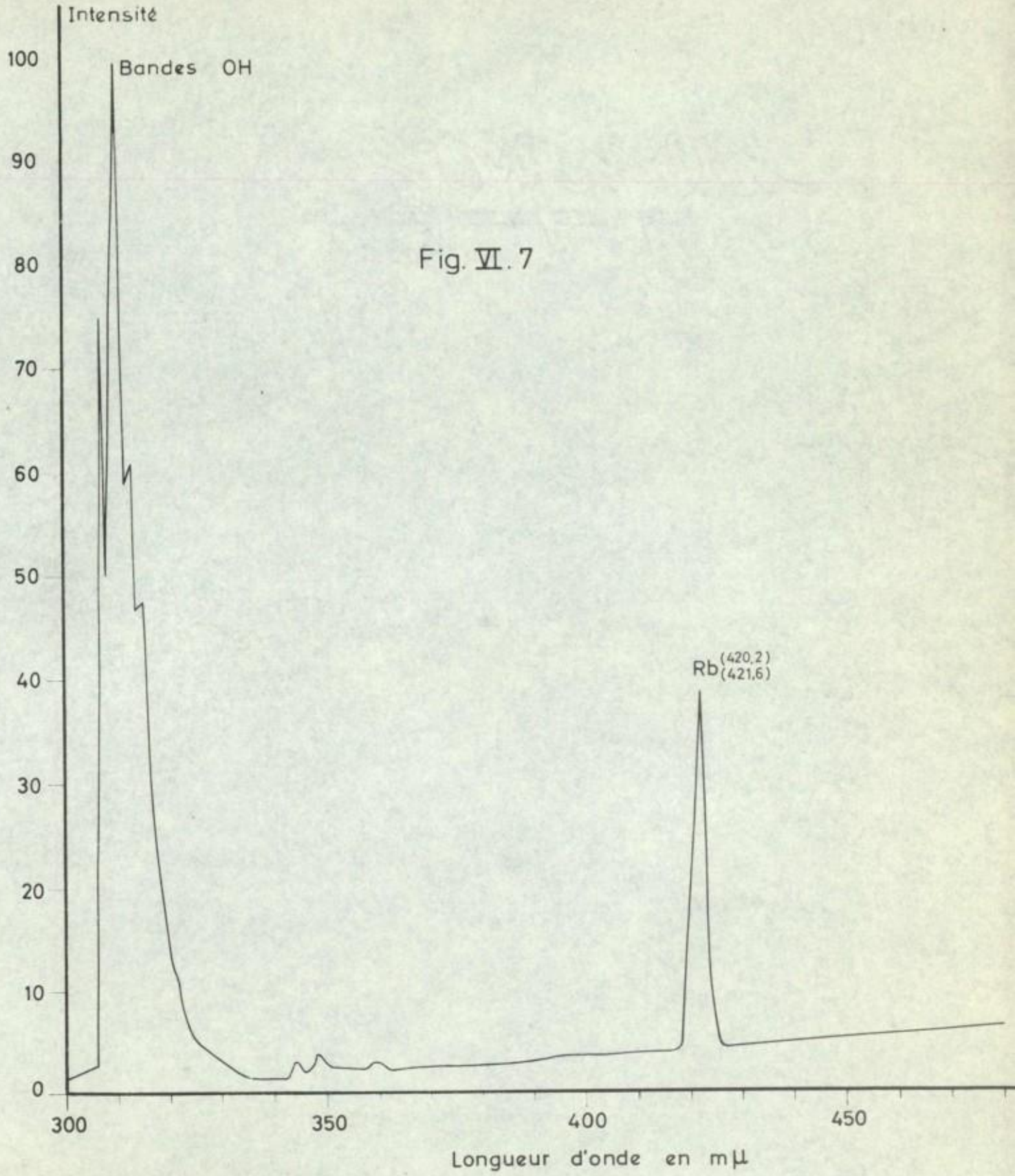


Fig. VI. 7

Spectre de flamme d'une solution de 0,1% de Strontium

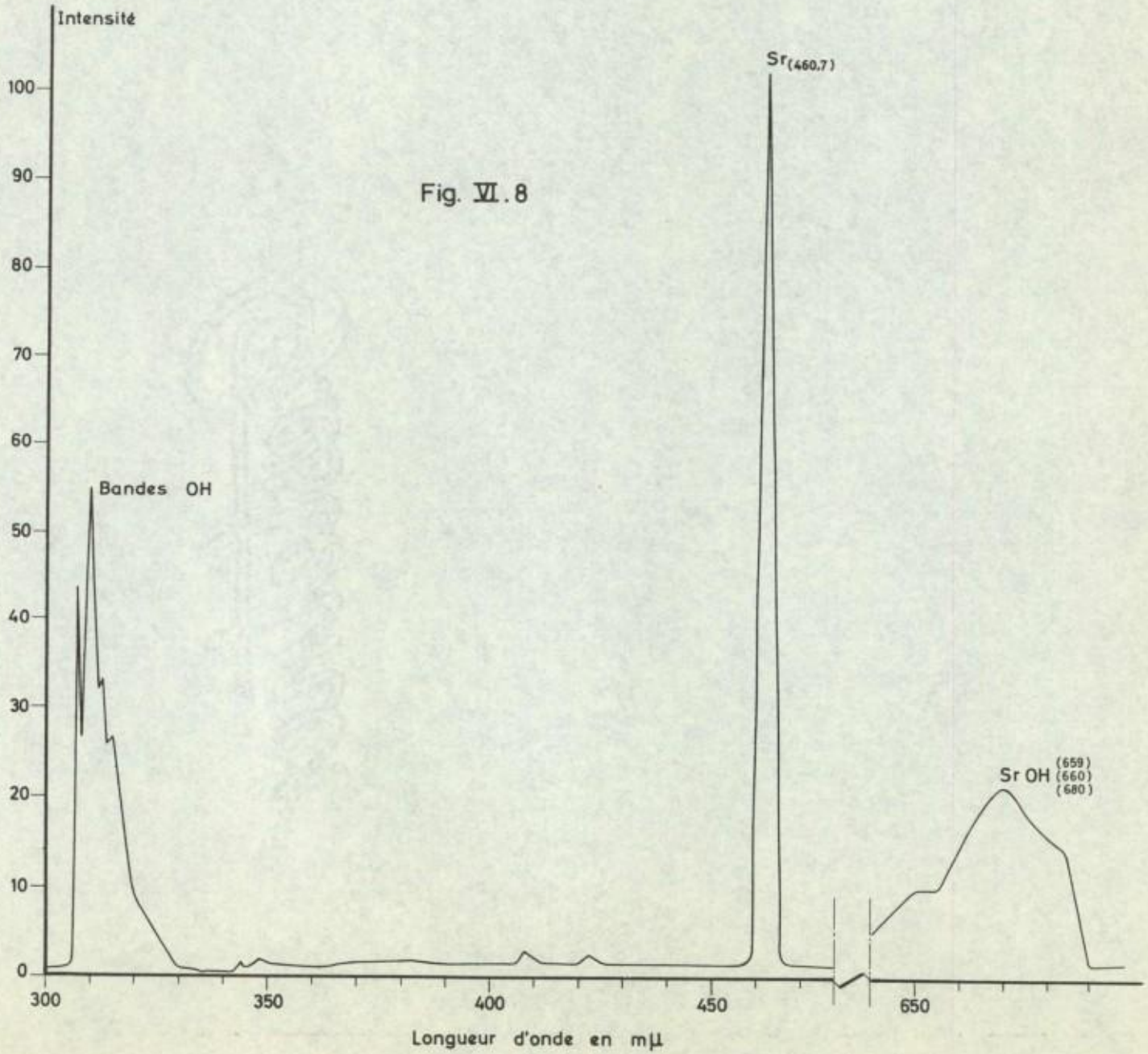


Fig. VI.8

de telle sorte que la plus concentrée indique une émission de cent graduations. Les autres solutions sont exprimées en pourcents de la première.

L'analyse des échantillons s'effectue de la manière suivante : une première pulvérisation de ceux-ci nous renseigne sur le domaine de concentration auquel ils appartiennent et de ce fait sur la courbe de calibration à utiliser. La solution la plus concentrée de cette dernière est à son tour pulvérisée et son émission est règlée potentiométriquement à la graduation 100. Cette opération est suivie de la mesure de deux ou trois échantillons, de concentration voisine, et d'une nouvelle pulvérisation de l'étalon afin de s'assurer du maintien de l'émission à la valeur 100, si tel est le cas la manipulation est considérée comme bonne. Chaque lecture est précédée de l'atomisation d'eau tridistillée afin d'assurer la complète élimination de traces éventuelles de la solution précédente. Le bruit de fond est mesuré de part et d'autre de la raie, les longueurs d'onde auxquelles s'effectuent ces mesures dépendant de la largeur de fente. La moyenne des deux valeurs est retranchée de celle de la raie. La courbe de calibration nous permet de déduire la concentration à laquelle correspond l'intensité de la raie mesurée.

Vu les faibles quantités de sodium mesurées, la manipulation des solutions doit être faite avec grande précaution afin d'éliminer tout danger de contamination. Les béchers dans lesquels s'effectue l'aspiration des solutions ont été testés afin de voir s'ils ne risquaient pas de contaminer celles-ci. De l'eau tridistillée, contenue 24 heures par l'un d'entre eux, donne au spectrophotomètre de flamme la même réponse avant et après. Les courbes de calibration sont présentées dans les tableaux VI.1 à VI.5 et les figures VI.9 à VI.13.

VI.3. Précision des résultats

VI.3.1. Facteurs physiques

a) Influence du niveau

Le débit de solution au cours d'une mesure est de 1 cc en 0,55 minute : un bécher d'une capacité de 24 cc est entièrement consommé en 13 minutes et 14 secondes. La figure VI.14 montre la variation de l'intensité en fonction de l'abaissement du niveau de la solution. Cette variation consiste en une décroissance continue qui atteint une valeur de 10 % à l'épuisement de la solution. Comme le temps consacré à la lecture proprement dite est inférieur à 1 minute, l'erreur due à cet abaissement ne doit pas dépasser 1 %. Cependant, vu la rapidité avec laquelle s'effectue cette décroissance, il est nécessaire de remettre la solution à niveau lors d'une nouvelle lecture.

b) Lecture

Nous entendons par "erreur de lecture" celle que nous commettons en tentant de déterminer visuellement la valeur moyenne des quelques graduations entre lesquelles fluctue le galvanomètre lors de chaque lecture (fluctuations dues aux instabilités du courant, instabilités du débit de gaz, poussières,...). L'importance de ces fluctuations dépend principalement du domaine de concentration et de la partie de l'échelle dans lesquels nous nous trouvons. Elles sont représentées dans la figure VI.15 pour une solution de 1.000 p.p.m. de potassium dont l'émission a été réglée potentiométriquement à la graduation 100 et le niveau maintenu rigoureusement constant. Nous pouvons dire que, d'une façon générale, cette erreur ne dépasse pas 2 % excepté si, le domaine de concentration étant tellement faible, les poussières de l'atmosphère ambiante commencent à interférer d'une façon appréciable.

c)Dérive du galvanomètre

La figure VI.16 montre la variation de l'intensité en fonction du temps, le niveau étant maintenu constant. Cette variation se marque par une diminution progressive qui atteint environ 5 % au bout d'une heure. Comme la mesure de chaque solution (passage de l'étalon, de l'eau et de l'échantillon) dure environ deux minutes et que l'on ne teste pas plus de quatre solutions d'affilée, nous pouvons considérer que cette dérive n'influence en aucune façon la lecture.

d) Reproductibilité des mesures

Elle a été testée en étudiant la reproductibilité du rapport des intensités de deux solutions contenant l'une 10 p.p.m., l'autre 5 p.p.m. de potassium et ce, au cours de neuf mesures consécutives. Les résultats, résumés dans le tableau VI.6 , nous permettent de conclure que cette reproductibilité est sujette à des écarts inférieurs à 1 %.

e)Conclusions

L'étude de l'influence qu'ont les divers facteurs physiques sur la mesure des solutions, révèle qu'en fait l'erreur la plus importante provient des fluctuations du galvanomètre. Ces fluctuations donnent aux mesures une imprécision de ± 2 %. Le fait a été confirmé par l'analyse d'une solution de quantité connue en potassium : 20,4 mg. La détermination par spectrophotométrie de flamme a donné comme résultat 20,0 mg. c'est-à-dire une valeur qui s'écarte de 2 % de la valeur réelle.

VI.3.2. Facteurs chimiques

A l'inverse des facteurs physiques, dont l'influence a pu être déterminée par n'importe quelle solution, les facteurs chimiques sont caractéristiques du genre d'échantillon que l'on étudie.

a) Nature du solvant

Les solutions aqueuses, résultats de la fusion des neiges et des glaces antarctiques, ne nécessitent évidemment pas la préparation d'étalons à solvants spéciaux ; l'eau tridistillée convient parfaitement.

b) Interactions entre éléments

La détermination du spectre de masse d'un échantillon de glace antarctique nous a renseigné sur les éléments qui, par leurs quantités, pourraient éventuellement exercer une influence sur la détermination spectrophotométrique du sodium. Ces éléments sont le potassium, le calcium et le magnésium, très certainement engagés dans des combinaisons avec les anions chlore, sulfate et nitrate.

Pour étudier ces influences, nous avons préparé une série de solutions contenant une quantité constante de sodium associée à des quantités variables de ces diverses substances. L'émission de chacune d'elles a été comparée à celle d'un "étalon blanc" c'est-à-dire à une solution contenant uniquement le sodium. Grâce à deux étalons, l'un de 3 et l'autre de 0,6 p.p.m., nous pensons avoir résumé tout le domaine de concentrations dans lequel se situent les quantités de sodium des échantillons. Les résultats sont indiqués dans les tableaux VI.7 à VI.11.

Envisageons le cas de chaque élément. Pour la concentration en sodium de 3 p.p.m. l'influence du potassium commence à se marquer par un effet positif, supérieur à l'erreur de lecture, à partir du rapport de concentration $(Na^+)/(K^+)$ égal à $\frac{1}{2}$. En ce qui concerne la valeur 0,6 p.p.m., l'erreur de lecture peut certainement être estimée à 2,5 % étant donné les sauts brusques du galvanomètre occasionnés par les poussières de l'atmosphère. Dès lors, à part l'effet de 6,5 % ($(Na^+)/(K^+) = 2$) qui paraît être dû à une contamination très possible dans ce domaine de faibles concentrations, l'influence du potassium semble se marquer à partir du rapport $(Na^+)/(K^+)$ égal à 1/3. Cependant dans tous les échantillons analysés, le rapport $(Na^+)/(K^+)$ ne descend jamais en-dessous de la valeur 1/1, ce qui signifie que le potassium peut être considéré comme étant sans influence dans ceux-ci. Pour les deux domaines de concentrations du sodium, le calcium semble

Tableau : VI.1

Courbe de calibration nº 1

Quantité de Na ppm	Lecture	Bruit de fond	Valeur réelle
6,6	100	0,50	99,5
4,4	71,0	0,50	70,5
2,2	37,5	0,50	37,0
1,32	24,0	0,35	23,6

Tableau : VI.2

Courbe de calibration nº 2

Quantité de Na ppm	Lecture	Bruit de fond	Valeur réelle
4,4	100	0,75	99,2
2,2	54,0	0,75	53,2
1,32	35,2	0,75	34,5
0,88	25,0	0,63	24,3

Tableau : VI.3

Courbe de calibration n° 3

Quantité de Na ppm	Lecture	Bruit de fond	Valeur réelle
2,2	100	1	99,0
1,32	64,5	1	63,5
0,88	47,0	1	46,0

Tableau : VI.4

Courbe de calibration nº 4

Quantité de Na ppm	Lecture	Bruit de fond	Valeur réelle
1,32	100	1,75	98,2
0,88	73,0	1,50	71,5
0,44	34,5	1,25	33,2

Fig. VI.9

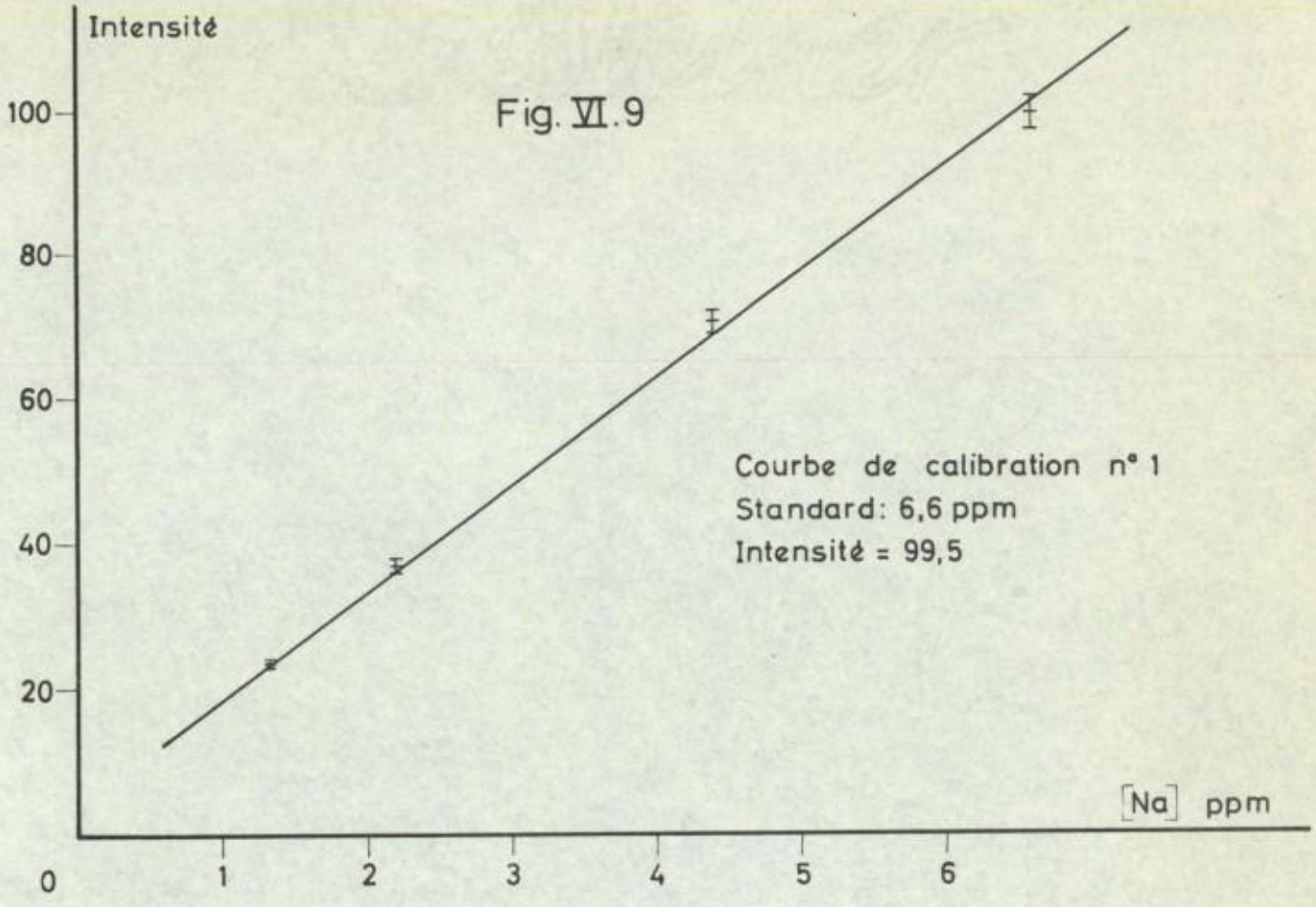


Fig. VI.10

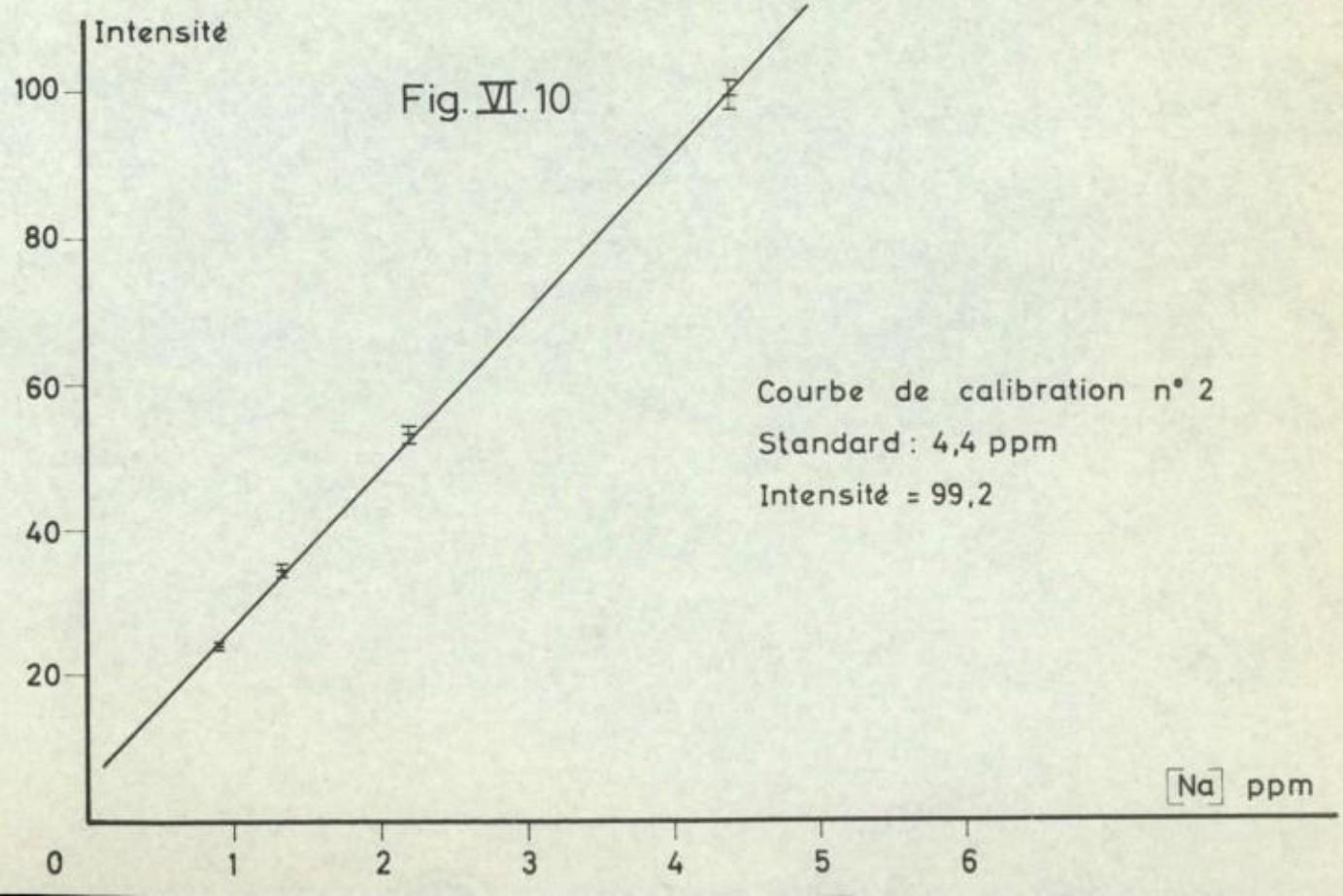


Fig. VI.11

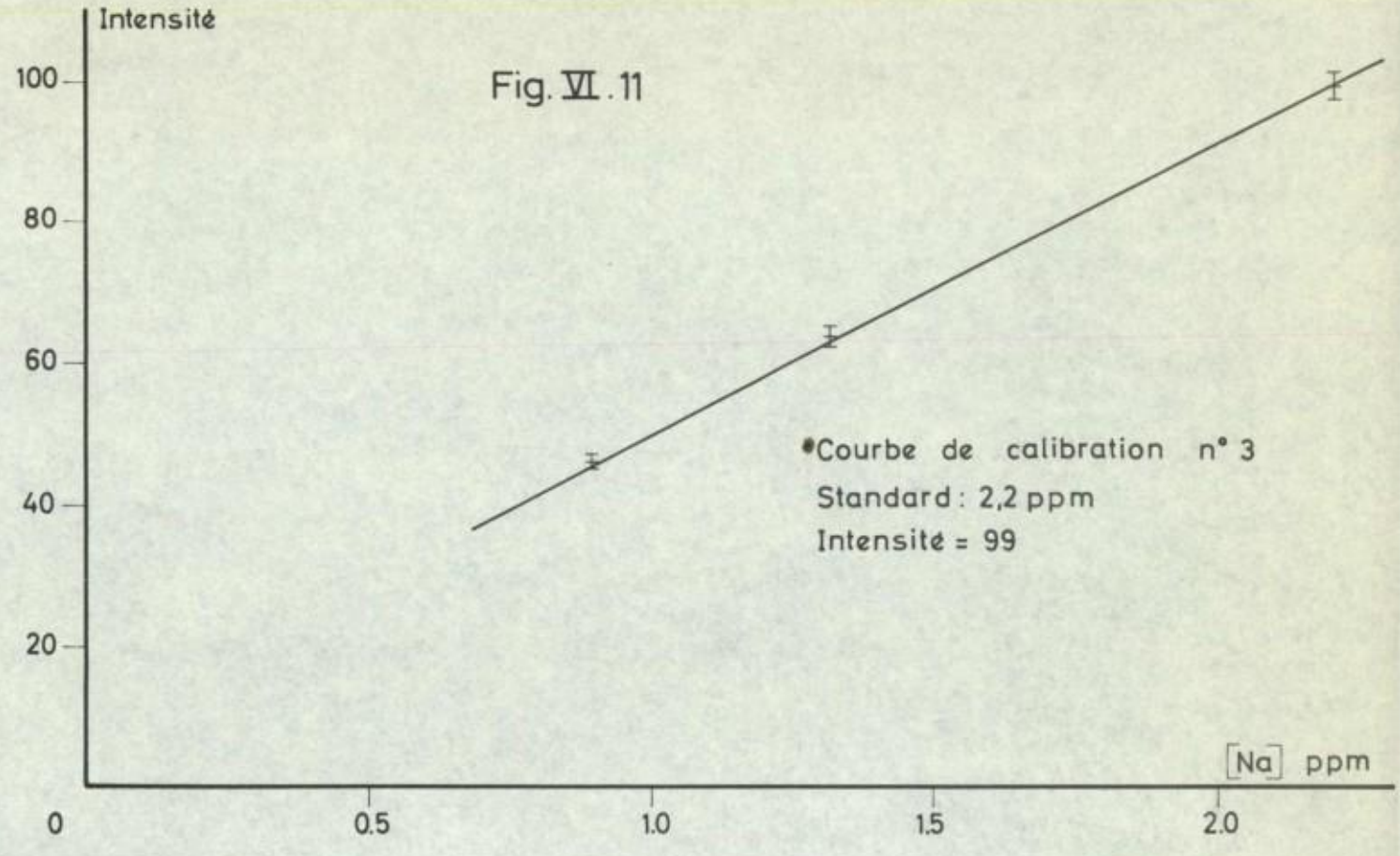


Fig. VI.12

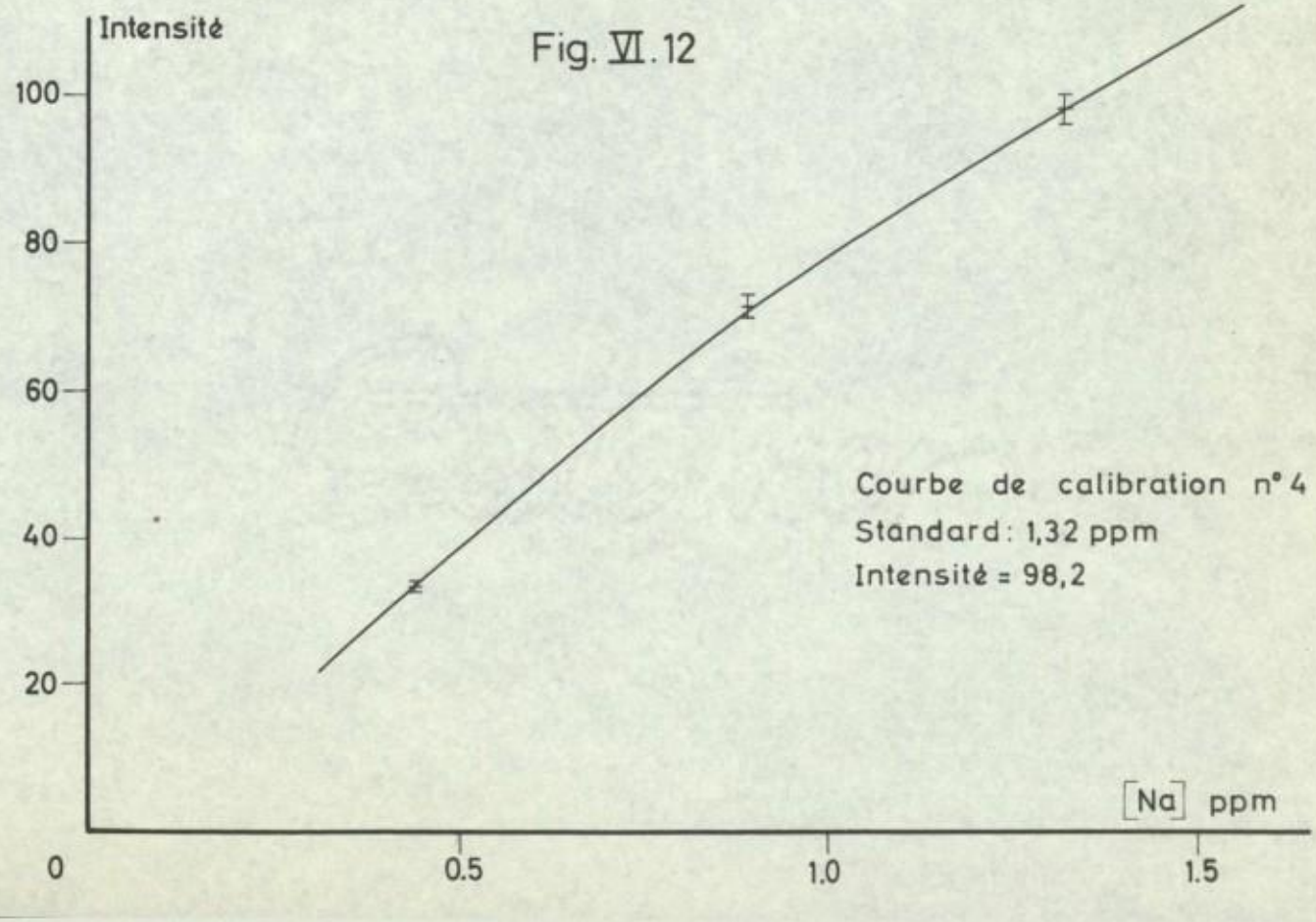


Tableau : VI.5

Courbe de calibration n° 5

Quantité de Na ppm	Lecture	Bruit de fond	Valeur réelle
0,44	100	0,60	99,4
0,35	83,0	0,60	82,4
0,26	59,0	0,60	58,4
0,18	45,0	0,60	44,4
0,09	27,0	0,50	26,5

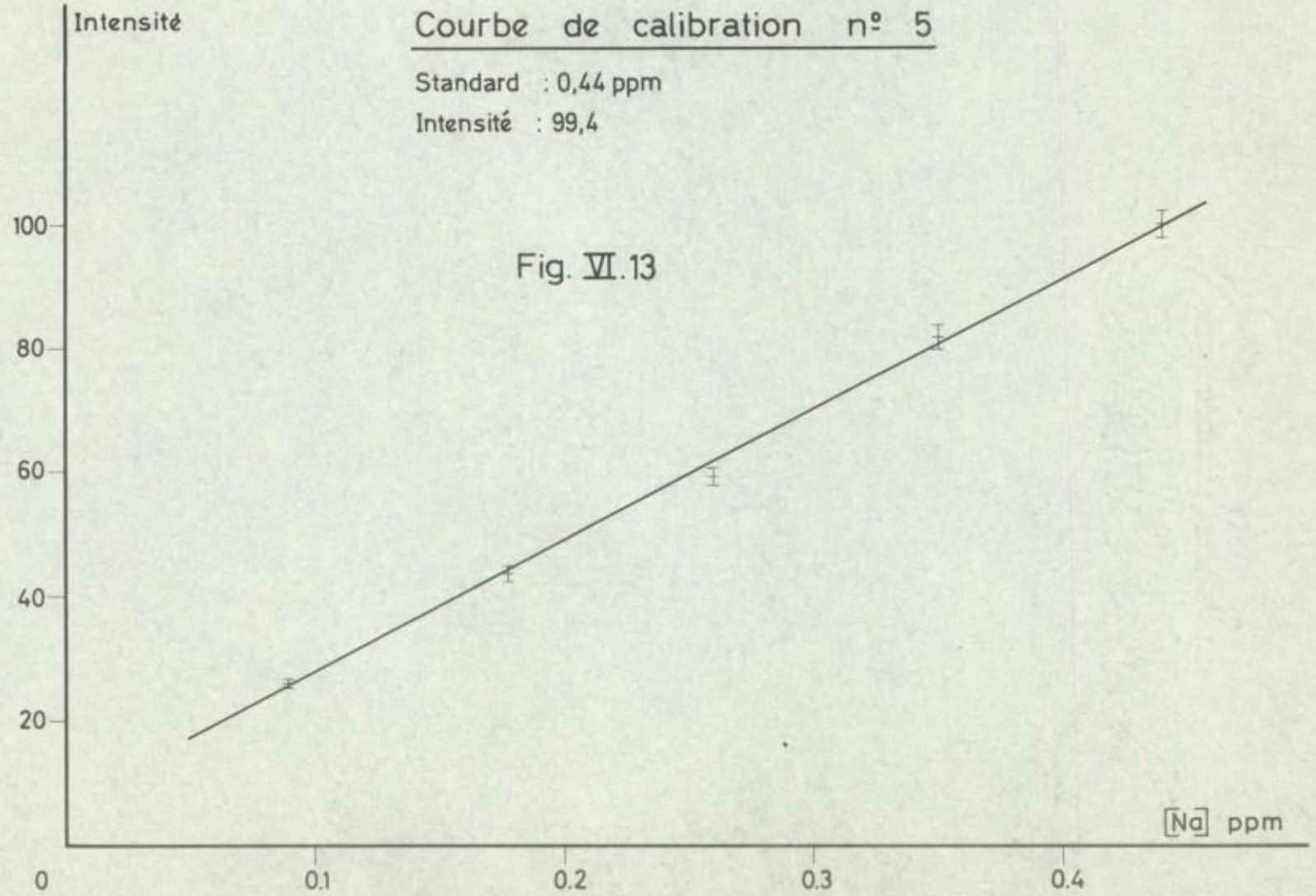

Courbe de calibration n° 5
Standard : 0,44 ppm
Intensité : 99,4
Intensité
100
80
60
40
20
0
0.1
0.2
0.3
0.4
[Na] ppm

Fig. VI.13

Tableau : VI.6

Reproductibilité du rapport d'intensités de deux solutions

Mesure	Solution [K] ppm	Intensité (bruit de fond déduit)	Rapport	Rapport moyen
1	10	84,3	2,11	
	5	39,9		
2	10	83,0	2,10	
	5	39,6		
3	10	83,0	2,09	
	5	39,7		
4	10	82,3	2,10	
	5	39,2		
5	10	82,7	2,11	2,10*
	5	39,3		
6	10	81,7	2,08	
	5	39,2		
7	10	81,7	2,10	
	5	38,9		
8	10	81,3	2,10	
	5	38,8		
9	10	82,1	2,11	
	5	38,8		

* Le fait que ce rapport ne soit pas rigoureusement égal à 2, provient de ce que la variation de l'intensité en fonction de la concentration ne passe pas exactement par l'origine

Tableau : VI.7 Influence du Potassium

Standard		Solution			
[Na] ppm	Intensité	[Na] ppm	[K] ppm	[Na]/[K]	Intensité
3	100	3	0,6	5 / 1	101,4
3	100	3	1,5	2 / 1	100,9
3	100	3	3	1 / 1	101,7
3	100	3	6	1 / 2	102,4
3	100	3	9	1 / 3	101,9
0,6	100	0,6	0,12	5 / 1	102,5
0,6	100	0,6	0,3	2 / 1	106,5
0,6	100	0,6	0,6	1 / 1	102,1
0,6	100	0,6	1,2	1 / 2	99,0
0,6	100	0,6	1,8	1 / 3	103,2

Tableau : VI.8 Influence du Calcium

Standard		Solution			
[Na] ppm	Intensité	[Na] ppm	[Ca] ppm	[Na]/[Ca]	Intensité
3	100	3	0,6	5 / 1	98,9
3	100	3	1,5	2 / 1	99,7
3	100	3	3	1 / 1	100
3	100	3	6	1 / 2	99,6
3	100	3	9	1 / 3	101,5
0,6	100	0,6	0,12	5 / 1	100,8
0,6	100	0,6	0,3	2 / 1	101,4
0,6	100	0,6	0,6	1 / 1	101,8
0,6	100	0,6	1,2	1 / 2	100,6
0,6	100	0,6	1,8	1 / 3	106,8

Fluctuation du galvanomètre
(solution de [K] de 1000 ppm)

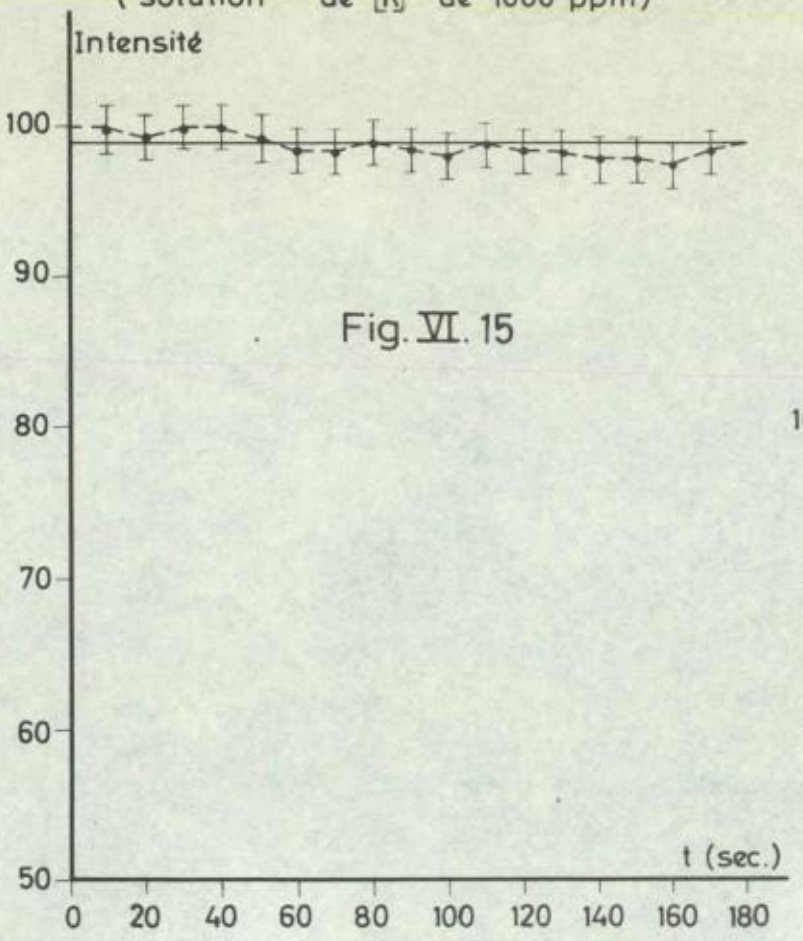


Fig. VI. 15

Variation de l'intensité en fonction de l'abaissement du niveau de la solution

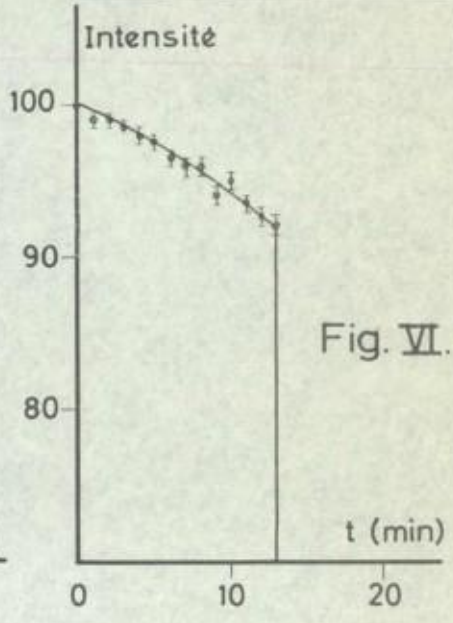


Fig. VI. 14

Dérive du galvanomètre
(solution de [K] de 1000ppm)

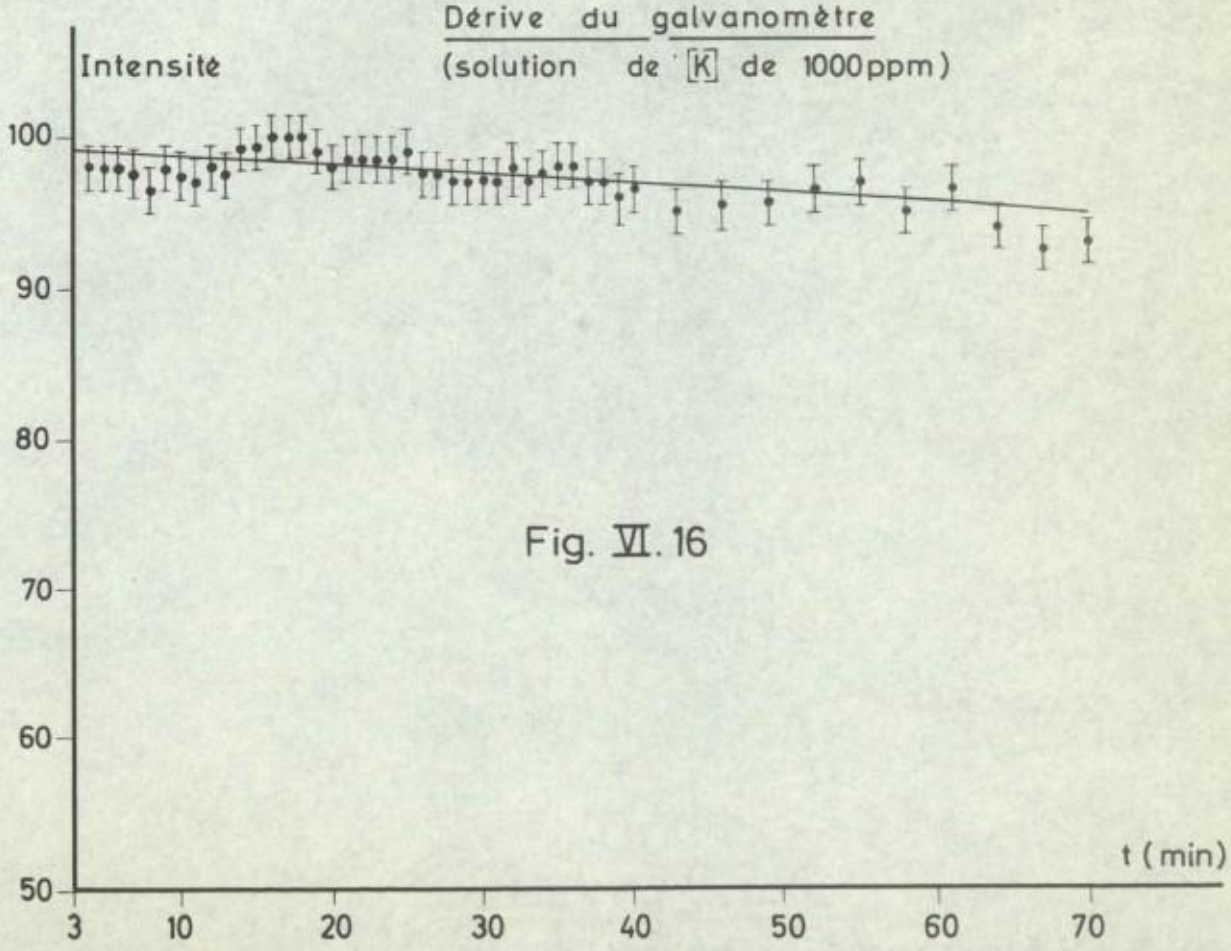


Fig. VI. 16

Tableau: VI.9 Influence du magnésium

Standard		Solution			
[Na] ppm	Intensité	[Na] ppm	[Mg] ppm	[Na]/[Mg]	Intensité
3	100	3	0,53	5,73	100,2
3	100	3	1,31	2,3	100,4
3	100	3	2,63	1,15	100,9
3	100	3	5,25	0,58	99,9
3	100	3	7,88	0,38	101,6
0,6	100	0,6	0,11	5,73	107,9
0,6	100	0,6	0,26	2,3	101,6

Tableau: VI.10 Influence du radical Sulfate

Standard		Solution			
[Na] ppm	Intensité	[Na] ppm	[SO_4] ppm	[Na]/[SO_4]	Intensité
3	100	3	0,6	5/1	98,9
3	100	3	1,5	2/1	98,7
3	100	3	3	1/1	97,4
3	100	3	6	1/2	97,6
3	100	3	9	1/3	97,2
0,6	100	0,6	0,12	5/1	99,7
0,6	100	0,6	0,3	2/1	101,5
0,6	100	0,6	0,6	1/1	99,0
0,6	100	0,6	1,2	1/2	98,6
0,6	100	0,6	1,8	1/3	98,2

Tableau : VI. 11

Influence du radical Nitrate

Standard		Solution			
[Na] ppm	Intensité	[Na] ppm	[NO_3] ppm	[Na]/[NO_3]	Intensité
3	100	3	0,6	5/1	98,5
3	100	3	1,5	2/1	97,3
3	100	3	3	1/1	99,6
3	100	3	6	1/2	98,8
3	100	3	9	1/3	98,2
0,6	100	0,6	0,12	5/1	100,1
0,6	100	0,6	0,3	2/1	99,5
0,6	100	0,6	0,6	1/1	99,1
0,6	100	0,6	1,2	1/2	98,2
0,6	100	0,6	1,8	1/3	100

n'avoir aucune influence pour des rapports de $(Na^+)/(Ca^{++})$ allant jusqu'à $\frac{1}{2}$. Or, cette valeur n'est jamais atteinte dans les échantillons, ce qui fait que la conclusion est identique à celle du potassium. Dans le cas du magnésium, aucun effet n'apparaît pour la concentration en sodium de 3 p.p.m. Pour ce qui est de la valeur 0,6 p.p.m. , une contamination doit s'être introduite pour le rapport $(Na^+)/(Mg^{++})$ égal à 5,7, ainsi que semble le démontrer l'absence d'influence pour le rapport suivant qui est de 2,2. Celui-ci étant considéré comme la limite du dit rapport dans les échantillons, le magnésium n'exerce lui non plus aucune influence. Les conclusions sont identiques pour le chlore, car tous ces éléments ont été ajoutés sous forme de chlorures. Le radical sulfate est sans influence jusqu'au rapport $(Na^+)/(SO_4^=)$ égal à 1/1 pour la région 3 p.p.m., pour la région 0,6 p.p.m. aucun effet n'apparaît. Le nitrate est sans influence quels que soient le domaine de concentration en sodium et le rapport des concentrations.

Nous avons vu au paragr. (IV.1.2.1) qu'au cours d'un mélange de plusieurs éléments, les effets individuels qu'ils ont sur l'un d'entre eux ne sont pas additifs. Dès lors, pour conclure à l'absence d'interférence, nous avons complété notre étude par la préparation d'un échantillon synthétique contenant les éléments ci-dessus dans les proportions limites (c'est-à-dire les proportions les plus élevées rencontrées au cours de l'analyse des échantillons) et par son analyse. Le résultat a parfaitement confirmé l'absence d'interférence.

VI.3.3. Conclusions

Nous avons passé en revue les divers facteurs physiques et chimiques dont dépend la précision des mesures, par spectrophotométrie de flamme, du sodium dans les échantillons antarctiques. Cette étude nous a permis d'évaluer cette précision à 2 ou 3 % et ce vu les très faibles teneurs en sodium rencontrées.

VI. 4. Résultats

Les résultats sont résumés dans les tableaux VI.12 à VI.17.

La détermination des quantités de sodium dans les échantillons marqués d'une astérisque a été effectuée à l'aide de deux étalons et de la relation

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)}{(I_2 - I_1)} (I_x - I_1)$$

Tableau VI.12

Teneur en sodium des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de l'océan

Echantillon	Teneur en sodium ppm
ED_1	2,28
ED_2	1,22
ED_3	1,17
ED_4	2,7
ED_5*	0,26

Tableau : VI.13

Teneur en sodium des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la côte

Echantillon	Teneur en Na (ppm)	Echantillon	Teneur en Na (ppm)	Echantillon	Teneur en Na (ppm)
RL_1	2,3	PL_1*	0,45	Pointe Blanche	0,120
RL_2	1,10	PL_2	0,70		
RL_3	1,84	PL_3	4,3		
RL_4*	45,1	PL_4	1,18		
RL_5	0,170	PL_5	2,8		
		PL_6	1,35		
		PL_7*	0,32		

Tableau : VI.14

Teneur en sodium des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la région : côte → montagnes

Echantillon	Teneur en sodium ppm
BW_1	0,57
BW_2	0,58
BW_3	0,70
BW_4	0,56
BW_5	0,43
BD_5	1,60
BD_6	0,78
BW_6^*	0,31
BW_7^*	0,43
BW_8^*	0,28
BW_9^*	0,36
BW_{10}^*	0,72
BD_7^*	0,28

Tableau : VI.15

Teneur en sodium des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la région montagneuse et du Pôle Sud

Echantillon	Teneur en sodium (ppm)	Echantillon	Teneur en sodium (ppm)	Echantillon	Teneur en sodium (ppm)
BG_1	0,94	BE_1	1,80	BL_1	3,0
BG_2	0,60	BE_2^*	0,53	BL_2	2,6
BG_3	0,40	BE_3^*	0,44	BL_3	7,2
BG_4	0,66	BE_4	0,73	BL_4	3,4
BG_5	0,49	BE_5	0,76	BD_2	0,28
BG_6	1,04	BE_6^*	0,49	BD_3	0,85
BG_7	1,17	BE_7	0,21	BD_4	0,52
BG_8	0,53	BE_8	0,48	BD_1	2,48
BG_9	0,44	BE_9	0,96	BD_{11}	2,54
BG_{10}^*	0,38	BE_{10}	0,32	Belgica	< 0,10
BG_{11}	1,30	BJ_1	0,72	Pôle Sud	0,0031
BG_{12}	0,80	BJ_2	0,25		
BG_{13}	0,81				
BG_{14}	0,80				
BG_{15}	0,58				

Tableau : VI. 16

Teneur en Sodium des échantillons de précipitations au – dessus de la base Roi Baudouin

Echantillon	Teneur en Sodium ppm
BP_1^*	0,47
BP_2^*	0,61
BP_3	4,25
BP_4	2,34
BP_5 et BP_{20}	0,110 et 0,100
BP_6 et BP_{18}	0,24 et 0,27
BP_7	0,25
BP_8	< 0,1
BP_9	0,28
BP_{10}	0,47
BP_{11} et BP_{19}	0,37 et 0,38
BP_{12}	0,72
BP_{14}^*	0,44
BP_{21}	1,44
BP_{22}	0,48

Tableau VI.17

Teneur en Sodium (Na) des échantillons BT du puits de 16 mètres creusé à la Base Roi Baudouin

Echant.	[Na] ppm	Echant.	[Na] ppm	Echant.	[Na] ppm	Echant.	[Na] ppm	Echant.	[Na] ppm	Echant.	[Na] ppm
1	0,91	24	0,25	46	0,29	67	0,198	83	0,23	103 bis b	0,25
2	0,22	24bis	0,26	47	0,41	67bis	0,31	84	0,77	104	1,80
3	0,22	25	0,26	47a	0,27	68	0,21	85	0,77	104bis	0,123
4	0,33	26	0,27	48	0,48	68bis	0,20	86	1,09	105	0,31
5	0,21	27	0,27	49	0,56	68ter	0,23	87	0,74	106	0,34
6	0,33	28	0,56	50	0,77	69	0,22	88	0,46	107	0,28
7	0,51	29	0,40	51	0,42	69bis	0,34	89	0,29	108	0,28
8	0,49	30	0,40	52	0,55	70	0,37	90	0,61	109	0,31
9	0,35	31	0,37	53	0,39	70bis	0,29	91	0,62	110	0,32
10	0,47	32	0,23	53	0,44	71	0,29	92	0,53	111	0,23
11	0,59	33	0,25	54	0,27	72	0,176	93	0,39	112	0,36
12	2,0	34	0,37	54bis	0,43	73	0,29	94	0,37	112bis	0,34
13	0,40	35	0,32	55	0,23	74	0,189	95	0,68	113	0,24
14	0,62	36	0,24	56	0,47	75	0,32	95bis	0,84	113bis	0,37
15	0,34	37	0,30	57	0,26	76	contaminée	96	0,28	114	0,176
16	0,50	38	0,26	58	0,35	77	0,24	96bis	0,39	115	0,202
17	0,75	39	0,33	59	0,198	78	0,141	97	0,198	116	0,41
18	0,40	40	0,47	60	0,189	79	0,34	98	0,37	117	0,26
19	1,17	41	0,53	61	0,57	80	0,38	99	0,55	118	0,33
20	0,194	39,40,41 bis	0,45	62	0,47	80a	0,46	100	0,38	119	0,24
21	0,35	42	0,48	63	0,89	80bis	0,26	101	0,38	120	0,22
22	0,41	43	0,60	64	0,84	81	0,36	102	0,163	121	0,31
22bis	0,38	44	0,41	65	0,25	81bis	0,34	103	1,08	122	0,40
23	0,25	45	1,14	66	0,33	82	0,66	103 bis a	0,44		

CHAPITRE VII. LE CHLORE (PAR COLORIMETRIE)

VII.1. Principes de la méthode

Le chlore, présent sous forme de chlorure, a été déterminé par une méthode colorimétrique indirecte (SNELL et SNELL 1949).

Lorsque du chromate d'argent est plongé dans de l'eau, la réaction $Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2\ Ag^+ + CrO_4^=$ est très limitée, vu la quasi insolubilité du chromate (environ 2 mg par 100 cc d'eau). L'équilibre peut cependant être déplacé vers la droite si up des deux ions disparaît du champ réactionnel au fur et à mesure de son apparition. C'est ce qui se passe en présence de l'ion Cl^-, du fait de la précipitation du chlorure d'argent. Tout se résume dès lors en une réaction d'échange :

$$2\ Cl^- + Ag_2CrO_4 \longrightarrow 2\ AgCl\downarrow + CrO_4^=$$

La fin de cette réaction coïncidant avec la disparition totale de Cl^-. Le radical $CrO_4^=$ libéré (un $CrO_4^=$ pour 2 Cl^-) peut être alors dosé colorimétriquement par la méthode dite de la "diphénylcarbazide".

En effet, en solution acide, la diphénylcarbazide donne en présence de chrome hexavalent un produit violet, soluble, dont la formule n'est pas connue (on pense qu'il doit s'agir d'un complexe carbazone-Cr^{2+}) et dont la longueur d'onde d'absorption maximum se situe à 540 millimicrons (figure VII.1.).

L'acidité idéale de la solution pour la formation de ce complexe est de 0,2 N.

Pour de plus faibles acidités, la couleur ne se développe pas immédiatement, alors que en milieu 0,2 N la coloration maximum apparaît après quelques secondes. De plus, elle est dans ce cas parfaitement stable, ce qui n'est pas vrai pour des solutions dont l'acidité est supérieure à 0,2 N.

Cette méthode de dosage du chlore est limitée du point de vue sensibilité, par la solubilité, bien que très faible, du chromate d'argent et par la sensibilité même de l'appareil utilisé.

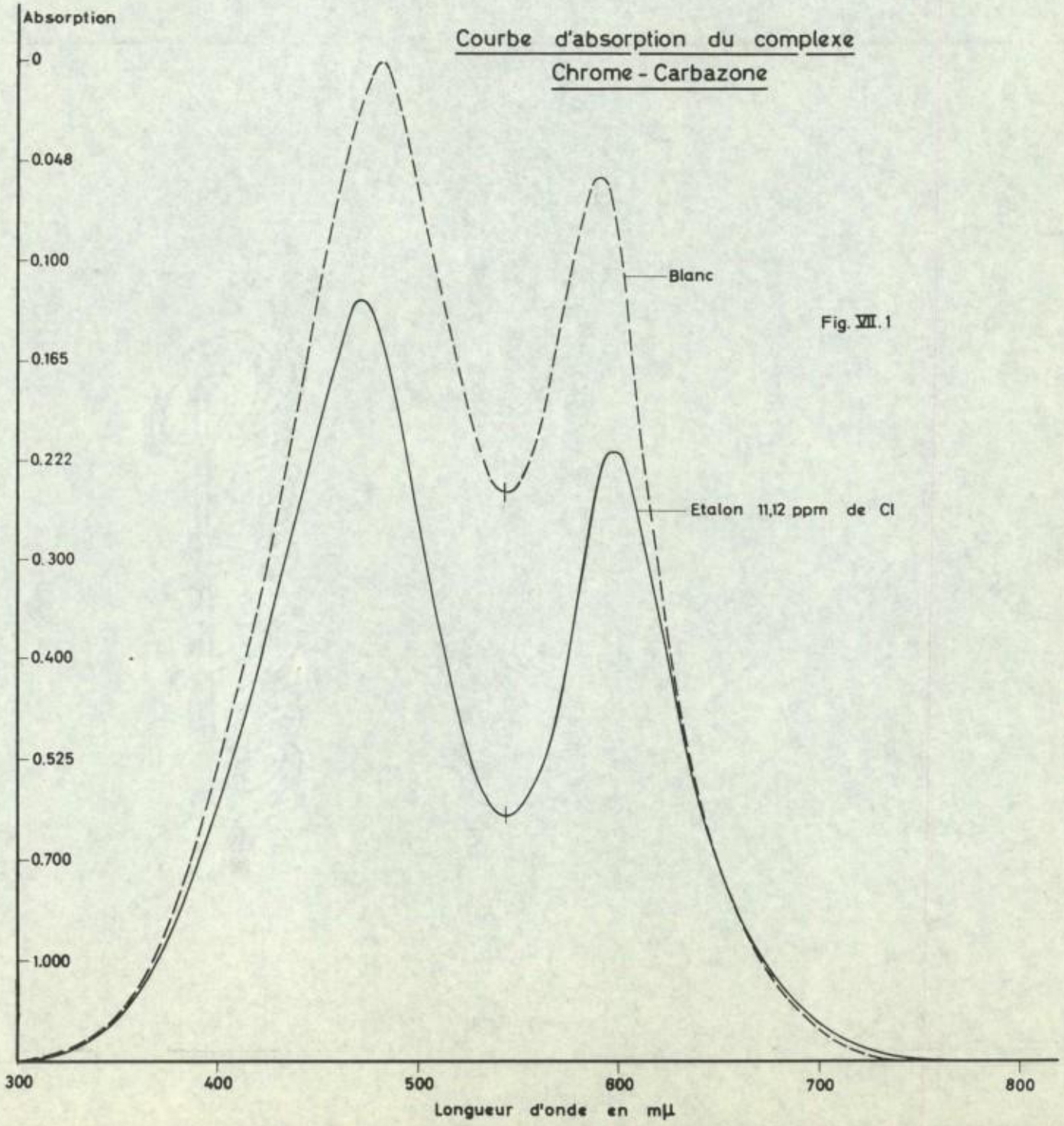

Courbe d'absorption du complexe
Chrome - Carbazone
Absorption
0
0.048
0.100
0.165
0.222
0.300
0.400
0.525
0.700
1.000
Blanc
Etalon 11,12 ppm de Cl
300
400
500
600
700
800
Longueur d'onde en mμ

Fig. VII. 1

Un rapide calcul montre que le dosage du radical chromate ($CrO_4^{=}$) libéré du fait de la solubilité de 2 mg de chromate d'argent dans 100 cc d'eau entraîne la conclusion erronée de la présence de 4 ppm de chlore (Cl^-).

Cette sorte de "bruit de fond" permanent enlève toute signification aux déterminations de quantités plus faibles.

Enfin, l'appareillage dont nous disposons ne détecte plus d'une façon précise, les teneurs en chlore (Cl^-) inférieures à 4 ou 5 ppm, valeurs qui constituent donc la limite de sensibilité de cette méthode.

VII.2. Techniques expérimentales

VII.2.1. Concentration des échantillons

D'après les mesures de sodium et le rapport chlore (Cl^-)/sodium(Na^+) que nous pensions trouver dans les échantillons, un nombre restreint de ceux-ci devaient posséder une quantité de chlore supérieure à celle constituant la limite de sensibilité. C'est pourquoi il a fallu concentrer les échantillons. Ces concentrations se sont effectuées dans un ballon en quartz. Pour nous mettre à l'abri des pertes par projection, nous avons surmonté le ballon d'une colonne où étaient empilés des débris de quartz.

VII.2.2. Réactifs utilisés

a) Chromate d'argent : Se prépare en ajoutant à une solution bouillante de nitrate d'argent (10 % en nitrate d'argent), une solution de chromate de potassium (5,5 % en chromate de potassium). Après filtration sur creuset filtrant et lavage à l'eau tridistillée, le précipité de chromate d'argent est séché durant une nuit, dans une étuve, à la température de 60° C puis durant 6 heures à 110°C.

b) Carbonate de magnésium

c) Acide sulfurique : Solution I N, obtenue par la dilution de 6 cc d'acide sulfurique 18 M dans 200 cc d'eau.

d) Diphénylcarbazyde : ce réactif est ajouté sous la forme d'une solution contenant 4 grammes de diphénylcarbazyde et 8 grammes d'anhydride phtalique dissous dans 200 cc d'alcool éthylique.

e) Solutions-étalons de chlore : obtenues par différentes dilutions d'une solution stock.

VII.2.3. Réaction d'échange

Après concentration de l'échantillon, nous procédons de la façon suivante : dans un petit tube à centrifugation, d'une capacité d'environ 1 cc, est introduite au moyen d'une spatule en acier inoxydable, un large excès de chromate d'argent et une autre quantité, également en excès, de carbonate de magnésium. Ce dernier neutralise l'excès d'acidité de la solution. Cette opération est nécessaire du fait de la solubilité du chromate d'argent dans les solutions acides.

A ces deux substances est additionnée une quantité quelconque de l'échantillon concentré. Après une agitation d'environ une minute et une centrifugation de dix minutes, une partie du liquide surnageant (0,7 à 0,8 cc) est prélevée au moyen d'une pipette à piston, graduée au centième de cc. Ce liquide surnageant contient, rappelons-le, le radical chromate libéré.

Cette opération doit être effectuée avec le plus grand soin afin de ne pas entraîner de particules du précipité, celui-ci contenant bien entendu le chromate d'argent en excès qui pourrait interférer.

0,5 cc de la solution contenue dans la pipette sont ensuite délivrés dans un matras de 5 cc. Afin d'éviter les erreurs dues aux imperfections éventuellesdes pipettes, la même pipette est toujours utilisée et le demi cc délivré est toujours celui qui est compris entre les graduations 0,2 et 0,7.

A ce demi cc est ajouté 1 cc d'une solution d'acide sulfurique normale.

Après y avoir ajouté un dixième de cc de la solution de diphénylcarbazyde, la solution est mise au trait à l'aide d'eau tridistillée.

VII.2.4. Colorimétrie

L'analyse d'un échantillon comprend 6 manipulations telles que celle décrite ci-dessus, menées parallèlement : quatre pour l'échantillon, une pour un étalon et une pour un blanc (eau tridistillée plus réactifs). Grâce à ce dernier, il est possible de retrancher automatiquement les apports accidentels de chlore (Cl^-) ou de chromate ($CrO_4^=$) qui peuvent provenir des réactifs, de l'atmosphère, de la vaisselle ainsi que l'apport permanent dû à la solubilité du chromate d'argent.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre du type Zeiss PMQ II.

Le sélectionneur de longueur d'onde et l'appareil de mesure sont identiques à ceux utilisés pour la spectrophotométrie de flamme (voir chapitre VI).

L'absorption du blanc étant réglée potentiométriquement à zéro, celle de l'étalon et celle de l'échantillon sont liées par la relation

$$\frac{\text{absorption étalon}}{\text{absorption éch.}} = \frac{[Cl^-]\ \text{étalon}}{[Cl^-]\ \text{éch.}} \qquad (1)$$

ceci à condition que la variation de l'absorption en fonction de la concentration en chlore (Cl^-) soit linéaire (voir paragraphe : précision des résultats).

Sont considérés comme bons, des résultats concordants obtenus par trois manipulations différentes.

VII.3. Précision des résultats

VII.3.1. Reproductibilité des mesures

Nous avons testé la reproductibilité des mesures en effectuant 7 manipulations différentes d'une même solution contenant 14 ppm de chlore (Cl^-).

Pour chaque solution, 3 lectures se succédant toutes les cinq minutes nous renseignent sur la stabilité de la couleur. Les résultats indiqués dans le tableau VII.1 montrent que les écarts entre la valeur moyenne, qui est de 0,415, et les valeurs extrêmes ne dépassent pas 3 à 4 %

VII.3.2. Linéarité

La relation (1) n'est valable que si la variation de l'absorption en fonction de la concentration en chlore (Cl^-) est linéaire. Nous avons vérifié cette linéarité ainsi qu'en témoignent le tableau VII.2. et la figure VII.2.

VII.3.3. Interférences

Parmi la multitude des éléments présents dans les échantillons, certains, à condition toutefois que leur concentration soit suffisamment élevée, peuvent gêner la détermination du chlore (Cl^-). Nous pensons par exemple au brome (Br^-) et à l'iode (I^-) dont le comportement doit être identique, lors de la réaction d'échange, à celui de Cl^-, ou encore au fer ferrique (Fe^{3+}) qui forme un complexe coloré avec le réactif du radical chromate ($CrO_4^=$).

Soit pour vérifier l'absence, soit pour mesurer l'importance de ces interférences, nous avons ajouté à deux échantillons, dont les teneurs en chlore (Cl^-) ont été mesurées préalablement, une quantité connue de cet élément, et nous avons vérifié si par l'analyse de cette nouvelle solution nous retrouvions la quantité ajoutée.

Nous avons choisi des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de l'océan et au-dessus de la côte, là où les concentrations des éléments gênants devraient être les plus élevées.

Les résultats, indiqués dans le tableau VII.3. montrent l'absence complète d'interférences.

Tableau : VII.1

Reproductibilité des mesures

Mesure	[Cl] ppm	Absorption			Moyenne
1	14	0.425	0.425	0.426	0.425
2	14	0.430	0.431	0.431	0.430
3	14	0.417	0.416	0.419	0.417
4	14	0.396	0.396	0.396	0.396
5	14	0.398	0.399	0.398	0.398
6	14	0.405	0.405	0.406	0.405
7	14	0.399	0.400	0.400	0.400

Tableau : VII.2

Variation de l'absorption en fonction de la concentration en Chlore (Cl)

[Cl] ppm	Absorption
0	0
4,6	0,160
7,4	0,324
11,1	0,445
14,0	0,582
18,5	0,777

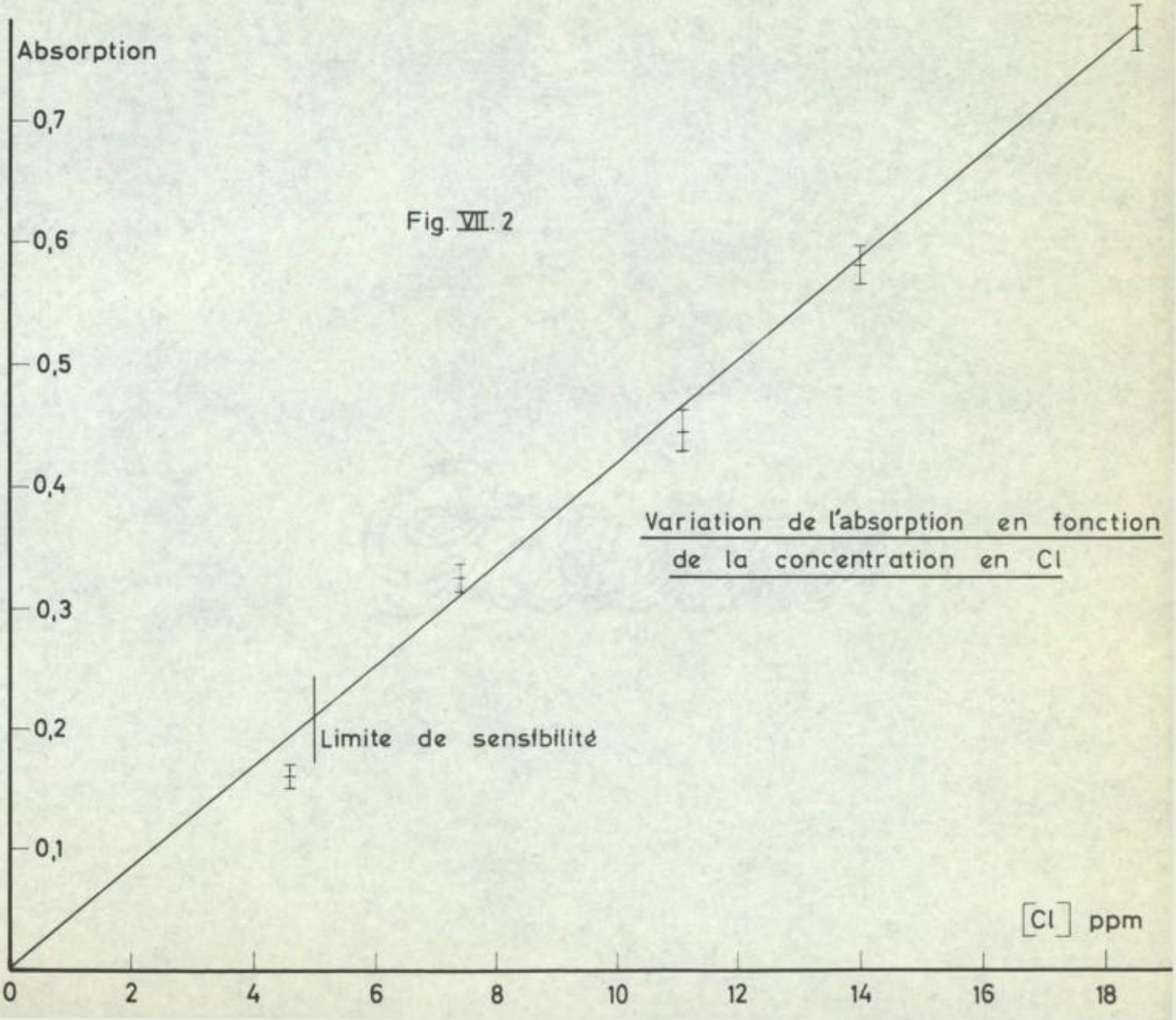


Fig. VII. 2

Variation de l'absorption en fonction de la concentration en Cl

Tableau : VII.3

Interférences éventuelles

Addition de [Cl]				Colorimétrie					
Echantillon	[Cl] ppm échantillon	[Cl] ppm ajoutée	[Cl] ppm nouvelle solution	[Cl] ppm étalon	Absorption étalon	Absorption échantillon	[Cl] ppm échantillon	[Cl] moyen	Comparaison
ED_2	8.00	11.1	9.56	11.1	0.393	0.342	9.67	9.51	9.51 au lieu de 9.56
						0.352	9.95		
					0.398	0.325	9.08		
						0.335	9.35		
RL_1	8.92	7.41	8.17	7.41	0.260	0.271	7.73	8.01	8.01 au lieu de 8.17
						0.272	7.73		
					0.230	0.268	8.59		

VII.4. Conclusions

Nous avons étudié les divers facteurs (reproductibilité, linéarité, interférences) dont dépend la précision des déterminations de chlore (Cl^-) effectuées par la méthode décrite ci-dessus.

C'est incontestablement la reproductibilité des mesures qui définit la précision de celles-ci. Nous pensons pouvoir estimer cette précision à ± 4 % qui peut atteindre ± 5 % pour les cas les moins favorables, c'est-à-dire pour les plus faibles teneurs en chlore (Cl^-), proches de la limite de sensibilité.

Le fait est d'ailleurs confirmé par l'analyse de solutions dont les concentrations étaient connues. Les résultats sont indiqués dans le tableau VII.4.

VII.5. Résultats

Les résultats sont indiqués dans les tableaux VII.5., VII.6., VII.7., VII.8 et VII.9.

Les rapports entre les quantités de sodium et celles des autres éléments ont de fortes chances d'être identiques dans les échantillons représentatifs des précipitations au-dessus des montagnes si ces échantillons proviennent d'un même puits creusé au sein d'un glacier.

C'est pourquoi, pour chaque glacier, nous avons confectionné des échantillons moyens en groupant ceux dont les teneurs en sodium étaient semblables.

C'est également en nous basant sur les teneurs en sodium et sur les rapports chlore/sodium prévus dans les échantillons (environ 1,5 au-dessus de l'océan, 1 au-dessus de la côte, 0,5 au-dessus de la région montagneuse) que nous avons déterminé le facteur de concentration à leur faire subir. Ce facteur a été choisi afin d'obtenir dans les échantillons concentrés, des teneurs en chlore de l'ordre de 10 ppm (quantité qui se mesure avec une bonne précision).

Pour certains échantillons (PL_1, PL_3, PL_4, BW_1, BW_5, BD_6, BG_8, $BG_{9.10}$, BG_{11}, $BE_{2.3.4.6.7.}$, $BF_{8.9.}$, BE_{10}, $BJ_{1.2}$, $BL_{1.2.4}$, BD_2, BP_1, BP_5, BP_6, BP_8, BP_{12}, BP_{14}) des facteurs de concentration allant de 10 à 50. auraient entamé

d'une façon trop considérable les réserves d'échantillons que nous possédions et compromis les analyses des autres éléments. La détermination de leur concentration en chlore a fait l'objet de la mise au point d'une autre méthode : la radioactivation (voir chapitre suivant).

Tableau : VII. 4

Précision des mesures

Etalon [Cl] ppm	Etalon absorption	Echantillon absorption	Echantillon [Cl] ppm	Echantillon [Cl] moyen ppm	Echantillon [Cl] réel	Ecarts
11.12	0.430	0.308	7.96			
		0.306	7.87			
	0.437	0.265	~~6.74~~			
		0.285	7.25	7.66	7.41	+ 3.3 %
	0.480	0.323	7.47			
		0.342	7.92			
	0.296	0.212	7.95			
		0.193	7.24			
14.00	0.509	0.388	10.68			
		0.409	11.24	11.4	11.1	+ 3.0 %
	0.447	0.389	12.12			
		0.380	11.90			
18.53	0.669	0.464	~~12.90~~			
		0.476	13.23	13.3	13.9	- 4.2 %
	0.747	0.543	13.51			
		0.533	13.25			

$$\text{Ecarts} = \frac{[Cl]\ \text{trouvé} - [Cl]\ \text{réel}\ (\%)}{[Cl]\ \text{réel}}$$

Tableau : VII. 5

Teneur en Chlore des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de l'océan

Echantillon	Concentrat.	Etalon [Cl] ppm	Etalon absorption	Echantillon concentré absorption	Echantillon concentré [Cl] ppm	Echantillon concentré [Cl] moy. ppm	Echantillon original [Cl] ppm
ED_1	3.47	13.95	0.584	0.558	13.33	13.00	3.7
				0.577	13.78		
			0.672	0.595	12.35		
				0.595	12.35		
			0.496	0.468	13.16		
				0.462	12.99		
ED_2	5.35	11.12	0.378	0.277	8.15	8.00	1.50
				0.268	7.88		
			0.407	0.289	7.89		
				0.297	8.11		
ED_3	5.50	11.12	0.400	0.450	12.51	10.50	1.91
				0.387	10.76		
			0.372	0.350	10.46		
				0.344	10.28		
ED_4	340	13.95	0.654	0.631	13.50	14.07	4,1
				0.660	14.08		
			0.625	0.630	14.06		
				0.655	14.62		
ED_5	25.30	11.12	0.463	0.400	9.61	9.38	0.37
				0.375	9.01		
			0.485	0.420	9.63		
				0.405	9.28		

Tableau : VII.6

Teneur en Chlore des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la côte

Echantillon	Concentra.	Etalon [Cl] ppm	Etalon absorption	Echantillon concentré absorption	Echantillon concentré [Cl] ppm	Echantillon concentré [Cl] moy. ppm	Echantillon original [Cl] ppm
PL_2	13.72	11.12	0.482	0.530	12.23	12.82	0.93
				0.562	12.95		
			0.341	0.407	13.27		
				0.360	~~11.74~~		
PL_5	2.38	7.41	0.203	0.347	12.66	12.28	5.16
				0.326	11.90		
PL_6	4.7	11.12	0.476	0.297	~~6.99~~	8.29	1.76
				0.326	7.62		
			0.390	0.311	8.67		
				0.305	8.69		
			0.261	0.322	~~13.71~~		
				0.187	7.97		
RL_1	3.51	11.12	0.550	0.440	8.90	8.92	2.5
				0.440	8.90		
			0.570	0.530	~~10.34~~		
				0.460	8.97		
RL_2	8.76	13.95	0.715	0.433	8.44	8.55	0.98
				0.444	8.66		
			0.689	0.423	8.56		
				0.380	~~7.60~~		
RL_3	5.54	13.95	0.604	0.292	6.74	6.91	1.24
				0.278	6.42		
			0.618	0.336	7.58		
RL_4	Dilué 5x	11.12	0.561	0.602	11.93	11.74	58.7
				0.616	12.21		
			0.611	0.587	~~10.68~~		
				0.608	11.07		
RL_5	40.82	7.41	0.236	0.327	10.27	10.77	0.26
				0.129	~~4.05~~		
			0.266	0.372	10.36		
				0.398	11.69		

Tableau VII. 7

Teneur en Chlore (Cl) des échantillons représentatifs des précipitations au - dessus de la région : côte → montagnes

Echantillon	Concentrat.	Etalon [Cl] ppm	Etalon absorption	Echantillon concentré absorption	Echantillon concentré [Cl] ppm	Echantillon concentré [Cl] moy.ppm	Echantillon original [Cl] ppm
BW_2	25.82	18.53	0.828 0.930	0.697 0.678 0.734 0.718	15.60 15.17 14.62 14.31	14.93	0.58
BW_3	10.45	7.41	0.275 0.230	0.365 0.240 0.190 0.200	8.39 6.46 6.12 6.44	6.34	0.60
BW_4	11.87	11.12	0.518 0.544	0.413 0.411 0.478 0.464	8.87 8.82 9.77 9.48	9.23	0.78
BD_5	10.35	11.12	0.286 0.632	0.147 0.173 0.445 0.329	5.72 6.72 7.83 5.79	6.07	0.59
BW_6	22.70	7.41	0.380 0.392	0.225 0.178 0.242 0.263	4.39 3.45 4.51 4.97	4.62	0.20
BW_7	16.26	11.12	0.487 0.541	0.336 0.284 0.336 0.322	7.67 6.41 6.91 6.62	6.67	0.41
BW_9	38.45	11.12	0.503 0.492	0.379 0.406 0.411 0.370	8.38 8.98 9.29 8.59	8.62	0.22
BW_{10}	15.64	13 95	0.720 0.659 0.511	0.796 0.820 0.808 0.784 0.637 0.602	15.42 15.88 17.10 16.60 17.33 16.43	16.08	1.03

Tableau : VII.8

Teneur en Chlore (Cl) des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus des montagnes

Echantillon	Mélange	Concentration	Etalon [Cl] ppm	Etalon absorpt.	Echantill. concentré absorpt.	Echantill. concentré [Cl] ppm	Echantill. concentré [Cl] moy. ppm	Echantill. orlginal [Cl] ppm
BG_1	10 cc	12.29	11.12	0.436	0.220	~~5.61~~	4.39	0.36
BG_2	15				0.167	4.25		
BG_3	30			0.467	0.202	4.82		
BG_4	15				0.172	4.10		
BG_5	20							
BG_6	50	9.30	11.12	0.448	0.351	~~7.95~~	6.47	0.69
BG_7	50				0.256	6.35		
				0.448	0.273	6.78		
					0.256	6.35		
BG_{12}	50	14.92	7.41	0.351	0.454	9.58	9.47	0.63
BG_{14}	50				0.456	9.60		
BG_{15}	50			0.318	0.396	9.23		
					0.471	~~10.98~~		
BE_1	–	9.45	7.41	0.287	0.314	8.11	7.37	0.78
					0.293	7.56		
				0.329	0.284	6.44		
BL_3	–	9.77	7.41	0.277	0.805	22.74	22.74	2.33
					0.900	24.09		
			18.53	0.810	0.935	21.39		
					0.865	~~19.74~~		
BD_3	50	9.76	7.41	0.399	0.258	4.79	5.02	0.52
BD_4	50				0.284	5.25		
				0.218	0.150	5.20		
					0.145	4.93		

TABLEAU VII.9

Teneur en chlore des échantillons de précipitation au-dessus de la Base Roi Baudouin

Ech.	Concent.	Etalon [Cl] ppm	Etalon absorpt.	Ech. concent. absorpt.	Ech. conc. [Cl] ppm	Ech. conc. [Cl] moyen ppm	Ech. original [Cl] ppm
BP_2	12,41	13,9 7,4	0,775 0,297	0,213 0,206 0,090 0,160	3,8 3,7 ~~2,24~~ 3,9	3,8	0,31
BP_4	6,17	18,5	0,880 0,860	0,812 0,780 0,807 0,782	17,1 16,4 17,4 16,9	16,9	2,75
BP_7	23,7	7,41	0,178 0,442	0,142 0,158 0,359 0,231	5,9 6,5 6,0 ~~3,9~~	6,2	0,26
BP_9	28,3	13,9	0,616 0,648	0,614 0,600 0,580 0,548	13,9 13,6 12,5 ~~11,8~~	13,3	0,47
BP_{10}	17,7	11,1	0,533 0,540	0,193 0,065 0,201 0,217	4,0 ~~1,36~~ 4,1 4,4	4,2	0,24
BP_{11}	21,2	11,1	0,518 0,559	0,280 0,286 0,442 0,325	6,0 6,1 ~~8,7~~ 6,5	6,2	0,29
BP_{21}	30,78	7,4	0,398	2,2	40,9	40,9	1,33
	5,73	11,1	0,490	0,321 0,318	7,3 7,2	7,3	1,27

CHAPITRE VIII. LE CHLORE (PAR RADIOACTIVATION)

VIII.1. Principes de la méthode

La méthode d'analyse du chlore, par radioactivation, est basée sur les propriétés nucléaires de l'isotope Cl^{38} produit, lors du bombardement d'un échantillon par neutrons thermiques, selon la réaction :

$$_{17}Cl^{37}(n,\gamma)_{17}Cl^{38}$$

Cette réaction possède, pour l'énergie des neutrons thermiques, une section efficace de $0,5.10^{-24} cm^2$ (0,5 barn).

L'isotope $_{17}Cl^{37}$ est présent dans le chlore naturel avec une abondance de 24,6 %.

L'isotope $_{17}Cl^{38}$, de période 37,7 minutes, est émetteur β^- et se désintègre en $Argon^{38}$ (figure VIII.1.). Cette désintégration s'accompagne de l'émission, par deux états excités de l'argon, de rayonnements gamma d'énergie 1,60 et 2,15 Mev. C'est la mesure de ces rayonnements qui permet de déduire la quantité de chlore présente dans l'échantillon (figure VIII.2.).

VIII.2. Techniques expérimentales

VIII.2.1. Préparation des échantillons

Toute contamination AVANT l'irradiation constituant une source d'erreur, la préparation des échantillons s'effectue sous hotte en plastique.

Après avoir été concentré dans un ballon en quartz (voir chapitre précédent) les échantillons sont introduits dans de petits flacons, tarés, en polyéthylène, d'une capacité de 10 cc. Les quantités d'échantillons prélevées sont déterminées par pesée. A chaque échantillon est associée une solution-

Schéma de désintégration de l'isotope Chlore 38

D'après Dzhelepov, B.S, et L.K. Peker : Decay schemes of radioactive nuclei
Pergamon Press 1961

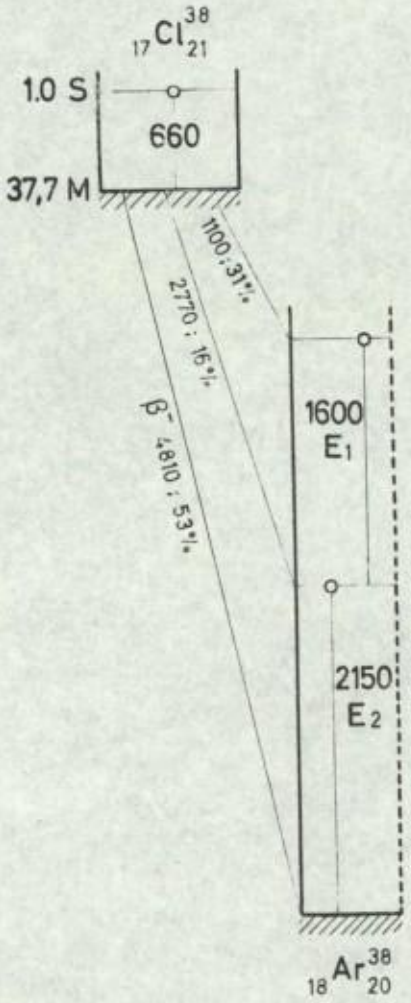
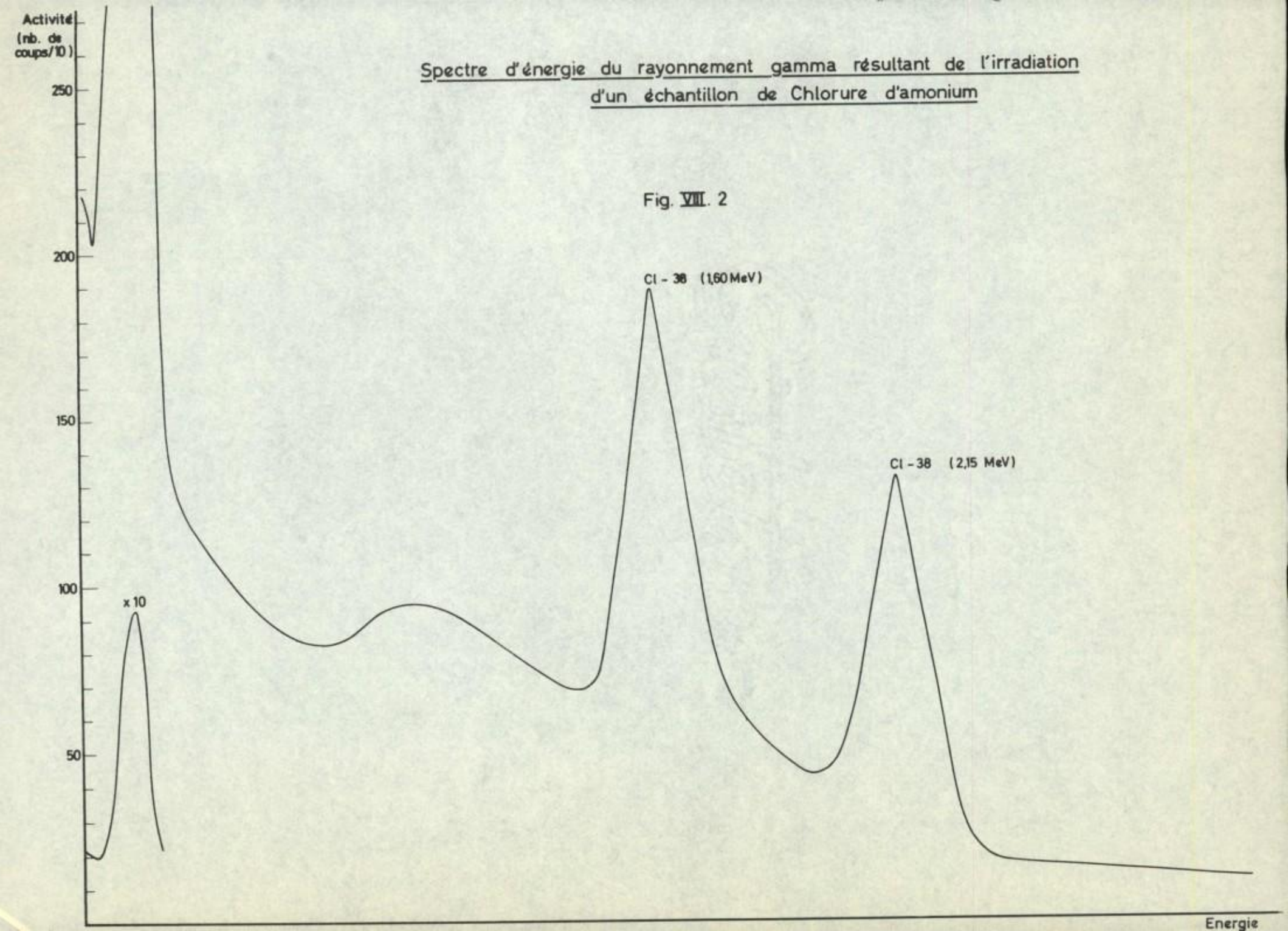


Fig. VIII.1

Spectre d'énergie du rayonnement gamma résultant de l'irradiation d'un échantillon de Chlorure d'amonium

Fig. VIII. 2



étalon, contenant une quantité de chlore (Cl^-) voisine de celle sensée exister dans l'échantillon. Cette dernière est estimée d'après les valeurs des teneurs en sodium et le rapport $(Cl^-)/(Na^+)$ présumé.

VIII.2.2. Irradiation des échantillons et des étalons

Les échantillons sont irradiés au sein du réacteur Br I du Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire (C.E.N.) de Mol.

L'échantillon et le standard sont placés dans un porte-échantillon en nylon et introduits au centre du réacteur par un système d'aspiration (figure VIII.3.) : l'ouverture des vannes V_1 et V_3 provoque l'aspiration du porte-échantillon au centre du réacteur ; celle des vannes V_2 et V_4 l'amène à son point de départ.

Les conditions d'irradiation sont identiques pour les deux solutions : une exposition d'une dizaine de minutes sous un flux d'environ 10^{12} neutrons par seconde et par cm^2. Ce temps d'irradiation est amplement suffisant pour les teneurs en chlore rencontrées.

Du fait de la très grande dilution des échantillons, donc de l'absence de quantités appréciables d'éléments à grande section efficace d'absorption, les éventuelles atténuations du flux de neutrons en leur centre peuvent être considérées comme négligeables.

VIII.2.3. Séparation chimique

A cause de la quantité d'émetteurs gamma présents dans l'échantillon et de la diversité de leurs périodes, la mesure précise de l'activité induite propre au chlore 38 est difficilement réalisable sans avoir recours à une séparation chimique (fig.VIII.4.).

Celle-ci est basée sur la quasi insolubilité (20 microgrammes par cc à 100°) du chlorure d'argent dans l'eau. Cette condition est pratiquement réalisée dans le cas des échantillons et des étalons, du fait de leur très faibles concentrations en composés.

A l'échantillon irradié est ajouté un cc d'une solution contenant 10.000 p.p.m. de chlore (10 milligrammes de Cl^-). Après agitation, le tout est transvasé dans un bécher de 100 cc et porté à ébullition.

Système d'introduction des échantillons au sein du réacteur BR I

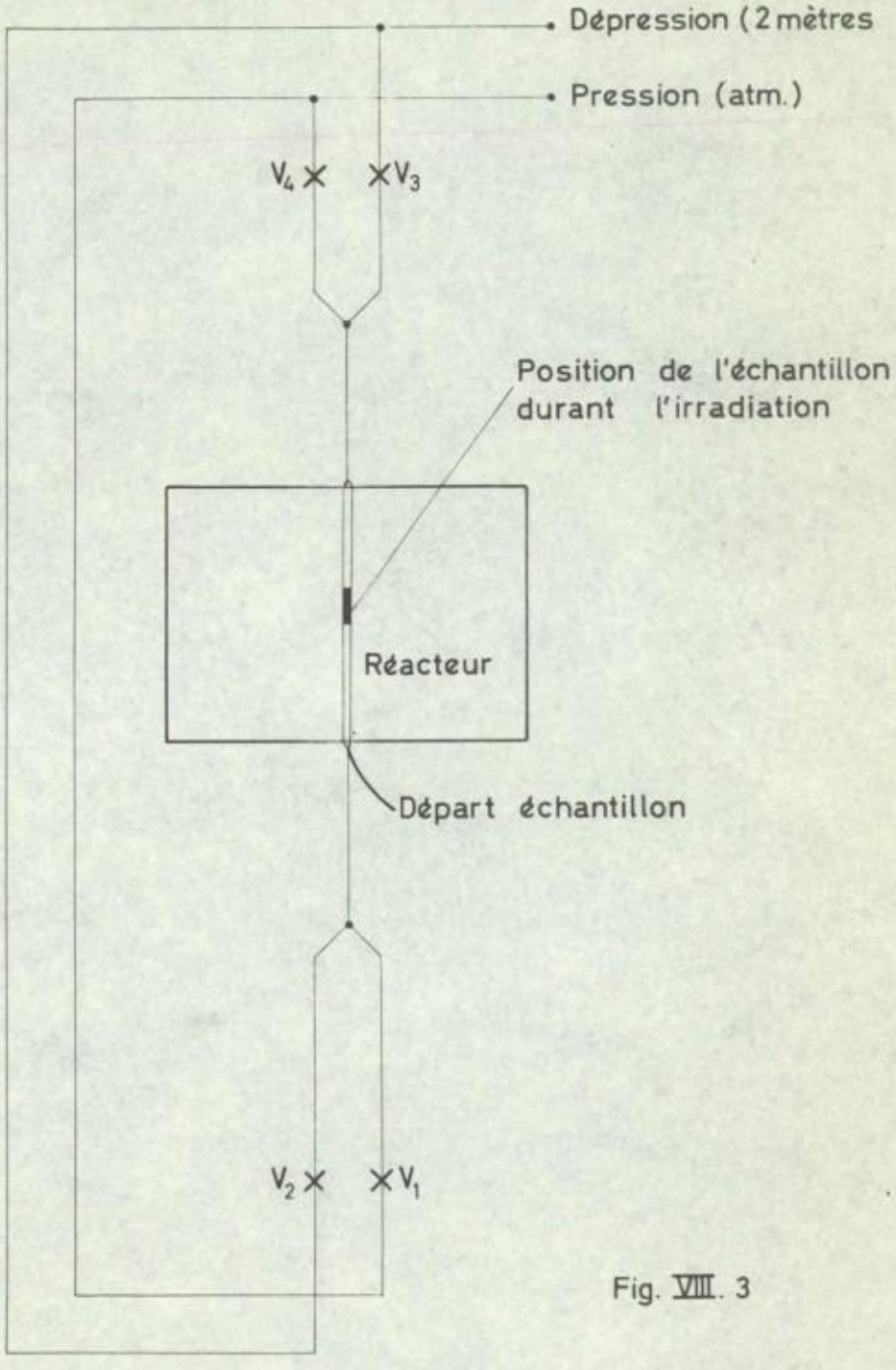
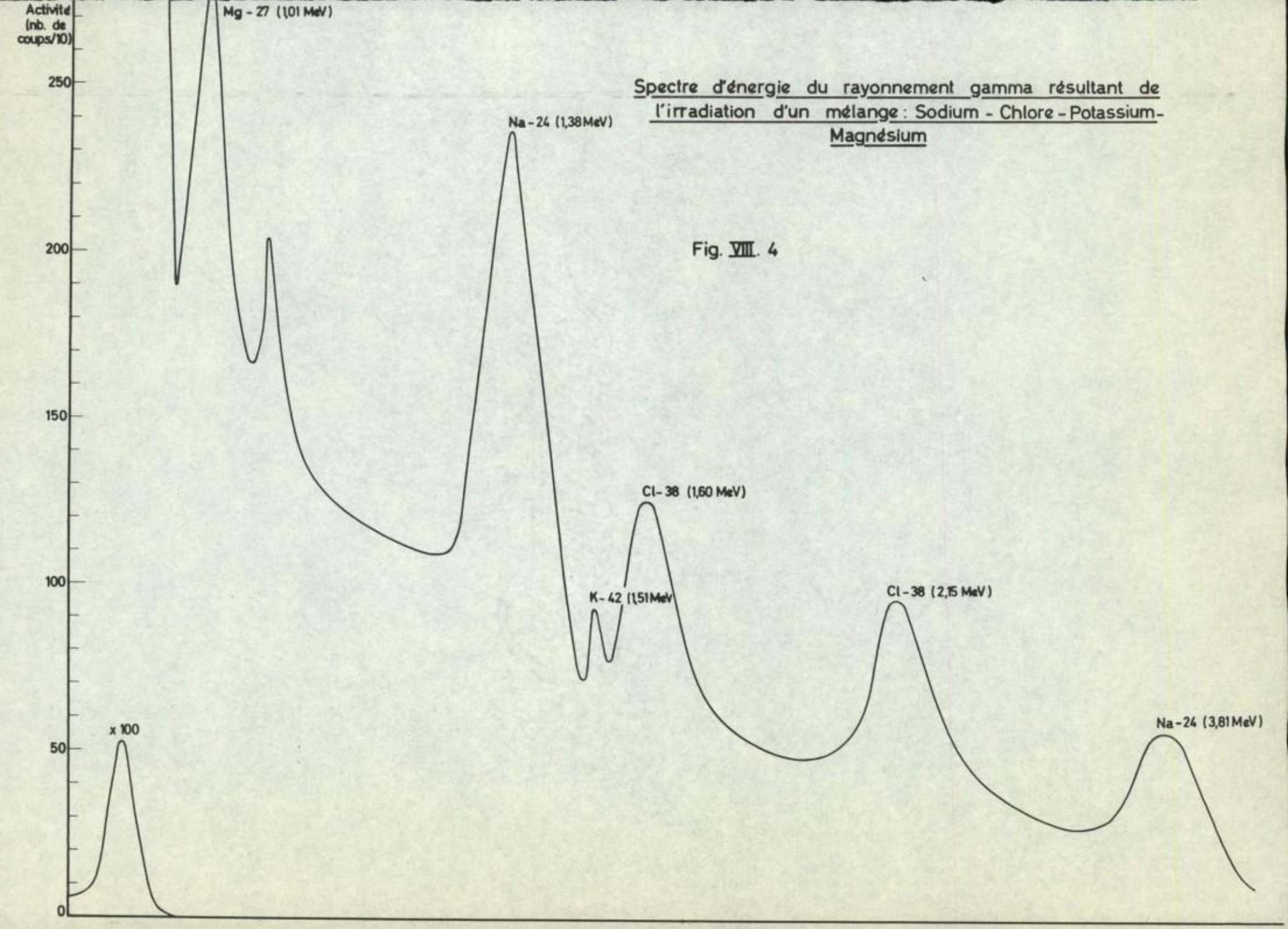


Fig. VIII. 3



Spectre d'énergie du rayonnement gamma résultant de l'irradiation d'un mélange : Sodium - Chlore - Potassium - Magnésium

Fig. VIII. 4

Un excès de nitrate d'argent est ensuite additionné, le précipité de chlorure d'argent obtenu est filtré sur creuset filtrant (porosité G 3) et lavé légèrement. La solution-étalon subit les mêmes opérations.

VIII.2.4. Mesure d'activité

La figure VIII.5. montre le schéma de l'installation de comptage utilisée pour la mesure du rayonnement gamma : le détecteur est un cristal de NaI (Tl) de dimensions 3" x 3", dans lequel est creusé un puits de 1" x 1,5" pouvant contenir le creuset filtrant. Il est suivi d'un photomultiplicateur. Les impulsions partent d'abord par un préamplificateur. Après passage dans un amplificateur (Franklin-Fairstein) elles sont envoyées dans un sélecteur d'amplitude (Technical Measurement Co) à 256 canaux.

Les canaux 1 à 128 sont réservés à l'enregistrement de l'activité provenant de l'échantillon, les canaux 129 à 256 à celle provenant de la solution-étalon. Les deux séries de canaux sont calibrées du point de vue énergétique, par l'enregistrement des activités dues aux rayonnements gamma de sources de Manganèse 54 (0,84 Mev), Cobalt 57 (0,12 Mev), Cobalt 58 (0,81 Mev) et Cobalt 60 (1,17 et 1,33 Mev). Cette calibration indiquant d'une façon rigoureuse les canaux dans lesquels vont apparaître les impulsions produites par les deux rayonnements (1,60 et 2,15 Mev) de l'argon 38. Ceci permet la vérification de la présence (ou de l'absence) du radionuclide étudié.

La durée du comptage [1], fonction de la plus ou moins grande activité des échantillons mesurés, et le temps écoulé entre la mesure de l'échantillon et celle de l'étalon doivent être rigoureusement notés.

VIII.2.5. Interprétation

Les figures VIII.6, VIII.7, VIII.8 représentent les spectres d'énergies du rayonnement gamma de quelques solutions, de concentrations en chlore connues, et des étalons qui leur sont associés.

---

(1) Pour simplifier, les durées des comptages de l'échantillon et de l'étalon sont identiques.

Installation de spectrométrie gamma (C.E.N)

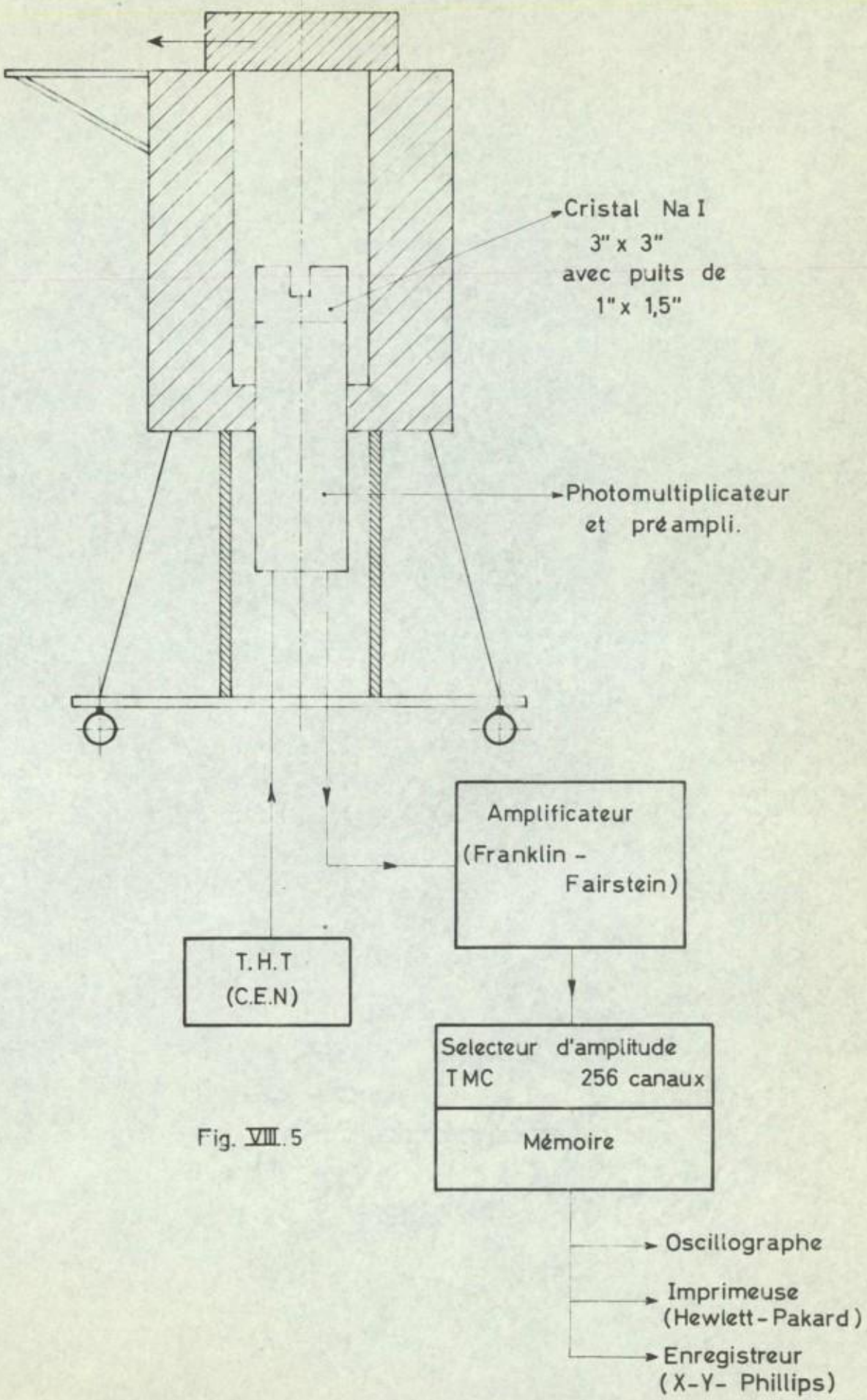


Fig. VIII.5

Spectre d'énergie du rayonnement gamma du chlore 38

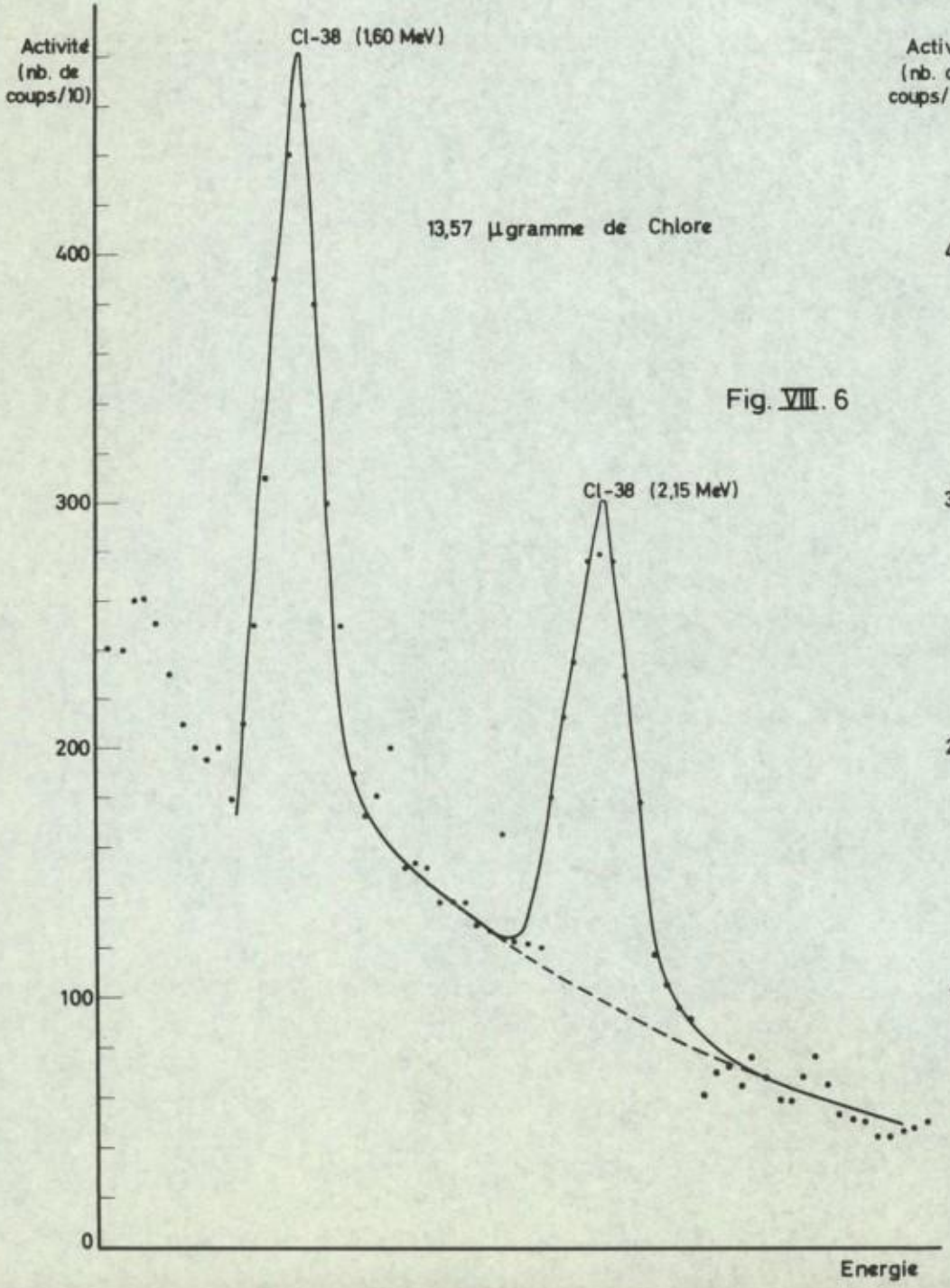
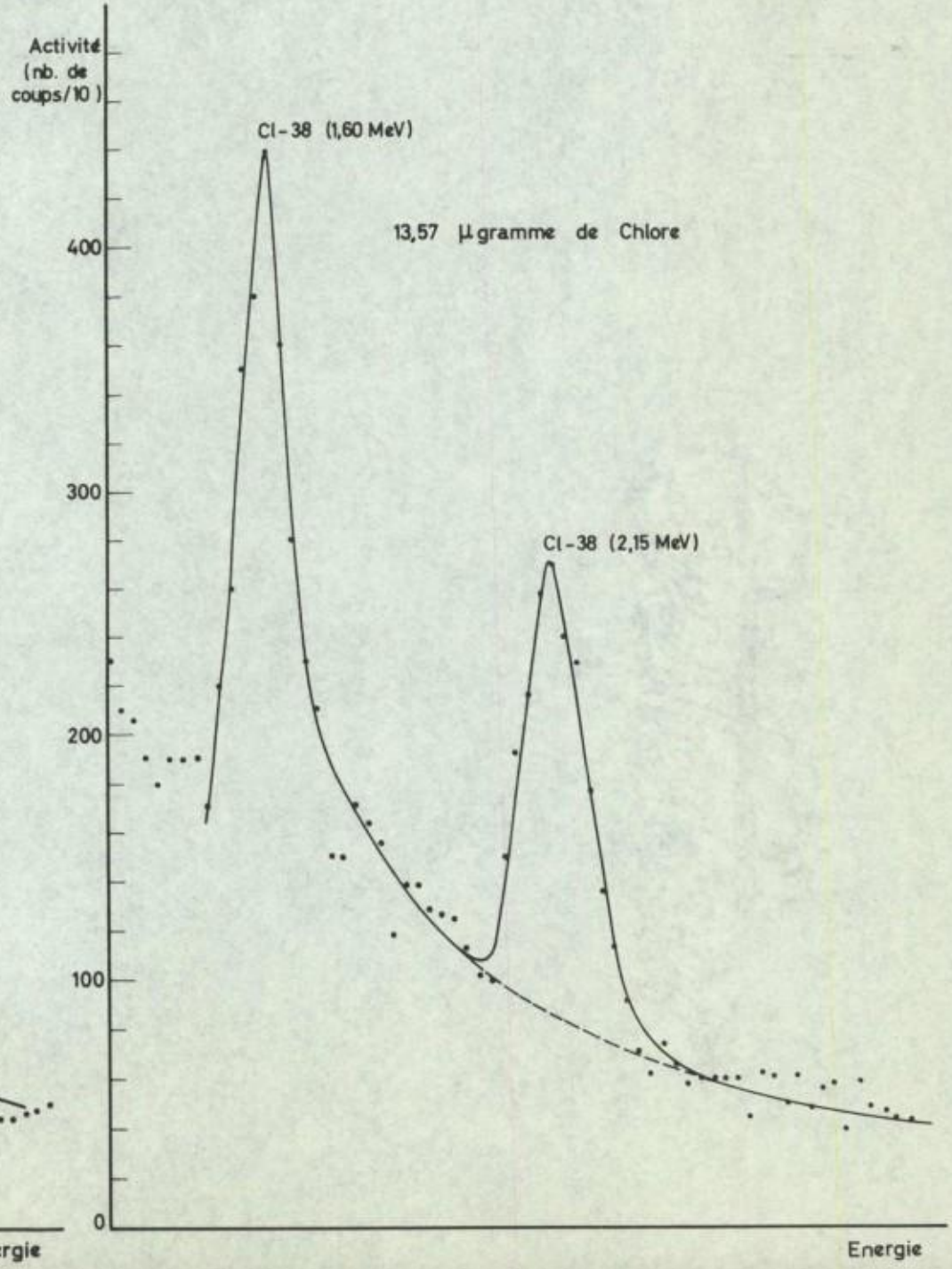


Fig. VIII. 6



Spectre d'énergie du rayonnement gamma du chlore 38

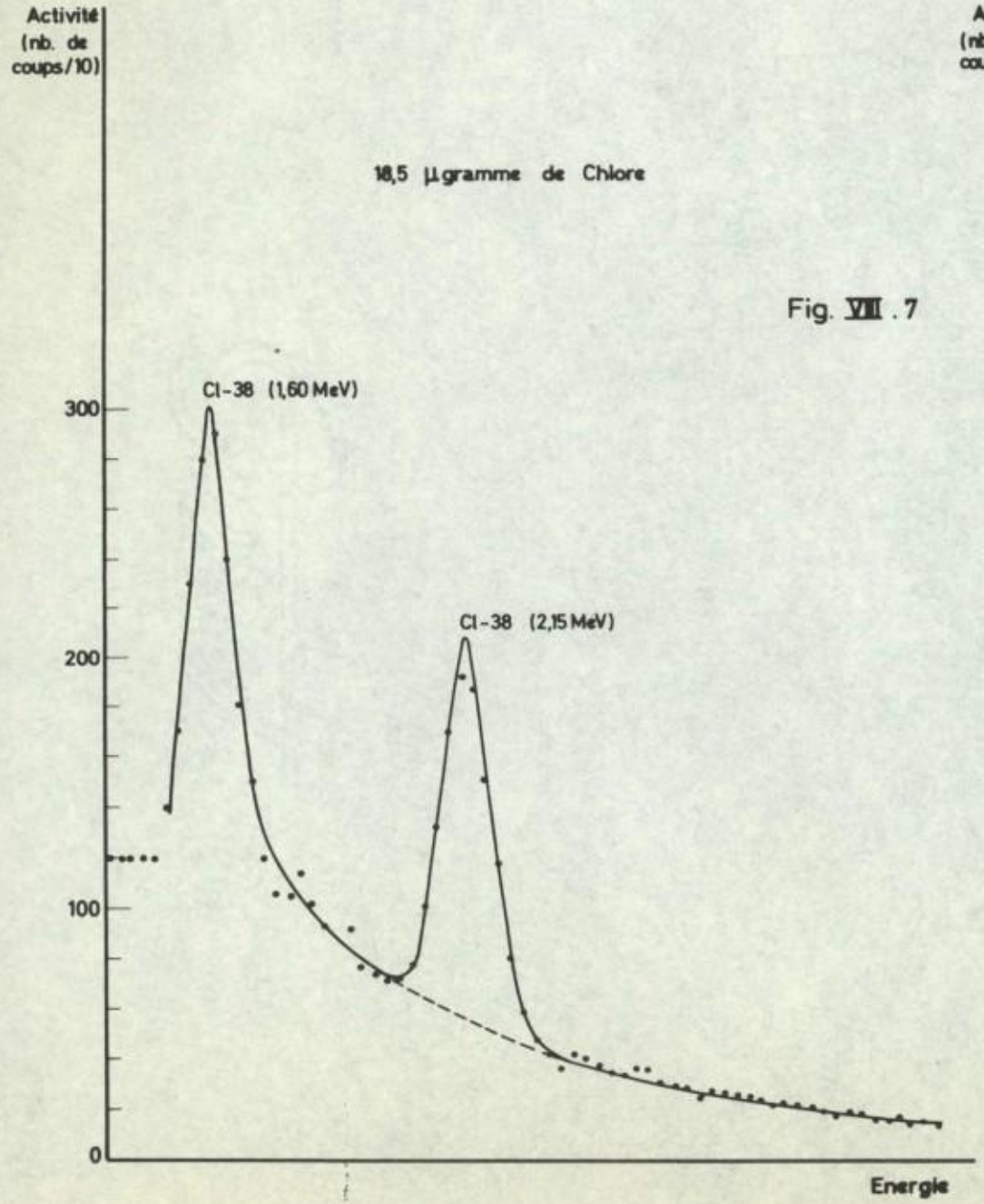
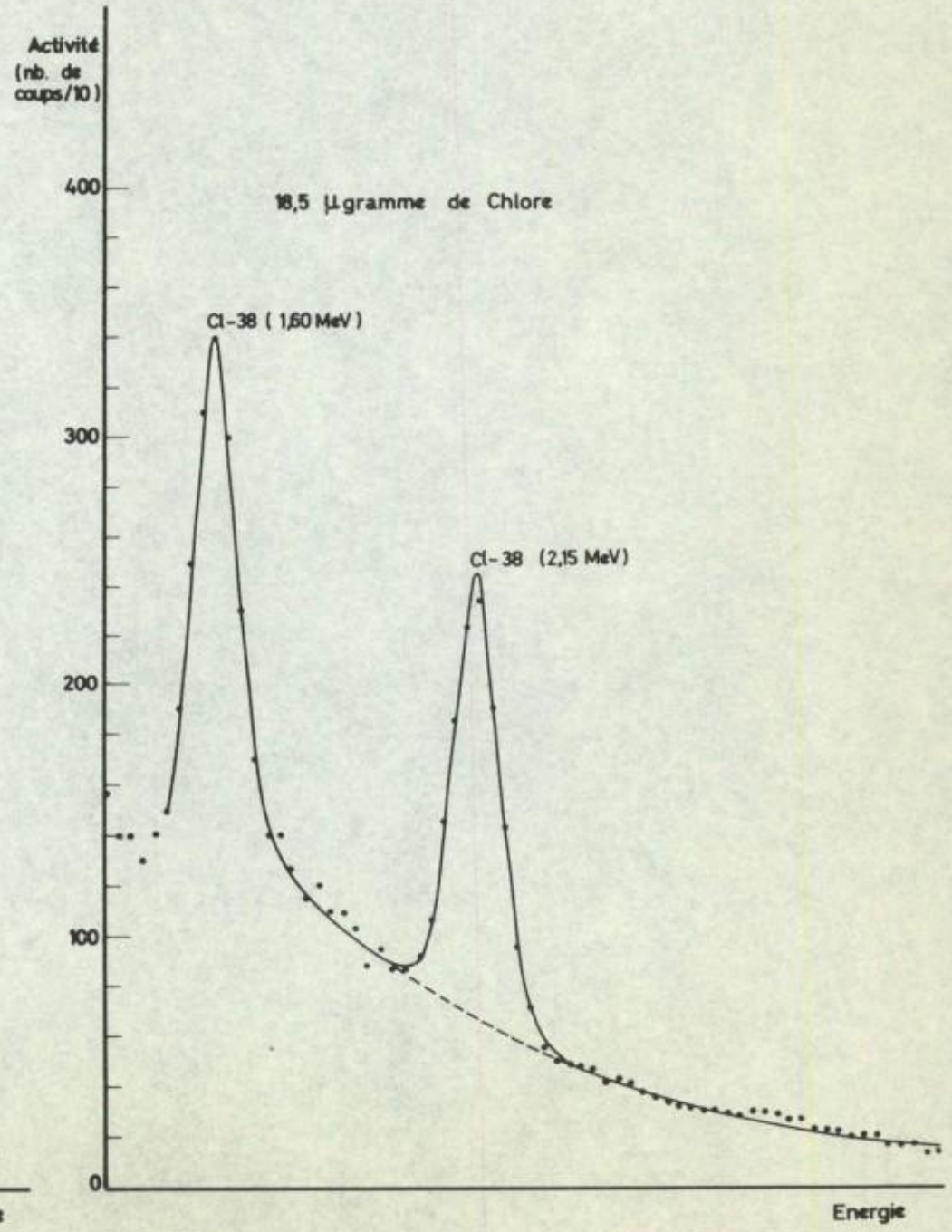


Fig. VII . 7



Spectre d'énergie du rayonnement gamma du chlore 38

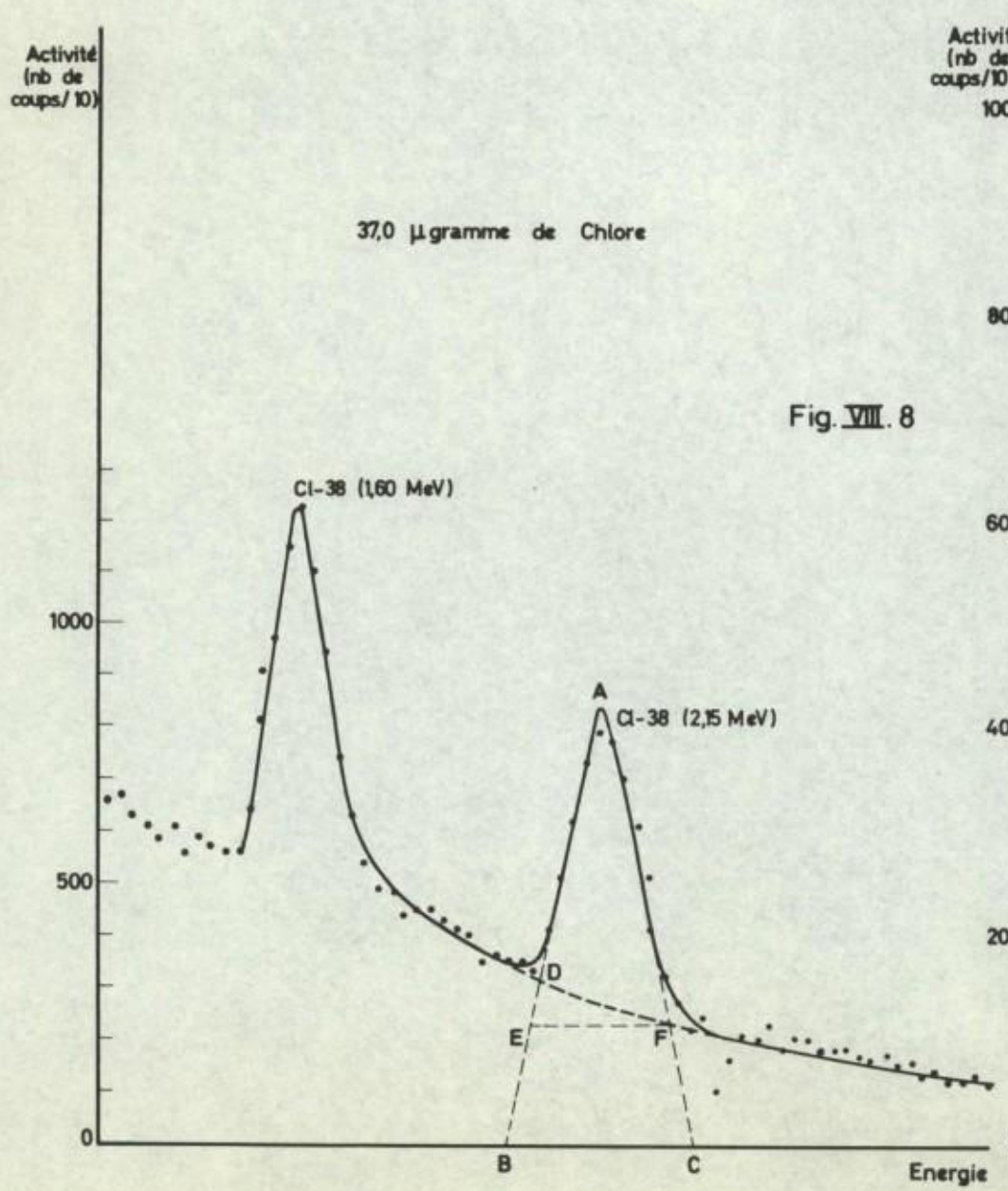
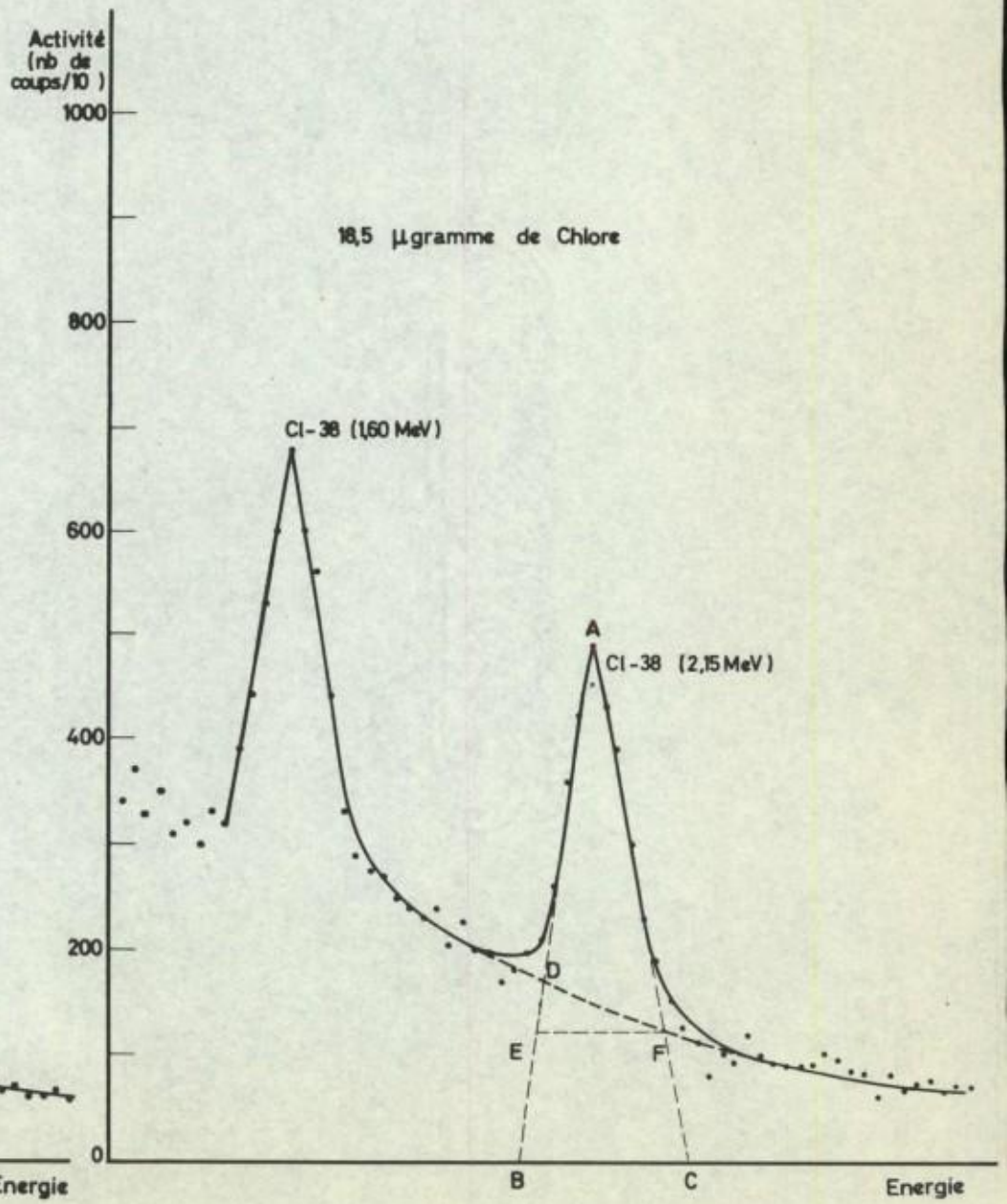


Fig. VIII. 8



Les teneurs en chlore (Cl^-) se déduisent de la relation :

$$\frac{\text{Quantité de } Cl^- \text{ échantillon}}{\text{Quantité de } Cl^- \text{ étalon}} = \frac{S\ (2,15\ \text{Mev})\ \text{échantillon}}{S\ (2,15\ \text{Mev})\ \text{étalon}\ e^{\lambda.\Delta t}}$$

dans laquelle S (2,15 Mev) représente la surface du pic, centré sur le canal 2,15 Mev du spectre, et est calculée en utilisant la relation $S = 1,07 . \rho . h$ (paragraphe IV.2.2.1° a).

λ représente la constante radioactive du radionuclide, c'est-à-dire celle du chlore 38.

Δt le temps écoulé entre la mesure de l'échantillon et celle de l'étalon.

VIII.3. Précision des résultats

VIII.3.1. Sensibilité

La sensibilité est définie ici comme étant une quantité de l'élément chlore qui, soumise à une irradiation dans un flux de 10^{12} neutrons par cm^2 et :sec, donne après le temps nécessaire à la séparation chimique (environ un quart d'heure) une activité minimum double de celle du bruit de fond de l'installation de comptage utilisée.

Nous posons cette activité minimum (compte tenu de la géométrie et du rendement du compteur, pour le rayonnement étudié) égale à 1000 désintégrations par minute. Elle est obtenue en irradiant une quantité d'échantillons de l'ordre de 0,05 microgramme de chlore.

Comme nous avons la possibilité d'irradier 10 cc d'échantillon, notre limite de sensibilité est donc constituée par des solutions contenant 0,005 p.p.m. de chlore (Cl^-).

Les échantillons de neige et de glace, concentrés pour l'étude des teneurs en potassium et calcium, se prêtent donc parfaitement à cette méthode d'analyse.

VIII.3.2. Précision

Dans le tableau VIII.1. se trouvent indiqués :

a) Le numéro des échantillons qui ont subi une irradiation dans le réacteur BR_1.

b) L'erreur σ_1 , commise sur la mesure de l'activité du chlore 38 dans chaque échantillon. L'activité du chlore 38 est obtenue en retranchant du pic centré sur 2,15 Mev, la contribution du bruit de fond et l'influence du ou des pics voisins. On peut la représenter schématiquement par l'aire du triangle ADF (fig.VIII.8) . L'aire de ce triangle est obtenue par la différence entre celle du triangle ABC et celle du polygone BDFC. L'aire du polygone BDFC équivaut à la somme des aires du triangle EDF et du trapèze BEFC.

Nous considérons que l'erreur σ_N, commise sur la mesure d'une activité de N coups durant T minutes est donnée par la relation $\sigma_N = \sqrt{N}$, l'erreur σ commise sur la différence de deux activités N et N' coups durant T minutes est donnée par la relation

$$\sigma^2 = \sqrt{\sigma_N^2 + \sigma_{N'}^2}$$

Dès lors, l'erreur σ_1 , commise sur la mesure de l'activité du chlore 38 s'obtient par la relation

$$\sigma_1^2 = \sqrt{\sigma_{ABC}^2 + \sigma_{BDFC}^2}$$

σ_{ABC} représente la racine carrée de l'activité correspondant au triangle ABC.

σ_{BDFC} , représente la racine carrée de l'activité correspondant au polygone BDFC.

c) L'erreur σ_2 , commise sur la mesure de l'activité du chlore 38 dans chaque étalon. Cette erreur est déterminée d'une façon identique à σ_1 .

d) L'erreur maximum commise sur la détermination des teneurs en chlore de chaque échantillon, obtenue en faisant la somme de σ_1 et σ_2 .

TABLEAU VIII.1

Erreurs commises sur la mesure des activités de l'échantillon et de l'étalon correspondant. Erreur maximum commise sur la détermination de la teneur en chlore de l'échantillon.

Echantillons	σ_1 en % échantillon	σ_2 en % étalon	Erreur maximum $(\sigma_1+\sigma_2)$ en %
ED4	1,20	1,85	3,05
PL1	1,40	1,05	2,45
PL3	1,39	4,5	5,89
PL4	0,97	1,26	2,23
RL3	1,24	1,33	2,57
BW1	2,05	2,36	4,41
BW5	1,28	2,50	3,78
BD6	1,43	2,06	3,49
BW6	1,96	2,39	4,35
BG8	2,24	4,67	6,91
BG9,10	2,31	1,56	3,87
BG11	1,44	2,45	3,89
BE1	1,10	1,65	2,75
BE2,3,4,6,7	2,33	3,41	5,74
BE8,9	1,93	3,51	5,44
BE10	1,22	1,58	2,70
BJ1,2	0,26	1,28	1,54
BL1,2,4	1,78	1,83	3,61
BD2	1,47	2,68	4,15
BP1	2,25	1,40	3,65
BP5	6,26	3,24	9,50
BP6	4,09	1,22	5,31
BP8	4,15	1,10	5,25
BP12	1,34	2,10	3,44
BP14	3,33	0,80	4,13

Cette erreur maximum oscille entre 3 et 6 %, sauf pour 2 échantillons (BG_8 , 6,9 % et BP_5 , 9,5 %) pour lesquels les activités mesurées étaient très faibles.

VIII.3.3. Analyse de solutions connues

Pour vérifier les conclusions relatives à l'erreur maximum commise sur la détermination des teneurs en chlore, nous avons effectué l'analyse de quelques solutions de concentration connue. Les résultats, indiqués dans le tableau VIII.2., montrent la validité de ces conclusions.

VIII.3.4. Recoupement

Les teneurs en chlore de 4 échantillons ont été déterminées par les deux méthodes d'analyse : colorimétrie et radioactivation.

Dans le tableau VIII.3 sont indiqués :

a) Le numéro des échantillons dont la teneur en chlore a été déterminée par les deux méthodes.

b) La teneur en chlore de chaque échantillon déterminée par la méthode colorimétrique décrite au chapitre VII. Cette valeur est suivie d'une erreur absolue correspondant à l'écart de concentration entre la valeur moyenne des différentes mesures de chaque échantillon et la mesure qui s'en écarte le plus.

c) La teneur en chlore de chaque échantillon déterminée par la méthode de radioactivation. Cette valeur est suivie d'une erreur absolue calculée d'après les résultats du tableau VIII.1.

VIII.4. Interférences

Environ un dixième du flux de neutrons est constitué par des neutrons énergétiques qui n'ont pas été thermalisés. Dès lors, nous pouvons nous attendre à ce que l'échantillon soit le siège de réaction du type (n,α), (n,p), $(n,2n)$ en plus de celles caractéristiques des neutrons thermiques (n,γ) et $(n,\gamma$ et $\beta^-)$.

TABLEAU VIII.2.

Précision des résultats : Analyses de solutions connues

Teneur en Cl étalon (microgramme)	Teneur en Cl échantillon (microgramme)	Teneur en Cl ét. / Teneur en Cl éch. Rapport réel	Teneur en Cl ét. / Teneur en Cl éch. Rapport mesuré	Ecart en % du rapp.réel
13,6	13,6	1,00	0,96	4
18,5	18,5	1,00	1,02	2
18,5	37,0	0,50	0,51	2
37,0	18,5	2,00	1,91	4,5
52,8	52,8	1,00	1,01	1

TABLEAU VIII.3.

Essais de recoupement des méthodes d'analyse du chlore :

colorimétrie et radioactivation

Echantillon	Mesure colorimétrique $[Cl]_{ppm}$	Mesure par radioactivat. $[Cl]_{ppm}$
ED_4	4,1 ± 0,1	4,2 ± 0,1
RL_3	1,24 ± 0,12	1,34 ± 0,03
BW_6	0,20 ± 0,01	0,21 ± 0,01
BE_1	0,78 ± 0,09	0,75 ± 0,02

Il s'agit donc de déterminer d'une part quels sont les éléments qui par ces diverses réactions forment l'isotope 38 du chlore et, d'autre part s'ils existent dans l'échantillon. Si ce dernier cas est réalisé, il faudra préciser quelles sont les quantités de chlore 38 engendrées par ces éléments par rapport à celle provenant de l'isotope 37.

En consultant la figure VIII.9., nous voyons que les seules réactions qui engendrent le chlore 38 sont :

$$_{19}K^{41}\ (n,\alpha)\ _{17}Cl^{38}$$

et $$_{18}A^{38}\ (n,p)\ _{17}Cl^{38}$$

La première de ces réactions possède pour l'énergie des neutrons de 14 Mev, une section efficace de 0,05 barn. Compte tenu du rapport de neutrons thermiques/neutrons rapides égal à 10, des abondances naturelles du chlore 37 et du potassium 41, la quantité de potassium doit être 300 fois plus grande que celle du chlore pour engendrer une activité identique à celle provenant de ce dernier. Comme dans tous les échantillons, K est toujours moins concentré que Cl, nous sommes parfaitement à l'abri de cette interférence.

Environ 0,6 microgramme d'argon 38 est soluble dans 10 cm^3 d'eau. Compte tenu du rapport neutrons thermiques/neutrons rapides (égal à 10) et du rapport des sections efficaces des réactions Cl^{37} (n,γ) Cl^{38} et A^{38} (n,p) Cl^{38} (de l'ordre de 100) nous sommes également à l'abri des interférences engendrées par cette seconde réaction.

VIII.5. Résultats

Les résultats sont indiqués dans les tableaux VIII.4, VIII.5, VIII.6 et VIII.7.

Interférences

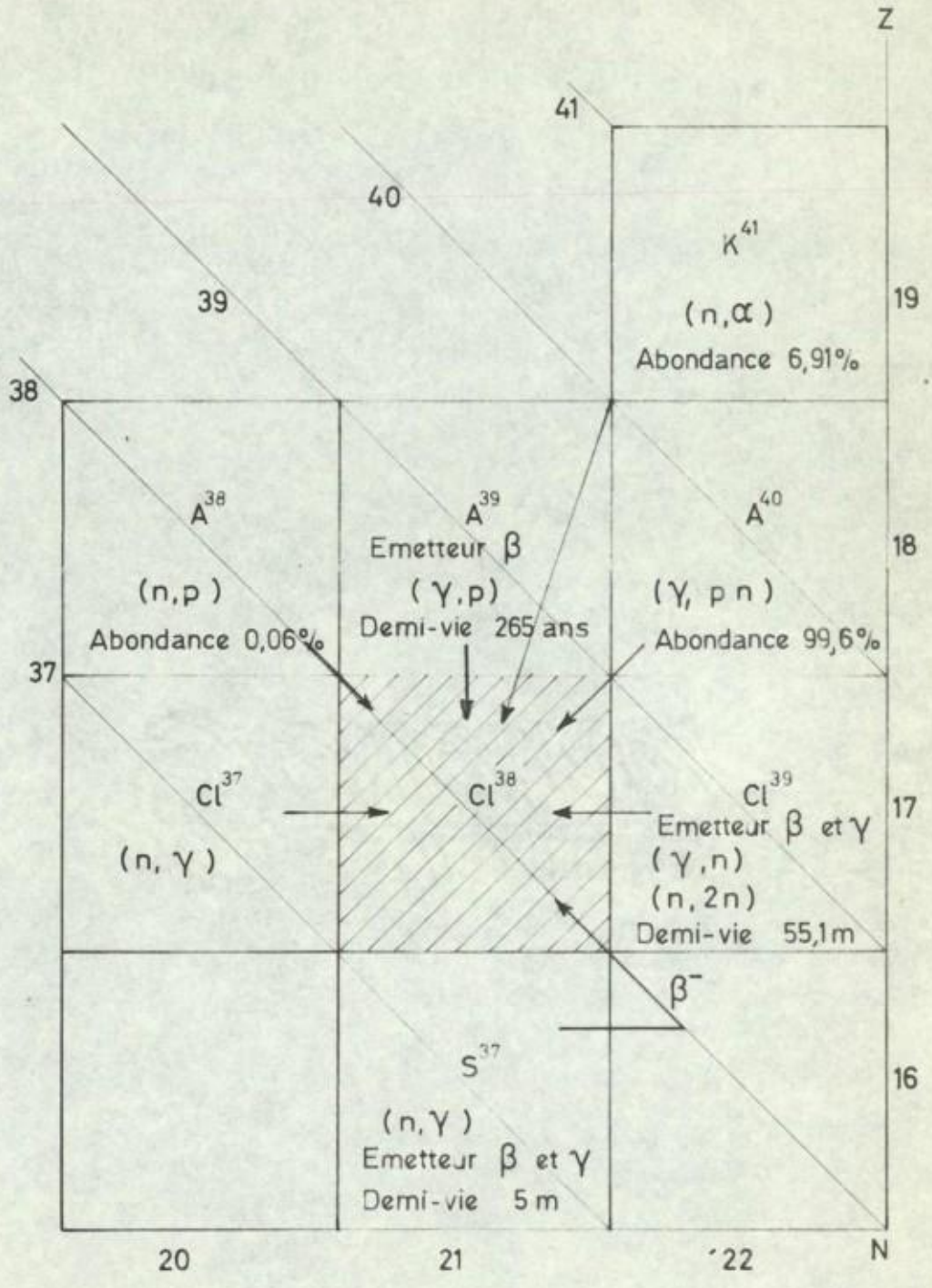


Fig. VIII. 9

TABLEAU VIII.4

Teneur en chlore des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de l'océan et de la côte.

Echantillons	Facteur de concentration	Echantillon concentré [Cl] p.p.m	Echantillon original [Cl] p.p.m
ED4 (océan)	3,4	14,4	4,2
PL1 (côte)	12,0	6,7	0,56
PL3 "	-	-	3,1
PL4 "	6,4	12,1	1,90
RL3 "	5,6	7,4	1,34

TABLEAU VIII.5

Teneur en chlore des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la région côte → montagnes

Echantillons	Facteur de concentration	Echantillon concentré [Cl] p.p.m	Echantillon original [Cl] p.p.m
BW1	7,6	6,1	0,79
BW5	22,1	13,8	0,63
BD6	22,4	9,6	0,43
BW6	22,7	4,8	0,21

TABLEAU VIII.6

Teneur en chlore des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus des montagnes et du Pôle Sud.

Echantillon	Mélange	Facteur de concentration	Echantillon concentré [Cl] p.p.m	Echantillon original [Cl] p.p.m
BG8	-	8,52	4,16	0,49
BG9 BG10	100cc 100	22,4	6,02	0,27
BG11	-	13,7	22,5	1,64
BE1	-	9,4	6,9	0,75
BE2 BE3 BE4 BE6 BE7	40 40 40 40 80	16,2	6,4	0,40
BE8 BE9	100 50	9,20	2,37	0,26
BE10	-	10,82	5,4	0,50
BJ1 BJ2	100 100	16,7	8,5	0,50
BL1 BL2 BL4	50 50 50	5,36	4,9	0,92
BD2	-	37,3	11,4	0,31
Pôle Sud	-	-	-	$<0,01$

TABLEAU VIII.7.

Teneur en chlore des échantillons de précipitations au-dessus de La Base Roi Baudouin

Echantillon	Facteur de concentration	Echantillon concentré [Cl] ppm	Echantillon original [Cl] ppm
BP_1	-	-	0,51
BP_5	-	-	0,29
BP_6	-	-	0,23
BP_8	-	-	0,158
BP_{12}	18,7	21,4	1,14
BP_{14}	-	-	0,27

CHAPITRE IX. LE POTASSIUM (PAR DILUTION ISOTOPIQUE)

IX.1. Techniques expérimentales

IX.1.1. Spectromètre de masse utilisé

Le spectromètre de masse utilisé au Laboratoire de Géologie et Géochimie Nucléaires est du type de celui mis au point par NIER. Un schéma de principe du spectromètre est donné dans la figure IX.1. Ses caractéristiques principales sont :

1) un angle de champ de 60°
2) un rayon de courbure du séparateur magnétique de 32,7 cm
3) un champ magnétique réglable permettant le balayage automatique et manuel des différents domaines de masse
4) une simple focalisation en direction (1er ordre)
5) une source pour solides avec ionisation par effet thermoionique
6) un faisceau d'ions détecté en tombant sur la première dynode d'un multiplicateur d'électrons composé de 17 dynodes en cuivre-béryllium. Gain d'environ 10^7 à 10^8 pour une tension de 3.600 volts
7) une seconde amplification obtenue par un électromètre à capacité vibrante (résistance de charge de 10^7, 10^8 et 10^{10} ohms)
8) un signal de sortie enregistré par un potentiomètre asservi
9) une résolution expérimentale d'environ 400
10) un vide dans l'enceinte d'environ 10^{-7} mm de mercure.

Les courants mesurés sont compris entre 10^{-12} et 10^{-16} ampères (10^{-16} ampère correspond à un faisceau comprenant environ 1000 ions par seconde). La source d'ions utilisée (fig.IX.2.) a été spécialement conçue pour l'étude de très faibles quantités de solides (de l'ordre du microgramme).

La formule de Langmuir permet de calculer le rapport du nombre d'ions formés au nombre d'atomes neutres évaporés :

$$N^+/N^\circ = K \exp q(\Phi - E_i)/kT$$

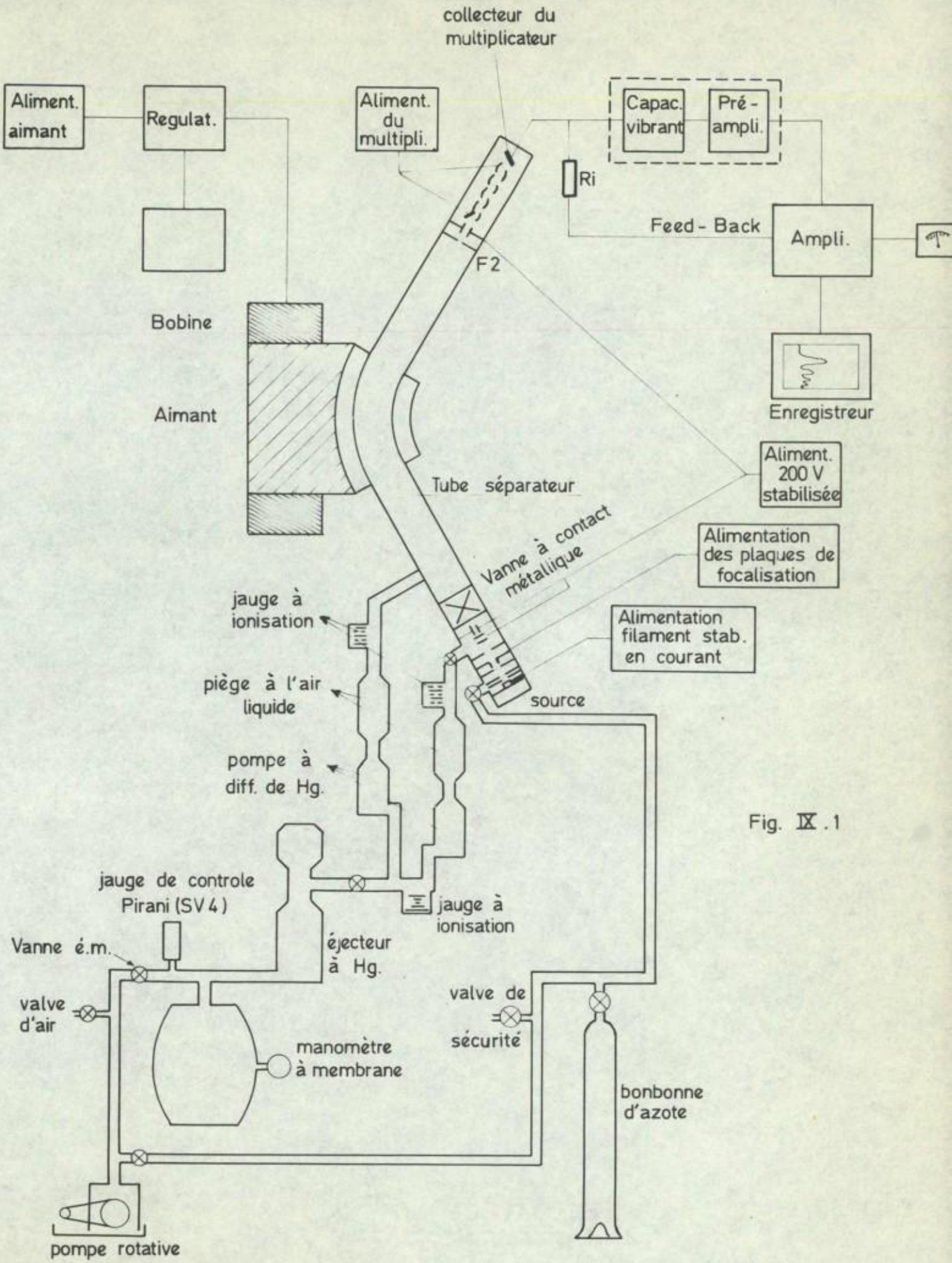


Fig. IX.1

SCHEMA GENERAL DU SPECTROMETRE

Schéma de la source

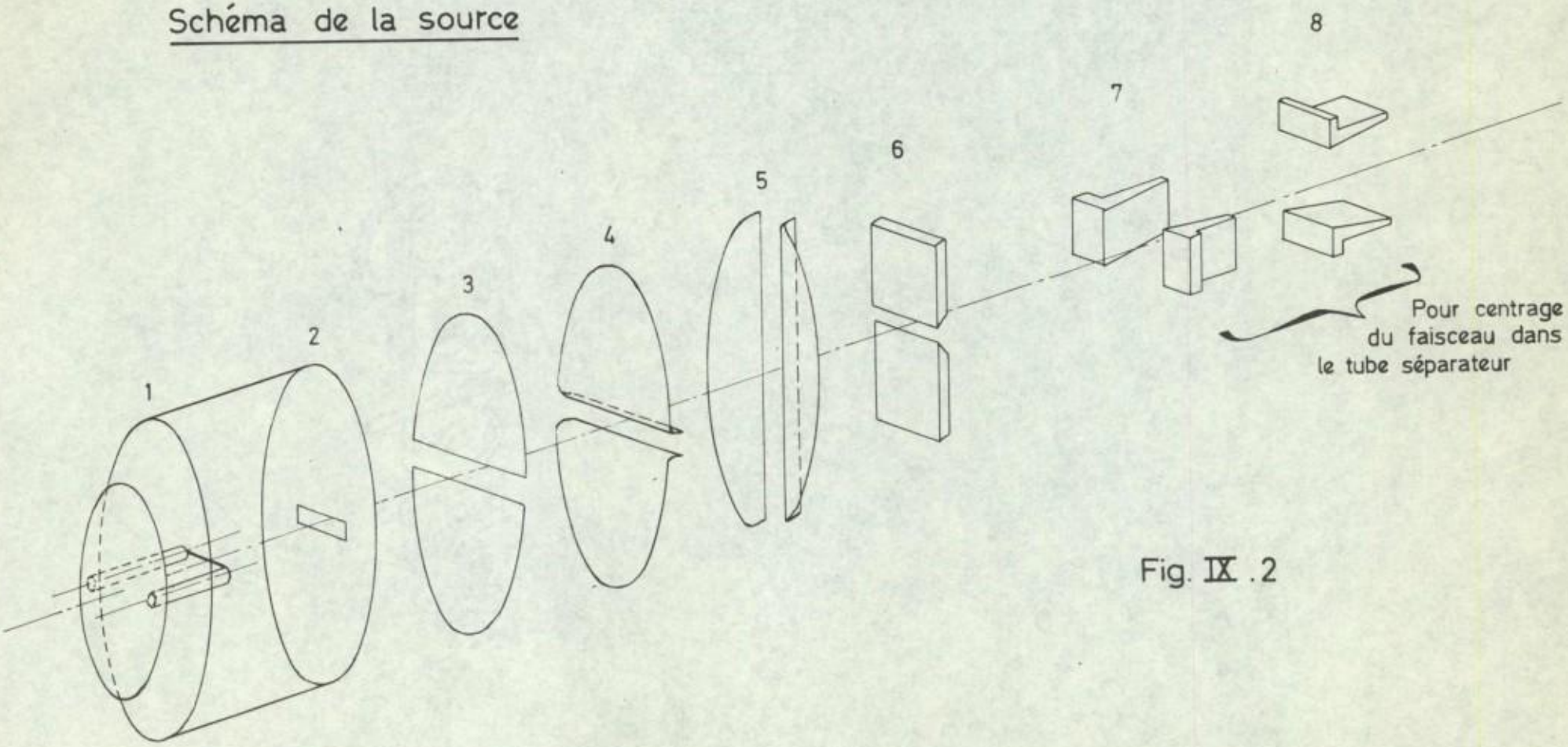


Fig. IX . 2

1. Plaque support filament (potentiel 5000V). 2. Extractrice 3. Lentille 4. Condensateur de focalisation en X
5. Condensateur de focalisation en y 6. Fente d'entrée F1 7. Plaque déflectrice en y 8. Plaque déflectrice en X

où N^+ et N° représentent respectivement le nombre d'atomes ionisés et le nombre d'atomes neutres évaporés, K une constante de proportionalité, q la charge électronique, ϕ le travail d'extraction du métal dont est fait le filament, E_i l'énergie d'ionisation de l'élément étudié, k la constante de Boltzmann, T la température à laquelle est porté le filament (en degrés absolus).

Il faut noter que l'ionisation ne peut se produire qu'au cours du processus d'évaporation. Deux cas se présentent :

1) $\phi > E_i$: Il faut travailler dans ce cas à une température aussi basse que possible, mais néanmoins suffisante pour assurer l'évaporation de la substance.

2) $\phi < E_i$: L'exponentielle prend alors une valeur négative, l'ionisation est difficile. On a, dans ce cas, tout intérêt à chauffer à très haute température. L'ionisation est d'autant meilleure que la substance est réfractaire.

La relation de Langmuir donne également les conditions que doit réunir un bon filament. Son travail d'extraction doit être aussi élevé que possible. De plus, comme la température à laquelle est portée la substance à analyser se situe parfois vers 2.500°C, il faut que sa température de fusion soit de l'ordre de 3.000°C. Seuls quelques métaux répondent à ces spécifications : le tantale (ϕ = 4,10 eV; T_f = 2.996°C sous 760 mm de mercure) le rhénium (ϕ = 4,80 eV ; T_f = 3.180°C) le tungstène (ϕ = 4,55 eV ; T_f = 3.380°C) et le platine (ϕ = 6,20 eV ; T_f = 1.773°C).

A chaud, ces métaux forment des oxydes dont certains ont un travail d'extraction plus élevé que celui du métal pur. C'est le cas pour l'oxyde de tungstène dont le travail d'extraction vaut 6,5 eV. Enfin, comme l'interaction entre la substance à analyser et le filament modifie également la valeur du travail d'extraction de ce dernier, la formule de Langmuir ne peut jamais être qu'une approximation.

IX.1.2. Choix du filament

Parmi les filaments couramment utilisés, nous avons éliminé ceux en tungstène et en rhénium car ils contiennent trop d'impuretés dans le domaine des masses 40. Le tantale, dont la métallurgie se fait sous vide, est beaucoup plus pur. C'est lui que nous avons utilisé pour effectuer les mesures.

IX.1.3. Contamination

Plusieurs essais ont été menés en vue de déterminer l'apport éventuel de potassium au cours de la préparation et de la mesure des échantillons. L'ouverture de la source du spectromètre, avec une introduction préalable d'azote, ne provoque aucun apport de potassium. Par contre, de l'eau tridistillée après un passage dans de la vaisselle en pyrex (matras, béchers, pipettes) semble enrichie en cet élément et ce, d'une façon non négligeable par rapport aux quantités présentes dans les échantillons. Ce phénomène ne se produit pas lorsqu'on utilise du quartz ou du polyéthylène, c'est pourquoi toutes les manipulations seront effectuées dans des récipients confectionnés en l'une ou l'autre de ces deux matières.

IX.1.4. Rapports isotopiques du potassium naturel

Le rapport isotopique 41/39 du potassium naturel, déterminé par NIER, vaut 0,0742. Il varie en cours de manipulation à cause du phénomène de fractionnement (voir chapitre IV). En fin de manipulation, lorsque toute la substance s'est évaporée, les écarts entre les rapports initial et final peuvent atteindre des valeurs de 10 à 12 %. Il est cependant possible de définir un rapport moyen de 0,0768, l'écart entre ce dernier et celui donné par NIER étant de 4 %. La mesure des pics 39 et 41 dans les échantillons antarctiques ayant toujours été menée en début d'évaporation, nous pouvons postuler, sans grand danger d'erreur, que leur rapport isotopique doit se trouver à ce moment entre ces deux valeurs. Dès lors, nous utiliserons pour calculer la concentration de cet élément dans les échantillons, la valeur de NIER 0,0742, mais nous donnerons à nos résultats une précision de ± 5 % (moins bonne que celle définie par le calcul d'erreur, mais ceci afin de tenir compte de l'erreur due au fractionnement).

IX.1.5. Correction de masse

Les ions de masse 39 arrachant plus d'électrons secondaires que ceux de masse 41, le rapport isotopique 41/39, trop faible après son passage au travers du multiplicateur, doit être corrigé. Cette correction, déterminée expérimentalement, est de 5 % lorsque la tension du multiplicateur vaut 2.500 volts et de 2,3 % lorsque cette tension vaut 1500 volts (2.500 et 1.500 volts sont les deux tensions auxquelles nous avons travaillé).

IX.1.6. Rapports isotopiques du traceur

a) Préparation : Le traceur de potassium, fourni par le Centre Nucléaire de Harwell, est constitué par un iodure de cet élément, enrichi en isotope 41. Une petite quantité de ce traceur, d'environ 4 mg, a été dissoute dans de l'eau tridistillée. Le récipient dans lequel s'est effectuée cette opération était constitué par un flacon en polyéthylène (le pyrex contamine les solutions ainsi que nous l'avons vu plus haut). La solution ainsi obtenue a été analysée par spectrophotométrie de flamme. Sa concentration était de 16,02 p.p.m. de potassium. Les pipettes et les matras en pyrex nous étant interdits, les dilutions de cette solution ont été effectuées par pesée : 5,002 gr de solution amenés avec de l'eau tridistillée à 103,86 gr , cette nouvelle solution possèdait donc une concentration en potassium de 0,77 p.p.m. C'est à partir de cette dernière que nous avons prélevé les quantités de traceur ajoutées aux échantillons.

b) Rapports isotopiques : La figure IX.3. montre une partie d'un enregistrement effectué au spectromètre de masse, au cours duquel nous avons déterminé une quarantaine de rapports entre les pics de masse 41 et ceux de masse 39. L'échantillon était constitué par 1 cc de la solution du traceur (0,77 microgramme) déposé sur le filament au moyen d'une pipette en polyéthylène. Le rapport 41/39 trouvé, après correction de masse, est 23,89. Par contre, le même rapport communiqué par le Centre Nucléaire de Harwell est 30,34. Cette différence indique la présence d'une contamination en potassium normal, provenant du filament ou de l'air ambiant ou malgré tout, de la vaisselle utilisée. Cette contamination étant de l'ordre de 0,003 microgramme, elle est négligeable par rapport aux quantités déterminées dans

Spectre de masse de 0,77 microgramme du traceur de Potassium

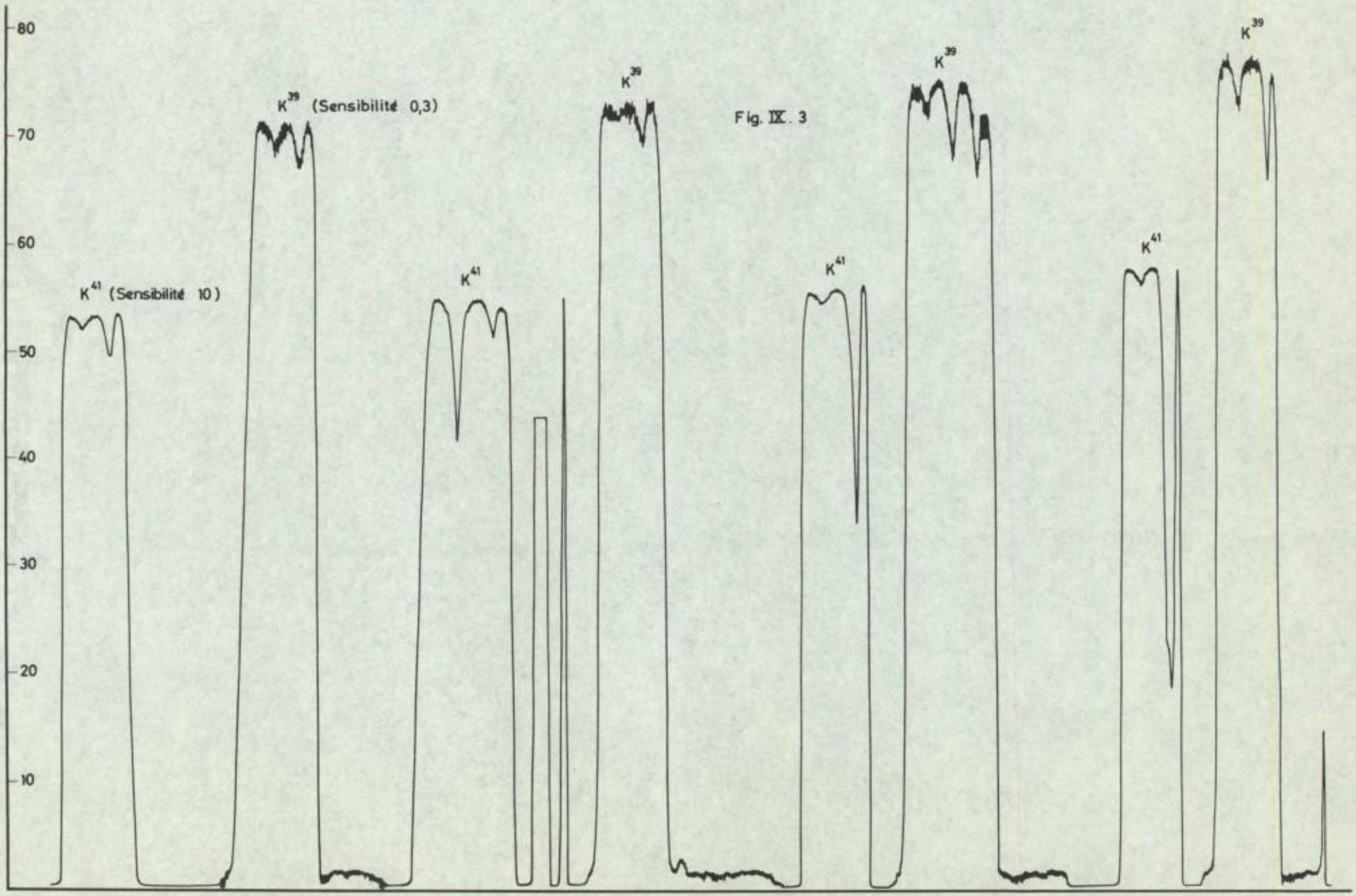


Fig. IX. 3

les échantillons. Nous n'en avons pas tenu compte et nous avons utilisé le rapport 41/39 égal à 30,34 communiqué par le Centre de Harwell.

IX.1.7. Description d'une manipulation

Les techniques de mesure décrites ci-dessous pour l'échantillon E D_1 ont été bien entendu identiques pour tous les dosages.

Une quantité de l'échantillon E D_1 de 1,00 gr est pesée dans un bécher en quartz taré. On y additionne une quantité de poids connu (1,10 gr) de la solution du traceur (0,85 microgramme de potassium enrichi en isotope 41). Le tout est ensuite concentré de telle sorte que le volume soit ramené à celui d'une goutte. Cette opération s'effectue à l'abri d'un récipient en pyrex placé sur une plaque chauffante. Cette goutte est déposée sur le filament (chauffé au préalable à très haute température) par l'intermédiaire d'une pipette en polyéthylène fixée à l'extrémité d'une seringue. Un léger courant électrique passant au travers du filament chauffe suffisamment ce dernier pour permettre l'évaporation complète de la goutte.

La mesure au spectromètre s'effectue à 1,2 ampères. La résistance de charge de l'électromètre est de 10^8 ohms.

La figure IX.4. montre une partie de la charte obtenue, cette dernière indiquant un rapport isotopique moyen 39/41 de 0,579 (après correction de masse 0,551), ce qui correspond à une concentration de 0,46 p.p.m. de potassium dans l'échantillon.

IX. 8. Résultats

Les analyses ont été effectuées sur les échantillons concentrés pour les mesures de chlore. L'analyse d'eau tridistillée, concentrée d'une manière identique à celle des échantillons, a montré que cette opération de concentration n'introduit aucune contamination en potassium. Les résultats sont résumés dans les tableaux IX.1. à IX.4.

Spectre de masse de l'échantillon ED1

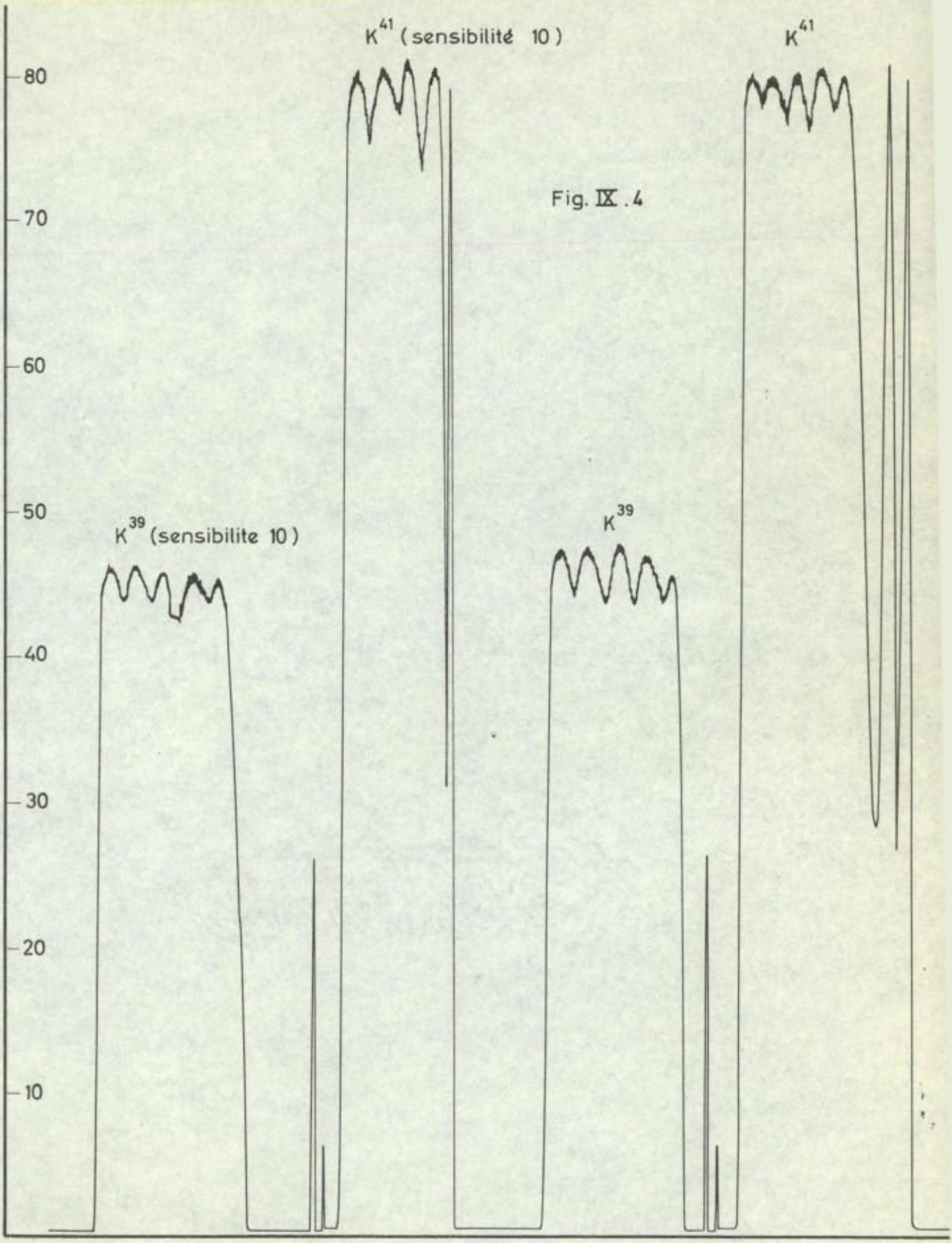


Fig. IX.4

Tableau : IX. 1

Teneur en Potassium des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de l'océan

Echantillon	Facteur de concentration	Quantité de traceur ajoutée en γ	Rapport 39/41 (corrigé)	Echantillon concentré [K] ppm	Echantillon original [K] ppm
ED_1	3.47	0.85	0.55	0.46	0.133
ED_2	5.35	0.99	2.64	3.01	0.56
ED_3	5.50	0.82	2.11	1.56	0.28
ED_4	3.40	0.77	1.20	0.69	0.20
ED_5	25.3	1.04	1.82	2.13	0.084

Tableau : IX. 2

Teneur en Potassium des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la côte

Echantillon	Facteur de concentration	Quantité de traceur ajoutée en γ	Rapport 39/41 (corrigé)	Echantillon concentré [K] ppm	Echantillon original [K] ppm
PL_1	12.27	0.76	2.54	2.90	0.23
PL_2	13.72	0.92	1.04	1.08	0.079
PL_3	—	0.97	1.04	0.77	0.77
PL_4	5.81	0.78	1.09	0.83	0.142
PL_5	2.38	0.63	1.79	2.65	1.11
PL_6	4.70	0.92	1.49	1.09	0.23
RL_1	3.51	0.77	1.49	1.19	0.34
RL_2	8.76	1.56	2.37	3.09	0.35
RL_3	5.54	1.09	3.09	3.94	0.71
RL_4	—	1.05	2.27	1.97	1.97
RL_5	40.8	0.36	3.40	4.44	0.110

Tableau : IX.3

Teneur en Potassium des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la région : côte→montagnes

Echantillon	Facteur de concentration	Quantité de traceur ajoutée en γ	Rapport 39/41 (corrigé)	Echantillon concentré [K] ppm	Echantillon original [K] ppm
BW_1	10.42	1.05	0.94	1.01	0.097
BW_2	25.82	0.80	3.06	2.56	0.099
BW_3	10.45	0.92	2.06	2.58	0.24
BW_4	11.87	0.98	2.22	2.07	0.174
BW_5	11.47	0.79	4.19	3.59	0.31
BD_5	10.35	1.24	1.94	2.55	0.24
BD_6	18.50	0.77	4.59	3.72	0.20
BW_6	22.70	1.22	1.24	1.48	0.065
BW_7	16.26	0.94	4.54	4.62	0.28
BW_8	26.40	0.91	2.33	1.89	0.072
BW_9	38.45	0.40	3.33	3.96	0.103
BW_{10}	15.64	1.02	5.05	4.89	0.31

Tableau : IX.4

Teneur en Potassium des échantillons représentatifs des précipitations au - dessus des montagnes et du Pôle Sud

Echantillon	Facteur de concentration	Quantité de traceur ajoutée en γ	Rapport 39/41 (corrigé)	Echantillon concentré [K] ppm	Echantillon original [K] ppm
BG_1 BG_2 BG_3 BG_4 BG_5	12.29	0.57	4.02	7.21	0.59
BG_6 BG_7	9.30	0.90	4.28	5.00	0.54
BG_8	9.73	1.04	3.72	4.35	0.45
BG_9 BG_{10}	19.03	0.65	3.14	2.21	0.116
BG_{11}	11.46	1.29	3.98	7.07	0.62
BG_{12} BG_{14} BG_{15}	14.92	1.19	3.61	6.49	0.44
BE_1	9.45	1.09	4.06	4.60	0.49
BE_2 BE_3 BE_4 BE_6 BE_7	16.20	1.22	1.84	2.35	0.145
BE_8 BE_9	9.2	0.95	2.74	2.71	0.30
BE_{10}	18.52	0.90	2.23	2.67	0.144
BJ_1 BJ_2	18.56	0.85	4.08	4.14	0.22
BL_1 BL_2 BL_3	5.36	0.87	1.54	1.42	0.26
BL_3	9.77	0.85	5.63	5.40	0.55
BD_2	18.53	0.55	3.46	1.58	0.085
BD_3 BD_4	9.76	0.98	3.39	4.13	0.42
BD_1 BD_{11}	5.45	0.77	2.29	1.60	0.29
P.S.	112,5	1,74	0,93	0,92	0,0082

CHAPITRE X. LE CALCIUM (PAR DILUTION ISOTOPIQUE)

X.I. Techniques expérimentales

X.I.I. Appareil utilisé

Voir chapitre 9 , paragraphe IX.I.I.

X.I.2. Choix de l'activeur

L'ionisation du calcium ,déposé sur le filament sous forme de nitrate, n'est pas suffisante et ne permet pas la mise au point d'une technique de mesure de cet élément. Pour obtenir de meilleurs résultats,nous avons ajouté au composé de calcium,une substance chimique appelée"activeur". Cet activeur facilite l'ionisation de l'élément.Parmi les activeurs essayés,seul l'oxalate d'amonium a donné satisfaction.Il doit former avec le calcium , à haute température, un oxyde thermiquement stable qui pour se dissocier doit être chauffé aux environs de 2000°C.

X.I.3. Choix du filament.

Nous avons utilisé des filaments de tantale. Ce type de filament possède un très faible degré d'impureté au voisinage des masses 40.

X.I.4. Contamination

Les premières mesures de rapports isotopiques du traceur isotopique ont été perturbées par une contamination de calcium naturel (de l'ordre du microgramme de calcium). Cette contamination pouvait provenir:

a) des poussières de l'atmosphère

b) de la verrerie

c) des réactifs (cet apport s'est révélé négligeable).

Nous l'avons pratiquement éliminée en travaillant à l'abri d'une hotte, sous atmosphère controlée d'azote et en utilisant du matériel en teflon et en polyéthylène.

X.I.5. Rapports isotopiques du calcium naturel

Dans le tableau X.I. sont indiqués

a) les rapports isotopiques du calcium mesurés

b) les valeurs de ces rapports déterminés au spectromètre de

c) les valeurs données par les tables

Une certaine discordance(de 2 à 6%) peut être imputée aux effets de fractionnement ou au multiplicateur. Pour tenir compte de ces effets,dans la détermination des teneurs en calcium des échantillons,nous avons utilisé les valeurs mesurées.

X.I.6. Rapports isotopiques du traceur isotopique

a) Préparation

Le traceur isotopique de calcium,fourni par le Centre Nucléaire de Harwell,est un carbonate de cet élément enrichi en isotope 44.Une petite partie de ce carbonate (environ 2 mg.) a été dissoute dans une solution diluée d'acide nitrique distillé (I/IO).

b) Rapports isotopiques (figure X.I.)

Dans le tableau X.2. se trouvent indiqués:

I°) les rapports isotopiques déterminés sur une quatité de 50 microgrammes du traceur isotopique de calcium.

2°) les valeurs mesurées.

3°) les valeurs communiquées par le Centre de Harwell.

L'écart entre les deux valeurs du rapport 44/40 (le seul qui intervienne dans les calculs de concentration des échantillons) correspond à une contamination résiduelle de 0,05 microgramme de calcium.

Dans le tableau X.3. se trouvent indiqués:

I°) le nombre de mesures effectuées sur une quantité de I,68 microgrammes du traceur isotopique de calcium.

2°) les différentes valeurs mesurées du rapport 44/40.

3°) la contamination résiduelle à laquelle correspond l'écart à la valeur de Harwell (en microgramme).

4°) la valeur moyenne de cette contamination: 0,048 microgramme (valeur qui coïncide avec celle trouvée ci-dessus).

Quelle que soit la cause qui provoque l'écart entre les valeurs mesurées du rapport 44/40 et celle de Harwell,cet écart se traduit par un excès de 0,05 microgramme de calcium naturel. Cette quantité est négligeable par rapport à celles qui sont déposées sur le filament lors des analyses d'échantillons (3 à 4 microgrammes).Au cours de la détermination des teneurs en calcium des échantillons,nous avons donc utilisé le rapport isotopique 44/40 communiqué par le Centre de Harwell.

Tableau : X.1

Mesures des rapports isotopiques du Calcium naturel

Rapport isotopique	Valeur mesurée	Valeur des tables
42 / 40	0.00672	0.0066
43 / 40	0.00146	0.00149
44 / 40	0.0218	0.0212
46 / 40	0.00033	0.00034
48 / 40	0.00202	0.00191

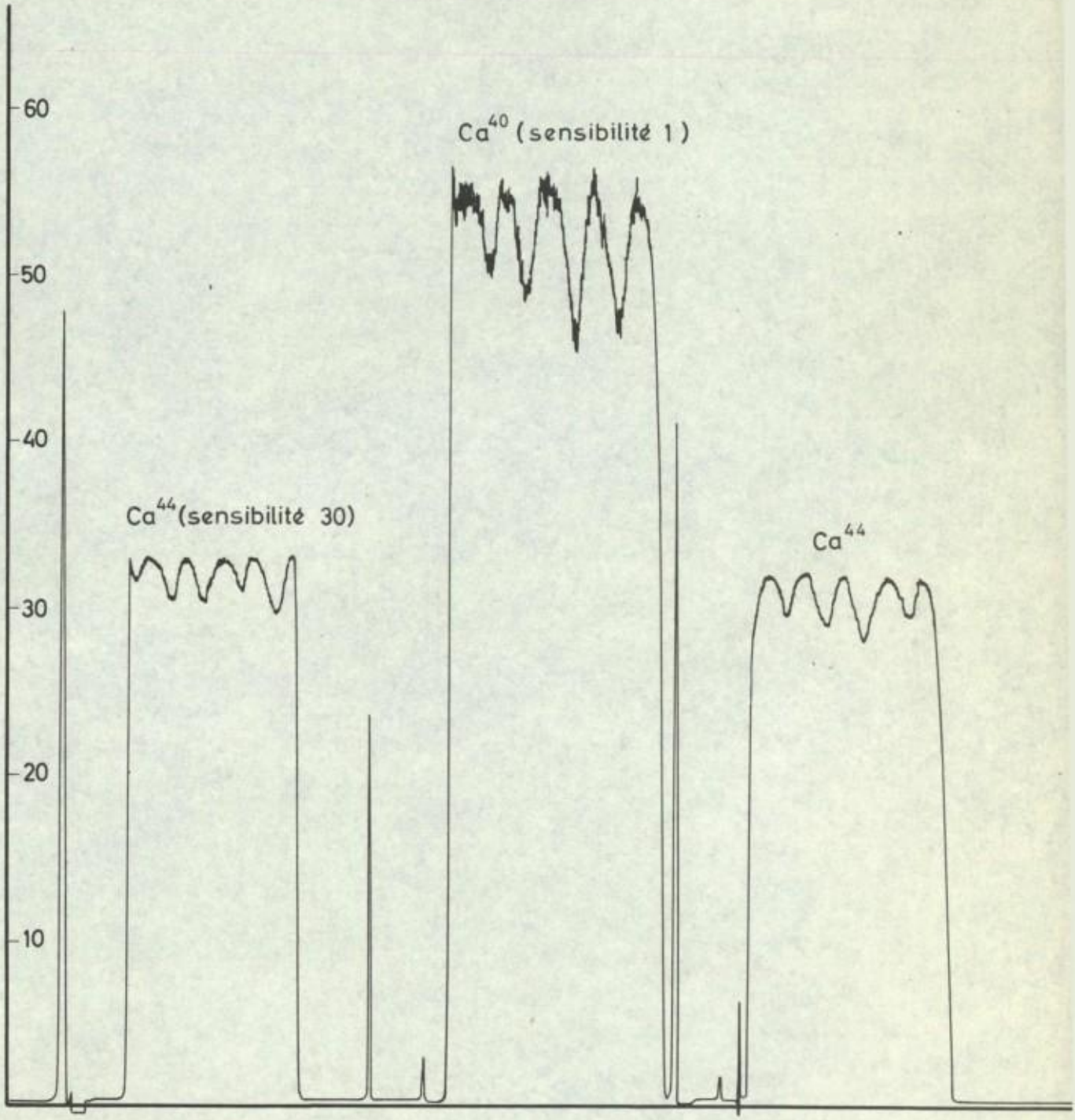
Tableau : X.2

Rapports isotopiques déterminés sur une quantité de 50 microgrammes de traceur de Calcium

Rapport isotopique	Valeur mesurée	Valeur de Harwell
42 / 40	0.0182	0.0172
43 / 40	0.0142	0.0138
44 / 40	32.26	33.45
48 / 40	0.0058	0.0034

Fig. X. 1

Spectre de masse de 1.68 microgrammes du traceur de Calcium



c) Dosage

La concentration en calcium de la solution du traceur isotopique a été déterminée par dilution isotopique, en prenant comme étalon une solution de calcium. Cette solution a été dosée par oxydimétrie de l'oxalate de calcium avec une précision de 0,4 %.

Dans le tableau X.4. se trouvent indiqués:

I°) le nombre de mesures effectuées.

2°) les différentes valeurs mesurées du rapport isotopique 44/40.

3°) les quantités de calcium naturel ajoutées au traceur et déposées sur le filament.

4°) les concentrations en calcium (p.p.m.) de la solution du traceur isotopique dont la valeur moyenne est 67,82 p.p.m.

X.I.7. Précision des résultats

a) Fractionnement

En six heures de mesure, une quantité de I75 microgrammes de calcium sous forme d'oxalate a subi un fractionnement qui se marque par une différence de 7 % entre les rapports isotopiques 44/40 initiaux et finaux.

Pour un mélange de 0,77 microgramme de calcium naturel et I,68 microgrammes de traceur, le fractionnement après 3 h 30 de mesure se marque par une différence de I3,3 % entre les rapports 44/40 initiaux et finaux.
Si nous utilisons la valeur moyenne de ces rapports pour calculer la concentration en calcium, nous trouvons 0,79 microgramme soit une valeur qui s'écarte de 2,2 % de la valeur réelle. Cette bonne concordance est due au fait que l'échantillon et le traceur isotopique ont été dosés tous les deux par dilution isotopique (même durée de manipulation, même vitesse de chauffage, même température d'émission des ions et même calcul du rapport moyen 44/40).
Les fractionnements apparus lors des deux dosages se sont compensés. Dans ces conditions leurs effets peuvent être considérés comme négligeables.

b) Précision

Dans le tableau X.5. se trouvent indiqués:

I°) le nombre de mesures effectuées sur des solutions connues

Tableau : X. 3

Rapports isotopiques 44/40 déterminés sur une quantité de 1.68 microgramme de traceur de Calcium

Mesure	Rapport isotopique 44 / 40	Contamination (microgramme)	Contamination moy. (microgramme)
1	17.52	0.042	
2	17.72	0.041	
3	17.14	0.044	
4	17.33	0.043	
5	19.81	0.032	
6	16.70	0.046	0.048
7	17.52	0.042	
8	15.97	0.050	
9	20.00	0.031	
10	20.05	0.031	
11	10.47	0.101	
12	13.31	0.070	

Tableau : X. 4

Dosage du traceur

Mesure	Rapport isotopique 44/40	Ca naturel déposé sur filament (microgramme)	[Ca] ppm traceur
1	1.630	0.948	70.04
2	0.408	3.91	66.80
3	1.545	1.01	70.40
4	1.520	0.946	64.88
5	1.517	0.981	67.16
6	1.282	1.12	64.32

de calcium.

2°) les quantités de calcium déposées sur le filament.

3°) les concentrations en calcium mesurées.

4°) les valeurs moyennes de ces résultats.

5°) les valeurs réelles.

6°) les écarts en % entre les valeurs mesurées et les valeurs réelles.

La précision est de 3 à 4 % pour la détermination de quantités de calcium voisines de IO microgrammes.Elle s'améliore (environ I %) pour des quantités voisines du microgramme (quantité déposée sur filament dans la majorité des échantillons). La valeur du rapport isotopique 44/40 explique cette amélioration. Pour des quantités égales de calcium naturel et de traceur isotopique (toujours I,68 microgrammes),le rapport isotopique est le plus favorable. Pour des quantités supérieures de calcium naturel,le rapport isotopique varie très peu même pour d'importantes variations des teneurs en calcium.

Enfin, pour des quantités de calcium voisines du dixième de microgramme (précision environ 60 %), la contamination ne peut plus être considérée comme négligeable.

c) Interférences

Le calcium-40 possède un isobare,le potassium-40,présent dans le filament et dans les échantillons. Heureusement,la grande différence qui existe entre les températures d'évaporation de ces deux éléments permet d'éliminer la majorité du potassium avant de commencer l'analyse du calcium.De plus,une mesure de la hauteur du pic correspondant au potassium-39 permet de retrancher sa contribution au pic de la masse 40 (potassium-40 + calcium-40).

Pour tester cette méthode,nous avons déposé sur le filament des quantités différentes d'un même échantillon (donc des quantités différentes de potassium) et nous avons déterminé sa concentration en calcium. Les mesures effectuées pour deux échantillons ont donné les résultats indiqués dans le tableau X.6.

d) Conclusions

I°) La contamination en calcium naturel est négligeable par rapport aux quantités de cet élément qui sont déposées sur le filament lors des analyses d'échantillons.

Tableau : X. 5

Précision des résultats

Mesure	Quantité de [Ca] naturel déposé sur filament (microgramme)	[Ca] ppm mesurée	[Ca] ppm moyen	[Ca] ppm réel	Ecart
1	9.21	7.82	7.43	7.73	3.8 %
2	9.18	7.30			
3	9.58	7.13			
1	0.961	0.733	0.780	0.773	0.91 %
2	0.898	0.803			
3	0.933	0.772			
4	1.076	0.809			
1	0.124	0.101	0.155	0.0972	59.80 %
2	0.104	0.105			
3	0.116	0.177			
4	0.124	0.116			
5	0.136	0.152			
6	0.094	0.233			
7	0.131	0.203			

Tableau : X. 6

Reproductibilité des mesures

(déterminées pour 2 échantillons de glaces: BW_6 et ED_4)

Mesure	Echantillon	Quantité de [Ca] deposée sur filament (microgramme)	Rapport isotopique 44/40	[Ca] ppm	[Ca] moyen ppm	Ecart
1	BW_6	1.59	0.960	1.34	1.34	0 %
2	BW_6	2.91	0.543	1.34		
1	ED_4	2.14	0.726	0.737	0.73	1.3 %
2	ED_4	1.50	1.017	0.726		

2°) Les erreurs dues au fractionnement peuvent atteindre I3 % . Etant données les conditions dans lesquelles les échantillons et le traceur isotopique ont été analysés, ces erreurs deviennent négligeables.

3°) Le potassium-40 n'interfère pas. La température d'évaporation de l'élément est inférieure à celle du calcium. Une mesure du pic 39 permet de tenir compte des quantités de potassium-40 qui subsistent.

4°) La précision des mesures est comprise entre 2 et 4 %.

X.I.8. Description d'une manipulation

Les techniques de mesure décrites ci-dessous pour l'échantillon ED I, ont été identiques pour le dosage des autres échantillons.

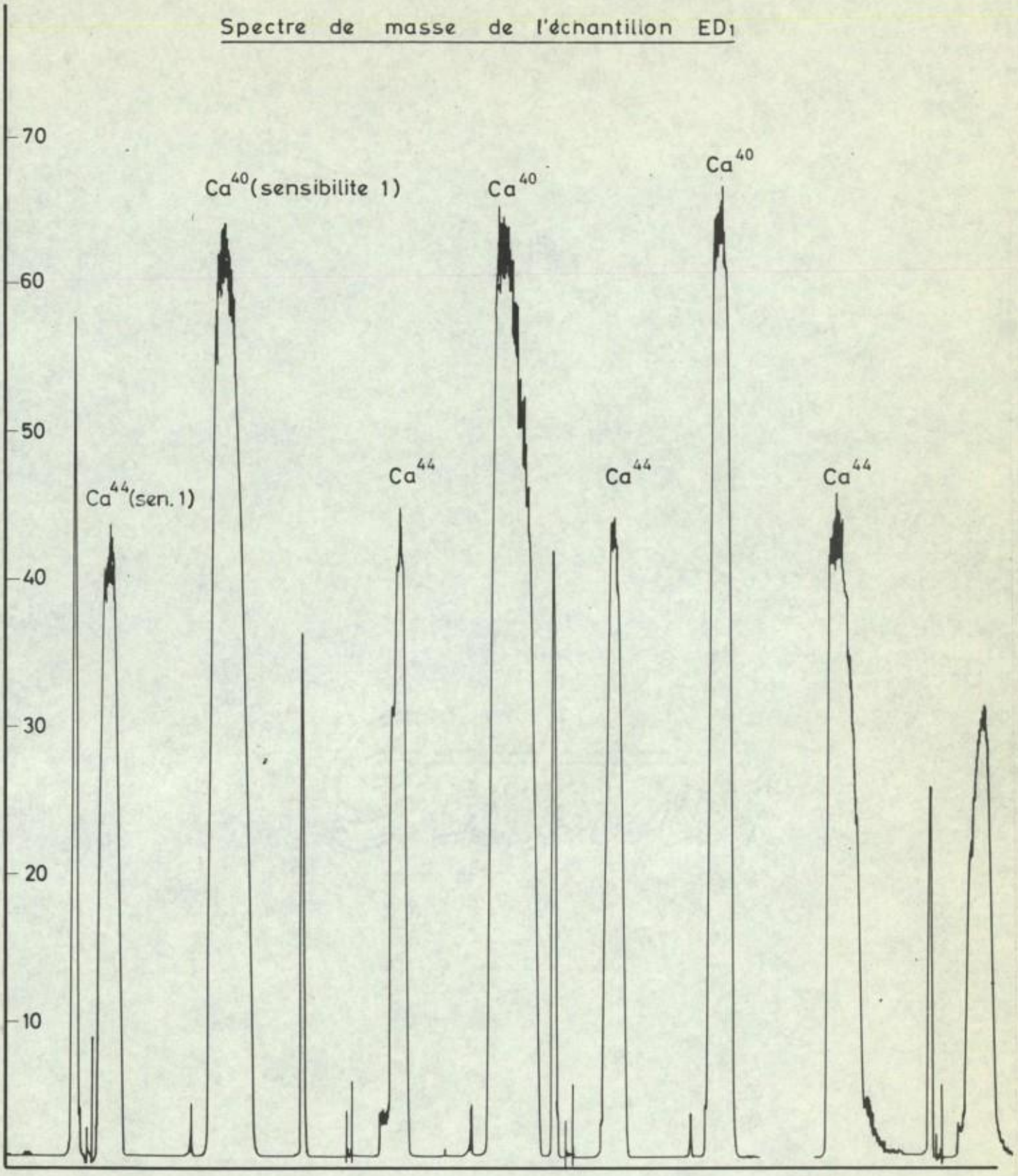
A l'abri d'une hotte et sous atmosphère d'azote, une quantité de 4,676 gr. de l'échantillon ED I est pesée dans un bécher en teflon. Ce bécher, taré (I7,346 gr.), est lavé au préalable avec de l'acide nitrique, de l'eau tridistillée, de l'alcool méthylique et de l'éther. A cette quantité d'échantillon est ajoutée, au moyen d'une micropipette de 25 microlitres, une quantité de I,68 microgrammes de traceur isotopique. Le volume est ramené à celui d'une goutte. Cette opération s'effectue à l'abri d'un récipient en pyrex (avec courant d'azote) placé sur une plaque chauffante. A cette goutte est ajoutée une goutte d'une solution saturée d'oxalate d'amonium. Le tout est déposé sur un filament de tantale au moyen d'une pipette en polyéthylène fixée à l'extrémité d'une seringue. Le filament est chauffé au préalable à très haute température. Un faible courant électrique passant dans le filament permet d'évaporer complètement la goutte.

La mesure au spectromètre de masse débute par un chauffage d'environ I h 30 à I,8 ampères afin d'éliminer le potassium. Le rapport entre les pics de masse 40 et de masse 44 est ensuite enregistré à 2,3 ampères. La résistance de charge de l'électromètre est de $I0^8$ ohms.

La figure X.2. montre une partie de l'enregistrement obtenu. Il indique un rapport isotopique moyen 44/40 égal à 0,676. Ce rapport correspond à une concentration de 0,49 p.p.m. de calcium dans l'échantillon.

Fig. X.2

Spectre de masse de l'échantillon ED_1



X.2. Résultats

Les résultats indiqués dans les tableaux X.7.,X.8.,X.9. et X.IO. proviennent de la mesure d'échantillons concentrés. Le dosage d'un litre d'eau tridistillée,concentré d'une façon identique à celle des échantillons a permis de s'assurer de l'absence de contamination au cours de cette opération.

Tableau : X.7

Teneur en Calcium des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de l'océan

Echantillon	Facteur de concentration	Quantité de Ca naturel déposée sur filament (microgramme)	Echantillon concentré [Ca] ppm	Echantillon original [Ca] ppm
ED_1	8.81	2.30	0.493	0.056
ED_2	6.33	1.39	0.431	0.068
ED_3	7.16	1.34	0.365	0.051
ED_4	3.40	2.14 1.50	0.737 0.726	0.20
ED_5	25.3	16.50	21.65	0.85

Tableau : X.8

Teneur en Calcium des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la côte

Echantillon	Facteur de concentration	Quantité de Ca naturel déposée sur filament (microgramme)	Echantillon concentré [Ca] ppm	Echantillon original [Ca] ppm
PL_1	12.04	3.72	0.954	0.079
PL_2	11.60	1.32	0.777	0.067
PL_3	5.72	1.81	0.744	0.130
PL_4	5.81	1.73	0.432	0.074
PL_5	2.38	0.173	0.137	0.058
PL_6	4.70	2.03	0.387	0.082
RL_1	3.51	7.47	3.55	1.00
RL_2	8.76	12.45	3.63	0.41
RL_3	5.54	7.56	1.43	0.25
RL_4	–	0.707	1.00	1.00
RL_5	14.5	4.93	1.13	0.078

Tableau : X.9

Teneur en Calcium des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la région : côte → montagne

Echantillon	Facteur de concentration	Quantité de Calcium naturel déposée sur filament (microgramme)	Echantillon concentré [Ca] ppm	Echantillon original [Ca] ppm
BW_1	10.42	3.72	1.48	0.142
BW_2	25.82	2.57	0.825	0.032
BW_4	11.87	0.710	0.477	0.040
BW_5	22.10	4.37	1.18	0.053
BD_5	10.35	4.64	0.933	0.090
BD_6	22.40	4.37	1.02	0.045
BW_6	22.70	1.59 2.91	1.35 1.35	0.058
BW_7	16.26	1.35	0.490	0.030
BW_8	26.40	2.77	0.779	0.029
BW_9	45.69	6.42	1.35	0.030
BW_{10}	8.33	2.44	0.510	0.061

Tableau : X. 10

Teneur en Calcium des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la région montagneuse et du Pôle Sud

Echantillon	Facteur de concentration	Quantité de Ca naturel déposée sur filament (microgramme)	Echantillon concentré [Ca] ppm	Echantillon original [Ca] ppm
BG_1 BG_2 BG_3 BG_4 BG_5	118.83	6.70	8.36	0.070
BG_6 BG_7	17.26	4.94	1.35	0.078
BG_8	9.73	2.12	0.604	0.062
BG_9 BG_{10}	19.03	3.73	1.14	0.060
BG_{11}	13.78	6.42	1.43	0.104
BE_1	9.45	3.46	1.09	0.116
BE_2 BE_3 BE_4 BE_6 BE_7	16.20	3.91	1.24	0.077
BE_8 BE_9	9.20	3.54	0.786	0.085
BE_{10}	18.52	5.91	0.945	0.051
BJ_1 BJ_2	18.56	3.46	1.11	0.059
BL_1 BL_2 BL_4	5.36	3.38	0.701	0.130
BL_3	9.77	7.01	3.39	0.3
BD_2	18.53	7.99	1.73	0.093
BD_3 BD_4	9.76	1.68	0.978	0.100
BD_1 BD_{11}	5.45	5.02	1.07	0.196
P.S.	112,5	2,19	0,94	0,0084

CHAPITRE XI. LE NICKEL (PAR COLORIMETRIE)

XI.1. Principes de la méthode (SNELL et SNELL, 1949)

Cette méthode est basée d'une part sur la coloration rouge obtenue lorsqu'une solution de diméthylglyoxime est additionnée à une solution basique de nickel et, d'autre part, sur la facilité avec laquelle s'extrait le diméthylglyoximate de nickel formé. Ce composé est soluble dans divers solvants organiques non miscibles avec l'eau.

XI.1.1. Séparation

Le diméthylglyoximate de nickel (II), pratiquement insoluble dans l'eau, est légèrement soluble dans divers solvants organiques, non miscibles avec l'eau. C'est le cas du chloroforme, qui convient parfaitement pour l'extraction de petites quantités de ce composé du nickel. Par exemple si 75 cc d'eau contenant 100 microgrammes de nickel, précipités sous forme de diméthylglyoximate, sont mélangés à 5 cc de chloroforme, l'extraction des 100 microgrammes de nickel est complète si la solution initiale est amoniacale et se trouve à un pH compris entre 7,2 et 12. La précipitation du diméthylglyoximate de nickel se fait en présence d'acide citrique afin de maintenir les métaux lourds en solution. Si le pH est supérieur à 12, il y a formation d'un complexe brun diméthylglyoxime-nickel qui ne s'extrait plus.

Cette extraction présente aussi l'avantage d'être assez sélective. Peu de métaux forment avec la diméthylglyoxime un complexe soluble dans le chloroforme. Cependant quelques métaux sont gênants; par exemple le cuivre accompagne le nickel lors de l'extraction de ce dernier. Heureusement, la plus grande partie du cuivre quitte le chloroforme par agitation en présence d'une solution amoniacale diluée. Le cuivre passe dans la phase aqueuse, le nickel se maintient dans la phase organique.

Le cobalt forme avec la diméthylglyoxime un précipité brun, heureusement très peu soluble dans le chloroforme. Sur 100 mg de cobalt, 0,1 mg passe dans la phase organique et est rapidement éliminé par la solution amoniacale diluée.

Le diméthylglyoximate de nickel peut être décomposé si le chloroforme est agité avec une solution diluée d'acide chlorhydrique. Le nickel passe dans la phase aqueuse, la plus grande partie de la diméthylglyoxime restant dans la phase organique. La quantité de nickel passée en solution acide est alors déterminée colorimétriquement.

XI.1.2. Détermination

Cette détermination est basée sur la couleur rouge obtenue lorsqu'une solution de diméthylglyoxime est ajoutée à une solution basique d'un sel de nickel, traitée au préalable par un agent oxydant.

Deux complexes colorés peuvent se former. Ils sont différents par les rapports molaires dans lesquels ils contiennent le nickel et la diméthylglyoxime, un rapport 1/4 d'une part, un rapport 1/2 d'autre part.

Le complexe 1/4 est un ion monovalent négatif dans lequel le nickel pourrait être présent sous la forme de Ni (III) et qui devrait correspondre à l'une des formules hypothétiques.

$$Ni(OH)_2(H_2Dx)\ (HDx)_2^- \quad \text{ou} \quad Ni(HDx)_4^-$$

Le complexe 1/2, qui se forme uniquement en solution amoniacale, est neutre, instable, et se transforme en celui de 1/4. Il est donc préférable de travailler dans les conditions qui assurent la formation de ce complexe 1/4 : utiliser un minimum d'amoniaque, ajouter un excès de diméthylglyoxime, additionner le minimum d'agent oxydant (afin de ne pas provoquer la destruction de la diméthylglyoxime), et utiliser l'hydroxyde de sodium pour atteindre une valeur de pH supérieure à 11 ou le complexe est considéré comme indéfiniment stable.

Cette méthode, très sensible, permet de détecter des quantités de nickel allant jusqu'à 0,2 microgramme après avoir séparé le nickel des autres métaux présents dans l'échantillon. En effet, certains métaux, tels le cuivre et le cobalt, forment avec la diméthylglyoxime des complexes colorés qui peuvent interférer lors de la mesure colorimétrique. Heureusement, nous avons vu a paragraphe précédent que ces métaux pouvaient être facilement éliminés.

XI.2. Techniques expérimentales

XI.2.1. Préparation des échantillons

Le nickel a été déterminé par colorimétrie dans deux échantillons provenant de la fusion de blocs de névé prélevés au Pôle Sud (Ech.P_1B_7,P_1B_8).

Ces blocs ont été découpés, sous hotte en plastique, au moyen d'une scie (faite en un alliage d'aluminium),les morceaux résultants fondus au bain marie (environ 50°C) dans des flacons en polyéthylène soigneusement lavés. Toutes ces opérations se sont déroulées dans les locaux des Glacières de Bruxelles où règnait une température de -20°C. Les blocs de neige n'ont donc pas eu la possibilité de fondre avant d'être mis en bouteille. Ils ont été parfaitement tenus à l'abri des éventuelles contaminations.

Après fusion, les échantillons ont été filtrés sur filtre millipore (50 millimicrons) au moyen d'un appareillage destiné à les préserver de tout contact avec les poussières en suspension dans l'air ambiant (fig.XI.1)..

Les filtrats ont été concentrés, d'abord dans un ballon en quartz d'une manière identique à celle employée pour les autres échantillons (voir chapitre "Le chlore par colorimétrie"), ensuite sur plaque chauffante, dans un petit bécher également en quartz, et protégé par un récipient en pyrex. Le volume final était d'environ 1/2 cc.

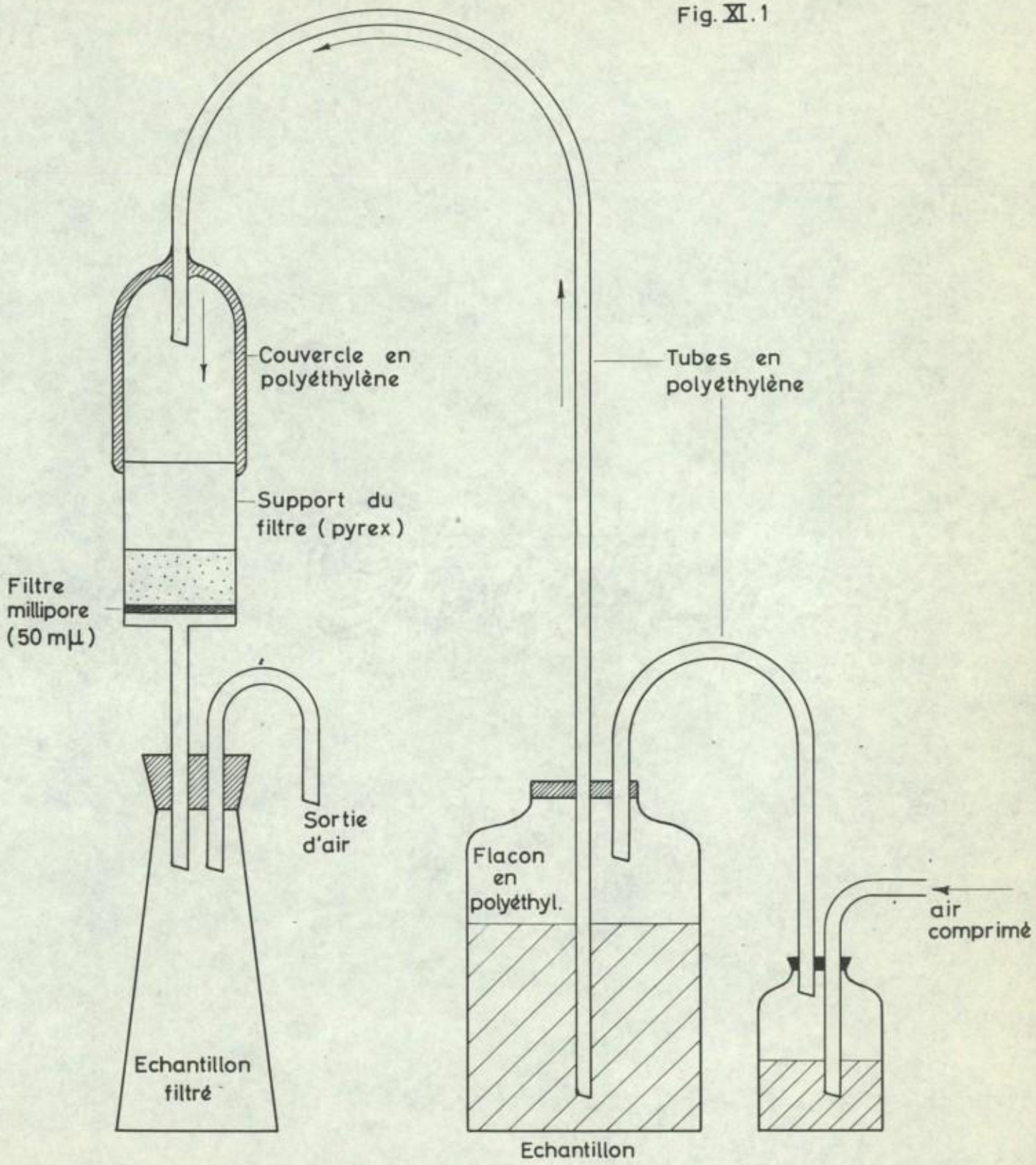
Le filtre millipore a été dissous dans de l'acide nitrique, la solution obtenue concentrée sur plaque chauffante (avec bécher en quartz et récipient en pyrex), le volume final ne dépassant pas 1/2 cc.

XI.2.2. Réactifs

- Solution d'acide citrique 1 %
- Solution d'acide citrique 10 %
- Solution amoniacale 0,7 M
- Solution amoniacale 6,5 M
- Solution éthylique de diméthylglyoxime 0,1 %
- Solution éthylique de diméthylglyoxime 1 %
- Solution de persulfate de potassium 0,6 %
- Solution d'hydroxyde de sodium 2M
- Chloroforme

Appareillage destiné à la filtration des échantillons

Fig. XI.1



- Solution d'acide chlorhydrique 1 M
- Solutions-étalons de nickel, obtenues par différentes dilutions d'une solution-stock de sulfate de nickel préparée par gravimétrie.

XI.2.3. Extraction

Les petits volumes, résultant de la concentration des filtrats et des solutions acides des filtres millipores, sont placés dans des tubes à essai d'une capacité d'environ 2 cc. On ajoute à ces échantillons 0,25 cc d'acide citrique 10 %, 0,35 cc d'une solution amoniacale 6,5 M et 0,25 cc d'une solution éthylique de diméthylglyoxime 1 %. Ces additions se font au moyen de pipettes à piston graduées au 1/100e de cc.

Au mélange parfaitement homogénéisé, on ajoute 0,25 cc de chloroforme. A la suite d'une nouvelle homogénéisation et d'une décantation, la phase organique dans laquelle se trouve maintenant le nickel, est aspirée au moyen d'une fine pipette en pyrex placée à l'extrémité d'une seringue. L'addition et la séparation du chloroforme sont répétées deux fois. L'ensemble des phases organiques est transvasé dans un autre tube à essai.

On ajoute à celles-ci 0,5 cc d'une solution amoniacale 0,7 N (afin d'éliminer les complexes cuivre et cobalt-diméthylglyoxime). Après élimination de la phase aqueuse, on ajoute 0,25 cc d'une solution d'acide chlorhydrique 1 M que l'on sépare également. Cette opération est répétée deux fois.

Les solutions acides, qui contiennent le nickel, sont transvasées dans de nouveaux tubes à essai. Ces tubes sont tarés.

XI.2.4. Colorimétrie

Aux manipulations des échantillons s'ajoutent maintenant celles d'une solution-étalon, contenant 0,5 microgramme de nickel, et celles d'un blanc constitué par un mélange d'eau tridistillée et de réactifs utilisés précédemment.

On y ajoute 0,1 cc d'acide citrique 1 %, 0,1 cc d'une solution de persulfate de potassium 0,6 % (utilisé comme agent oxydant), 0,5 cc d'hydroxyde de sodium 2 M et 0,1 cc de diméthylglyoxime 0,1 %.

Ces tubes sont chauffés à une température de 70°C durant une vingtaine de minutes afin de faciliter le développement de la coloration.

Après refroidissement, on ajoute de l'eau tridistillée afin d'obtenir un volume final d'environ 2 cc. Les tubes et leur contenu sont pesés. On mesure l'absorption des solutions, celle du blanc étant réglée à zéro. Ceci permet la soustraction automatique du nickel apporté par les réactifs, la vaisselle et l'air ambiant.

La concentration en nickel de l'échantillon nous est donnée par la relation :

$$\frac{(Ni)\ \text{étalon}}{(Ni)\ \text{éch.}} = \frac{\text{Abs étalon (P ét/P blanc)}}{\text{Abs éch. (P éch./P blanc)}} \qquad (1)$$

P représente le poids de la solution (de l'étalon P ét, de l'échantillon P éch. et du blanc P blanc) au moment de la mesure colorimétrique. (P = poids tube + contenu - poids tube). Nous sommes obligés de procéder par pesée car les volumes finaux sont trop petits pour être déterminés avec précision.

La relation est valable si la variation de l'absorption en fonction de la teneur en nickel est linéaire (voir paragraphe suivant).

L'absorption est mesurée à 465 millimicrons, longueur d'onde pour laquelle elle est maximum ; l'appareil utilisé est le spectrophotomètre du type Zeiss PMQ II, équipé d'un système de microcuves qui permettent la mesure colorimétrique de très faibles quantités de liquide (environ 2 cc).

XI.3. Précision des résultats

XI.3.1. Rendement de l'extraction

La principale cause d'erreur à laquelle nous pouvons nous attendre provient sans nul doute de la possibilité d'une extraction incomplète du nickel, soit lors du passage solution aqueuse-chloroforme, soit lors de l'échange chloroforme-acide chlorhydrique.

Dans le but de vérifier le rendement de cette opération, nous avons effectué plusieurs extractions de nickel enrichi en un isotope radioactif dans des quantités mesurables.

Le traceur, fourni par le Centre Nucléaire de Oak Ridge, est un chlorure de nickel enrichi en l'isotope Ni 63, ce dernier se transforme en cuivre 63 en donnant naissance à une particule β d'énergie 67 keV avec une période de 125 ans.

a) Technique

Au moyen d'une micropipette, on prélève 0,1 cc d'une solution contenant 0,01 ppm de nickel enrichi en l'isotope 63, donc une quantité absolue de 0,001 microgramme. On extrait cette quantité de nickel par application du procédé d'extraction décrit ci-dessus (XI.2.3).

Le résultat de l'extraction est déposé sur une fine plaquette en acier inoxydable recouverte d'une feuille d'or. Il est évaporé puis calciné.

L'activité mesurée est comparée à celle obtenue lorsqu'on dépose directement, sur la plaquette, 0,1 cc de la solution du nickel radioactif.

b) Compteur utilisé

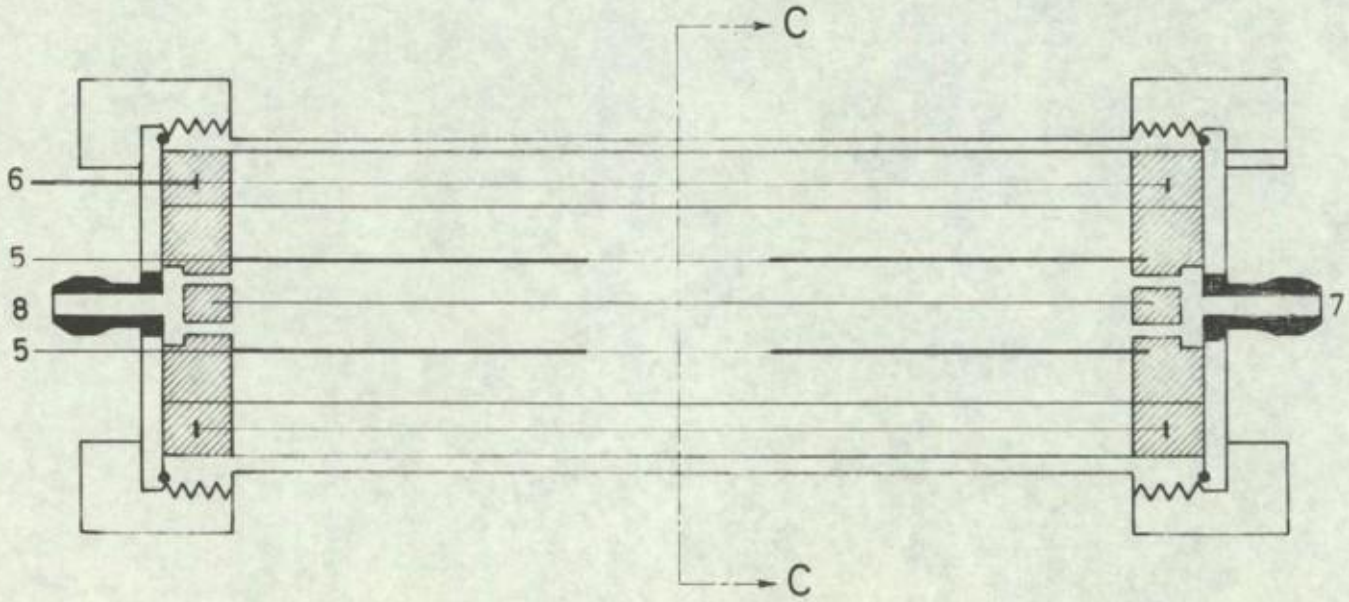
Etant donné la très faible énergie de la particule β (67 keV) émise par l'isotope 63 du nickel, nous avons utilisé un compteur à gaz dépourvu de fenêtre, l'échantillon pénétrant en son centre (une fenêtre même très mince aurait absorbé trop facilement les particules β et de ce fait donné au compteur un rendement beaucoup trop faible).

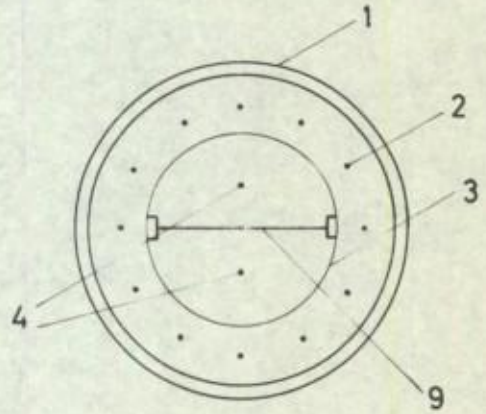
La figure XI.2 représente deux coupes, l'une frontale, l'autre verticale, du compteur en question. La paroi extérieure (1), en acier inoxydable, forme un tube de 50 mm de diamètre intérieur. En dessous de cette paroi, un anneau de fils métalliques, de 0,07 mm de diamètre (2), forme l'ensemble des anodes du système d'anticoïncidence. Ces anodes ont une longueur sensible de 100 mm. Cet anneau entoure la partie intérieure du compteur (3), cette dernière, de 30 mm de diamètre, contient deux fils en acier inoxydable (4) de 0,05 mm de diamètre et d'une longueur sensible égale à 15 mm. Lors des comptages que nous avons effectués, seul le fil du dessus a été utilisé. Cet ensemble se complète par les connections des deux fils (5), les connections de la couronne anticoïncidence (6) et les ouvertures pour l'introduction et la sortie du gaz (7) et (8).

L'échantillon, déposé sur une plaquette en acier, est placé au centre du compteur, la plaquette occupe alors la place indiquée sur la coupe frontale

Compteur à échantillons solides

Fig. XI. 2





C - C

D'après : H. Oeschger , Radioactivity dating symposium , Athènes 1962

par le chiffre (9). Cette opération est suivie par l'établissement d'un courant de butane à débit contrôlé.

Chaque impulsion du fil intérieur est enregistrée en anticoïncidence avec celles provenant de la couronne, le bruit de fond est de ce fait de l'ordre de 1 à 2 coups par minute.

c) Résultats et conclusions

Les résultats, indiqués dans le tableau XI. 1, montrent que le rendement de l'extraction pour ces faibles quantités de nickel, varie de 54,5 à 66,4 %, et probablement que la multiplication des expériences ne ferait qu'accentuer les écarts entre les différentes valeurs.

Tout ceci signifie que cette méthode d'extraction, lorsqu'elle est appliquée aux quantités de l'ordre du dixième de microgramme de nickel, est valable si un moyen quelconque nous permet d'en mesurer le rendement. C'est dans ce but que nous avons décidé d'ajouter aux échantillons une petite quantité de nickel radioactif sous la forme de 0,1 cc de la solution contenant 0,01 ppm de traceur. Ce volume correspond à une quantité de 0,001 microgramme de nickel. Cette quantité he risque pas de gêner la mesure colorimétrique dont la limite de sensibilité est 0,2 microgramme.

Avant d'effectuer cette mesure, il suffit de prélever une petite quantité d'échantillon, de la déposer sur plaquette et d'en mesurer l'activité.

XI.3.2. Reproductibilité des mesures colorimétriques

Nous avons testé la reproductibilité des mesures en effectuant huit manipulations différentes d'une même solution contenant 0,5 microgramme de nickel (0,5 cc d'une solution de 1 ppm de Ni).

Les résultats, indiqués dans le tableai XI.2 donnent une valeur moyenne d'absorption de 0,334. L'écart avec les résultats extrèmes se situe aux environ de 7 %.

Tableau : XI . 1

Rendement de l'extraction

Expérience	Nombre de coups/min. original (bruit de fond déduit)	Nombre de coups/min. après extraction (bruit de fond déduit)	Rendement en %
1	80.4	43.6	54.5
2	80.4	47.0	58.5
3	80.4	50.0	62.2
4	80.4	49.4	61.4
5	80.4	53.4	66.4

Tableau : XI . 2

Reproductibilité des mesures

Expérience	Poids solution finale (gr.)	Poids solution représentant le blanc (gr.)	Absorption solution finale	Absorption x Poids solution / Poids sol. "blanc„	Absorption moyenne
1	1.664	1.815	0.360	0.330	
2	1.949	1.815	0.293	0.315	
3	1.556	1.815	0.374	0.321	
4	2.118	1.815	0.220	~~0.257~~	0.334
5	1.605	1.769	0.365	0.331	
6	1.885	1.769	0.305	0.325	
7	1.771	1.769	0.373	0.373	
8	1.931	1.769	0.319	0.348	

XI.3.3. Linéarité

L'équation (XI. 2.4) n'est valable que si la variation de l'absorption en fonction de la teneur en nickel est linéaire. Nous avons vérifié cette linéarité, les résultats sont indiqués dans le tableau XI.3 et la figure XI.3.

XI.4. Résultats

Nous avons effectué la détermination des teneurs en nickel de deux échantillons de neige prélevés au Pôle Sud (P_1B_7 et P_1B_8) en décembre 1962 par E.PICCIOTTO et W. DE BREUCK à une profondeur comprise entre 200 et 240 cm.

Le premier échantillon, constitué par 2.159 grammes de neige, a été fondu et filtré sur filtre millipore (50 milimicrons) au moyen de l'appareillage décrit ci-dessus (XI.2.1).

L'extraction et la mesure du nickel ont été effectuées sur la partie insoluble, après dissolution du filtre millipore dans l'acide nitrique, et sur le filtrat après concentration de ce dernier dans un ballon en quartz.

Nous avons ajouté à ces deux fractions 0,1 cc d'une solution de 0,01 ppm de nickel actif. Ceci représente l'addition de 0,001 microgramme de nickel avec une activité de 80,4 coups par minute mesurée dans le compteur à gaz décrit ci-dessus (XI.3.1).

Pour tester l'extraction, nous avons prélevé une quantité connue des deux solutions dont nous avons mesuré l'activité.

Nous avons également fait subir à un filtre millipore neuf disso[illegible] dans l'acide nitrique et à un échantillon constitué par 0,1 cc de la solution 0,01 ppm de nickel actif, les procédés d'extraction et de mesure colorimétrique. Ces opérations ont été effectuées afin de nous assurer de l'absence d'interférence que pourraient engendrer les filtrations et l'addition du traceur.

Le second échantillon, constitué par 7.750,3 grammes de neige a subi les mêmes opérations (fusion, filtration), mais seule la partie insoluble a été analysée. Nous y avons ajouté 1 cc de la solution 0,01 ppm de traceur Ni 63 (0,01 microgramme de nickel avec une activité de 804 coups par minute).

Tableau : XI. 3

Variation de l'absorption en fonction de la teneur en Nickel

Teneur en Nickel (µgr.)	Poids solution finale (gr.)	Poids solution représentant le blanc (gr.)	Absortion solution finale	Absorption x Poids solution / Poids sol. "blanc„
1	1.939	1.735	0.084	0.094
2	1.698	1.735	0.105	0.103
4	1.683	1.735	0.259	0.250
5	1.885	1.769	0.305	0.325
6	1.609	1.735	0.440	0.408

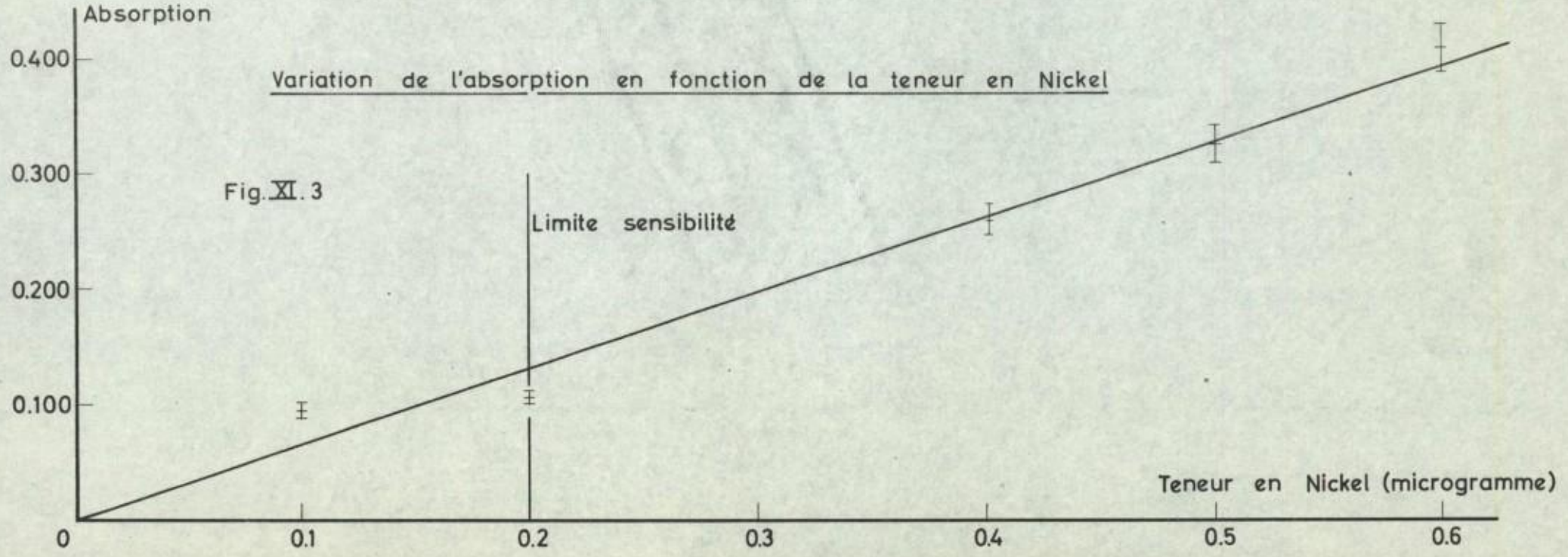


Fig. XI. 3

Nous avons effectué les mêmes opérations pour 1 cc de la solution du nickel 63.

Les résultats, indiqués dans les tableaux XI.4, XI.5 et XI.6, nous montrent d'une part, que les opérations de filtration et d'addition d'activité ne perturbent pas les mesures colorimétriques, d'autre part que les teneurs en nickel des solutions finales contenant le résultat de l'extraction de cet élément, sont trop petites pour la sensibilité de la méthode.

Ils nous donnent néanmoins une idée des faibles quantités auxquelles nous devons nous attendre et c'est en nous basant sur ces résultats que nous avons tenté de mettre au point une autre méthode de détection de traces de nickel : la radioactivation (voir chapitre XII).

Tableau : XI . 4

Mesure colorimétrique : - d'un filtre millipore
- de 0,1 cc de la sol. 0.01 ppm de Ni actif
- de 1cc de la même solution

Echantillon	Etalon (microgramme de Ni)	Absorption étalon	Absorption échantillon
Filtre millipore dissout dans HNO_3	0.5	0.160	0.024
0,1cc de la sol. 0.01ppm de Ni actif	0.5	0.160	0.008
1cc de la sol. 0.01 ppm de Ni actif	0.5	0.275	0.000

Tableau : XI . 5

Teneur en Nickel de 2159 grammes d'un échantillon représentatif des précipitations au dessus du Pôle Sud (P1 B7)

Tableau : 5a _ Rendement extraction

Fraction	Poids solution finale (gr.) (avant la mesure colorimétrique	Activité ajoutée (bruit de fond déduit coups / min.	Poids de la fraction prélevée pour la mesure du rendement (gramme)	Activité théorique cps / min.	Activité mesurée (bruit de fond déduit) coups / min.	Rendement
Insoluble (+ filtre millipore)	0.771	80.4	0.380	40.1	40.2	100 %
Filtrat	0.870	80.4	0.440	41.0	31.6	77 %

Tableau : 5b _ Colorimétrie

Fraction	Etalon (microgramme de Ni)	Absorption étalon	Absorption échantillon (solution finale)	Teneur en Nickel de la solution finale (microgramme)	Teneur en Nickel de l'échantillon original (ppm)
Insoluble (+ filtre (millipore)	0.5	0.160	0.000	< 0.2	$< 5 10^{-4}$
Filtrat	0.5	0.160	0.000	< 0.2	

Tableau : XI . 6

Teneur en Nickel de 7750,3 gr des échantillons représentatifs des précipitations au dessus du Pôle Sud (P1 B7 et P1 B8)

Tableau : 6a - Rendement de l'extraction

Fraction	Poids solution finale (gr.) (avant la colorimétrie)	Activité ajoutée (bruit de fond déduit) coups/min	Poids de la fraction prélevée pour la mesure du rendement (gramme)	Activité théorique cps/min	Activité mesurée (bruit de fond déduit) coups / min	Rendement
Insoluble (+ filtre millipore)	0.806	804	0.103	102	79.5	77.9 %

Tableau : 6b - Colorimétrie

Fraction	Etalon (microgramme) de Ni)	Absorption étalon	Absorption échantillon	Teneur en Nickel de la solution finale (microgramme)	Teneur en Nickel (partie insoluble) de l'échantillon original (ppm)
Insoluble (+ filtre millipore)	0.5	0.275	0.046	< 0.2	$< 410^{-5}$

CHAPITRE XII. LE NICKEL (PAR RADIO-ACTIVATION)

XII.1. Introduction

Vu les très faibles quantités de nickel à déterminer (de l'ordre du 1/100C e. de ppm : voir Chapitre XI) et de ce fait les multiples dangers de contamination, l'analyse de cet élément par radio-activation nous a paru la méthode la plus indiquée. D'une très grande sensibilité, l'analyse par radio-activation est à la fois qualitative et quantitative. Qualitative car elle permet l'identification du radionuclide étudié par la mesure de sa période de décroissance et l'énergie des radiations émises. Quantitative car l'intensité des radiations est une mesure de la quantité de l'élément à doser présent dans l'échantillon. De plus, les contaminations "post irradiation" n'ont aucune importance. Des précautions doivent être prises uniquement avant et durant l'irradiation :

a) Prélèvement : Des blocs de neige ont été découpés au moyen d'une scie en acier spécial (sans nickel) et emballés dans du plastique. Leur température n'a jamais dépassé -15°C (voir Chapitre V).

b) Préparation : Dans ces blocs de neige, des carottes ont été prélevées. Elles ont été débarassées de toutes les parties qui constituaient la surface des blocs initiaux en contact avec l'emballage.

c) Irradiation : Ces carottes de neige ont été irradiées dans des flacons en polyéthylène. Afin d'éliminer les échanges polyéthylène-carotte, ces dernières ont été maintenues à l'état solide durant toute la durée de l'irradiation.

Irradier de la glace, durant deux heures sans la faire fondre, dans une ambiance de 80°C constituait un problème peu ordinaire. Y mesurer un isotope dont la période ne dépasse pas quelques heures présentait également de grandes difficultés.

Ces problèmes ont été résolus grâce à la collaboration de l'équipe du BRI (Mol). Le réacteur est bien adapté pour de telles mesures car il est équipé d'un large canal qui pénètre en son centre.

XII.2. Principes de la méthode

La méthode d'analyse du nickel par radio-activation est basée sur les propriétés nucléaires de l'isotope Ni^{65} produit lors du bombardement d'un échantillon par neutrons thermiques, selon la réaction :

$$_{28}Ni^{64} (n,\gamma) \ _{28}Ni^{65}$$

Cette réaction possède pour l'énergie des neutrons thermiques une section efficace de $1,6.10^{-24} cm^2$ (1,6 barn). L'isotope $_{28}Ni^{64}$ est présent dans le nickel naturel avec une abondance de 1,16 %. L'isotope $_{28}Ni^{65}$, de période radio-active 2,56 heures, est émetteur β et se désintègre en cuivre 65 (fig.XII.1). C'est la mesure de ce rayonnement qui nous a permis de déduire la quantité de nickel présente dans les échantillons.

XII.3. Techniques expérimentales

XII.3.1. Préparation des échantillons

Les échantillons sont constitués par des carottes d'environ 30 cm de long et 5 cm de diamètre. Elles ont été prélevées dans des blocs de neige provenant de la Base Roi Baudouin et du Pôle Sud. Ces blocs sont issus de couches situées à environ 2 m de profondeur. La méthode de prélèvement, l'emballage et le transport ont été décrits au Chapitre V (paragraphe V.1.2, V.2.2).

Pour confectionner ces carottes, nous avons utilisé un tube en plexiglas, très soigneusement lavé, biseauté à l'une de ses extrémités. Les extrémités descarottes sont éliminées en coupant aux deux bouts une tranche d'environ 3 cm. Ces opérations ont pour but de supprimer toutes les parties extérieures du bloc de neige qui ont été en contact, d'une part avec les instruments utilisés pour son prélèvement, et d'autre part avec l'emballage dans lequel il a été ramené du continent antarctique.

La carotte est ensuite introduite dans un flacon en polyéthylène d'une capacité de deux litres, taré, soigneusement lavé (eau tridistillée, méthanol et éther éthylique) puis pesée. L'ensemble des opérations a été effectuée dans

NICKEL PAR RADIO-ACTIVATION

$$_{28}Ni^{64}\ (n,\gamma)\ _{28}Ni^{65} \xrightarrow[2.56\ h]{\beta^-}\ _{29}Cu^{65}$$

$$\sigma = 1.6 \text{ barn}$$

$$Ni^{64} = 1.16\ \%$$

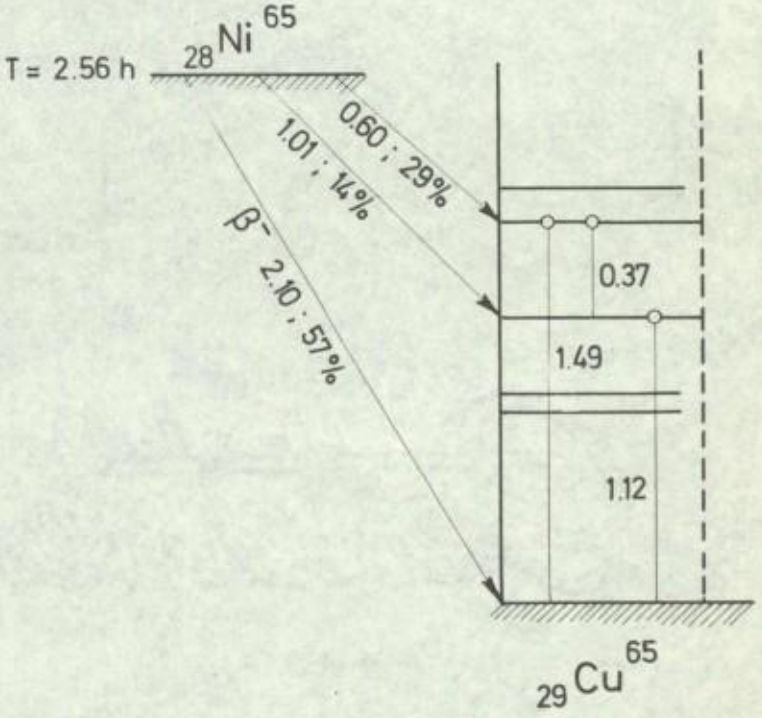


Fig. XII. 1

D'après Dzhelepov, B.S, et L.K. Peker : Decay schemes of radioactive nuclei Pergamon Press 1961

les locaux des "Glacières de Bruxelles". Comme les blocs de neige y sont conservés à une température d'environ -20°C, il n'y a jamais la moindre possibilité de fusion des échantillons.

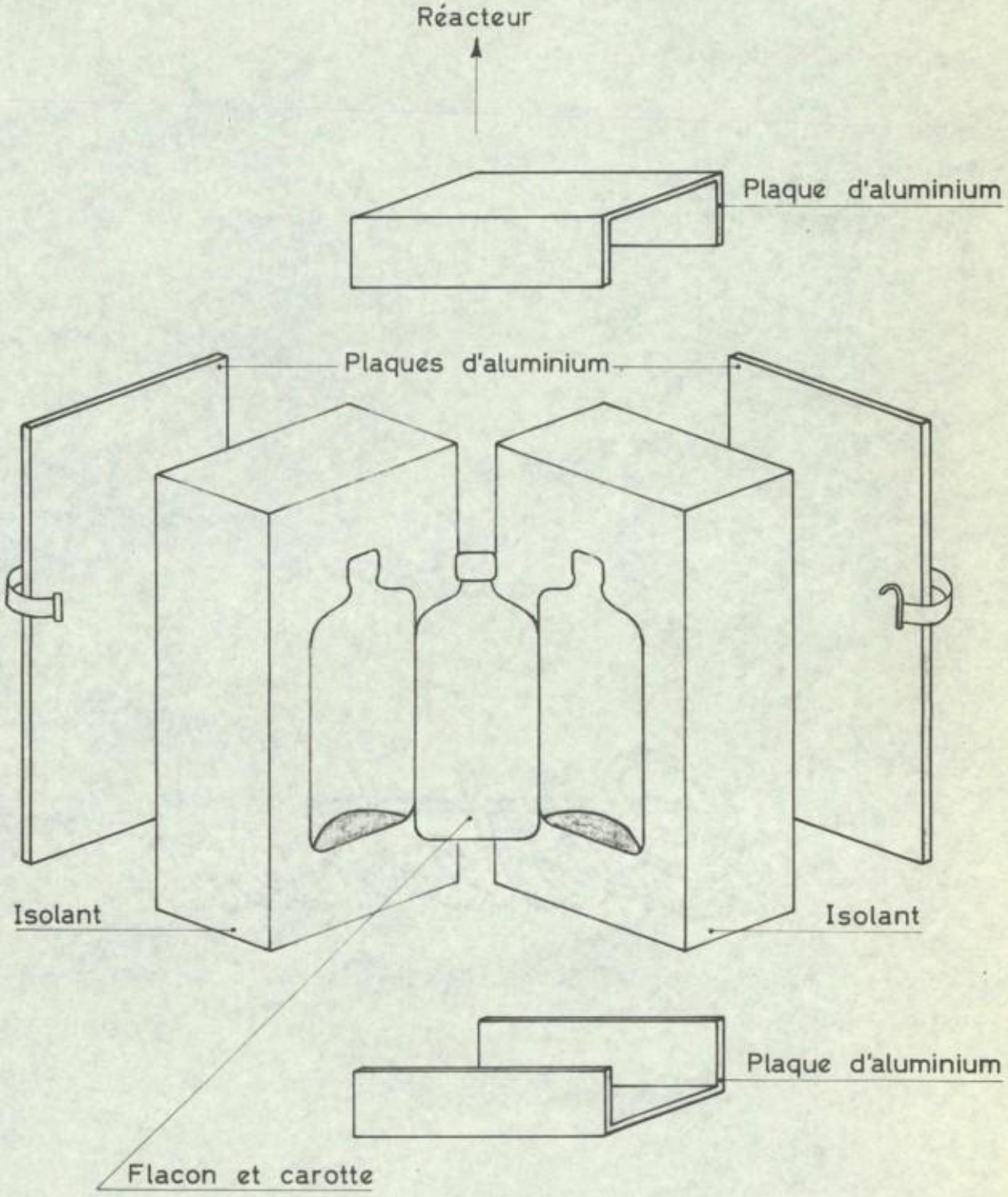
XII.3.2. Irradiation des échantillon

Les échantillons ont été irradiés au sein du réacteur BR I.

Il fallait éliminer les dangers de contamination et d'absorption dus au contact entre l'échantillon, devenu liquide, et les parois du flacon en polyéthylène. Dans ce but, nous avons tenté de maintenir cet échantillon,avant et durant toute la durée de l'irradiation (2,5 heures dans une ambiance de 80°C), sous sa forme solide originale. Dès leur sortie des "Glacières de Bruxelles", les flacons et leur contenu ont été plongés dans de l'air liquide et maintenus ainsi durant le trajet Bruxelles-Mol(environ 1,5 heures). Grâce à ce procédé, la température de la neige s'abaisse suffisamment pour lui permettre de subir une irradiation de 2,5 heures (flux : 10^{12} neutrons par cm^2 et par seconde), sans subir la moindre fusion. Notons que les échantillons ont été introduits dans le réacteur, entourés d'un isolant thermique maintenu par des plaques d'aluminium (fig.XII.2).

La taille des échantillons ne nous permettait pas de les irradier en même temps qu'un étalon. Ce dernier, de même dimension que l'échantillon, a été préparé dans la forme d'une solution contenant 4 microgrammes de nickel dans de l'eau tridistillée dont l'absence de nickel a été vérifiée. Congelé, tout comme les échantillons, il a fait l'objet d'une irradiation séparée. Pour pouvoir comparer son activité induite à celle des échantillons, son irradiation devait s'effectuer dans les mêmes conditions de flux que pour ceux-ci. Afin de pallier d'une part à l'erreur introduite dans le cas ou ce critère ne serait pas établi et, d'autre part à la non homogénéité du flux, nous avons muni le standard et les échantillons de moniteurs de flux. Ces moniteurs ont été posés au-dessus et en-dessous du flacon en polyéthylène. Ils étaient constitués par de petites quantités déterminées d'un alliage aluminium-cobalt parfaitement homogène, enfermées dans de petits tubes en polyéthylène scellés aux extrémités. La moyenne de leur deux activités spécifiques induites constitue une sorte de calibration du flux auquel a été soumis l'échantillon qui les porte. Le rapport entre l'activité spécifique moyenne des moniteurs de

Fig. XII . 2



Irradiation des échantillons

flux d'un échantillon et l'activité spécifique moyenne de ceux de l'étalon est égal au rapport des flux subis par les deux cibles. Les corrections qui résultent d'une différence de valeur de ces flux peuvent donc être appliquées.

Ces moniteurs permettent également d'éliminer toutes les erreurs dues aux atténuations de flux au cas où l'échantillon aurait contenu une quantité appréciable d'un élément à grande section efficace.

Au cours des expériences, la différence de flux entre les deux extrémités du flacon était de l'ordre de 13 %.

XII.3.3. Séparation chimique

Le principe de la séparation chimique est basé sur la solubilité du diméthylglyoximate de nickel dans le chloroforme (voir Chapitre XI).

Dès sa sortie du réacteur, l'échantillon est replongé dans l'air liquide et ramené à Bruxelles. Après son transvasement dans un bécher en pyrex, la carotte est fondue et filtrée sur filtre millipore (porosité de 50 millimicrons).

La partie insoluble est dissoute dans un mélange d'acides nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique. On extrait séparément le nickel des deux fractions (soluble et insoluble dissous dans le mélange d'acides). On ajoute à chaque fraction une quantité connue d'un sel de nickel non actif comme entraîneur. Cette quantité nous permettra de déterminer le rendement de l'extraction.

D'autres éléments, activés, peuvent masquer les faibles activités obtenues pour le nickel. Afin d'éviter leur entraînement, on ajoute d'importantes quantités de ces éléments sous la forme inactive (principalement ceux dont les quantités et les périodes radioactives pouvaient causer le plus d'ennuis s'ils apparaissaient dans la phase finale de l'extraction : sodium, potassium, manganèse, silicium, strontium et chlore).

Procédé : Aux deux fractions, additionner :

- 5 cc d'une solution contenant 200 ppm de nickel (1 mg de nickel sous la forme sulfate)
- 1 cc d'une solution contenant 1 % de sodium (10 mg de sodium sous la forme chlorure)
- 1 cc d'une solution contenant 1 % de potassium (10 mg de potassium sous la forme sulfate)
- 1 cc d'une solution contenant 1 % de manganèse (10 mg de manganèse sous la forme chlorure)
- 1 cc d'une solution contenant environ 1 % de silicium (10 mg de silicium sous la forme silicate de soude)
- 1 cc d'une solution contenant 1 % de strontium (10 mg de strontium sous la forme nitrate)
- 5 cc d'une solution d'acide citrique 10 %
- quelques cc d'une solution ammoniacale 6,5 M (afin d'obtenir un pH ammoniacal)
- 10 cc d'une solution éthylique de diméthylglyoxime 1 % (obtention de la coloration rouge)

Transvaser dans une ampoule à décanter. Additionner :

- 20 cc de chloroforme ; agiter, décanter
- 10 cc de chloroforme ; agiter, décanter
- 5 cc de chloroforme ; agiter, décanter

Le nickel est contenu dans la phase chloroformée. Réunir les fractions chloroformées dans une ampoule à décanter et additionner :

- 20 cc d'une solution ammoniacale 0,7 M contenant quelques cc d'une solution saturée en chlorure de sodium

Agiter, décanter. Après décantation placer la phase chloroformée dans une ampoule à décanter. Additionner :

- 30 cc d'une solution d'acide chlorhydrique Molaire

Agiter, décanter. Le nickel est repassé en phase aqueuse. Les 30 cc de cette phase subissent les mêmes opérations que précédemment (addition de Na, K, Cl, Mn, Si, Sr non actifs ; précipitation de Ni par la diméthylglyoxime ; extraction par le chloroforme ; lavage par solution

ammoniacale 0,7 M ; extraction par 30 cc d'acide chlorhydrique 1 M.).

Après la dernière décantation, recueillir les 30 cc de la phase aqueuse dans un bécher en pyrex. Additionner :

- 5 cc d'une solution contenant 10 % de chlorure d'ammonium
- 7 cc de la solution éthylique de diméthylglyoxime 1 %
- quelques cc d'une solution ammoniacale 15 M pour former le précipité de diméthylglyoximate de nickel.

Filtrer, laver le précipité avec de l'eau tridistillée, de l'alcool éthylique et de l'éther éthylique. Le précipité est prêt pour la mesure de l'activité induite du nickel 65.

XII.3.4. Mesure d'activité

Pour avoir le maximum de sensibilité nous avons utilisé une installation de comptage à bas niveau.

Un compteur PHILIPS , à halogène, à fenêtre de 2,8 cm de diamètre, de 10 mg/cm^2 d'épaisseur et coupant les particules β d'énergie inférieure à 0,1 MeV, est entouré d'un second compteur à halogène du type "cloche" faisant office de couronne d'anticoïncidence.

Les impulsions des deux compteurs sont sélectionnées par un circuit d'anticoïncidence. Ceci a pour but d'éliminer la majeure partie du bruit de fond dû aux rayons cosmiques (le bruit de fond, sous une protection de 2,5 cm de plomb et de 2,5 cm d'acier s'élève à 4,5 impulsions par minute).

Le radionuclide présent dans le précipité, est identifié en suivant la courbe d'évolution de l'activité. Celle-ci est mesurée toutes les trois heures pendant trois périodes du nickel 65 (environ 3 x 3 heures) et puis toutes les 12 heures durant 4 à 5 jours pour identifier l'origine des activités à plus longues périodes. Les courbes obtenues sont du type de celle représentée dans la figure XII.3.

COURBE D'ACTIVITE

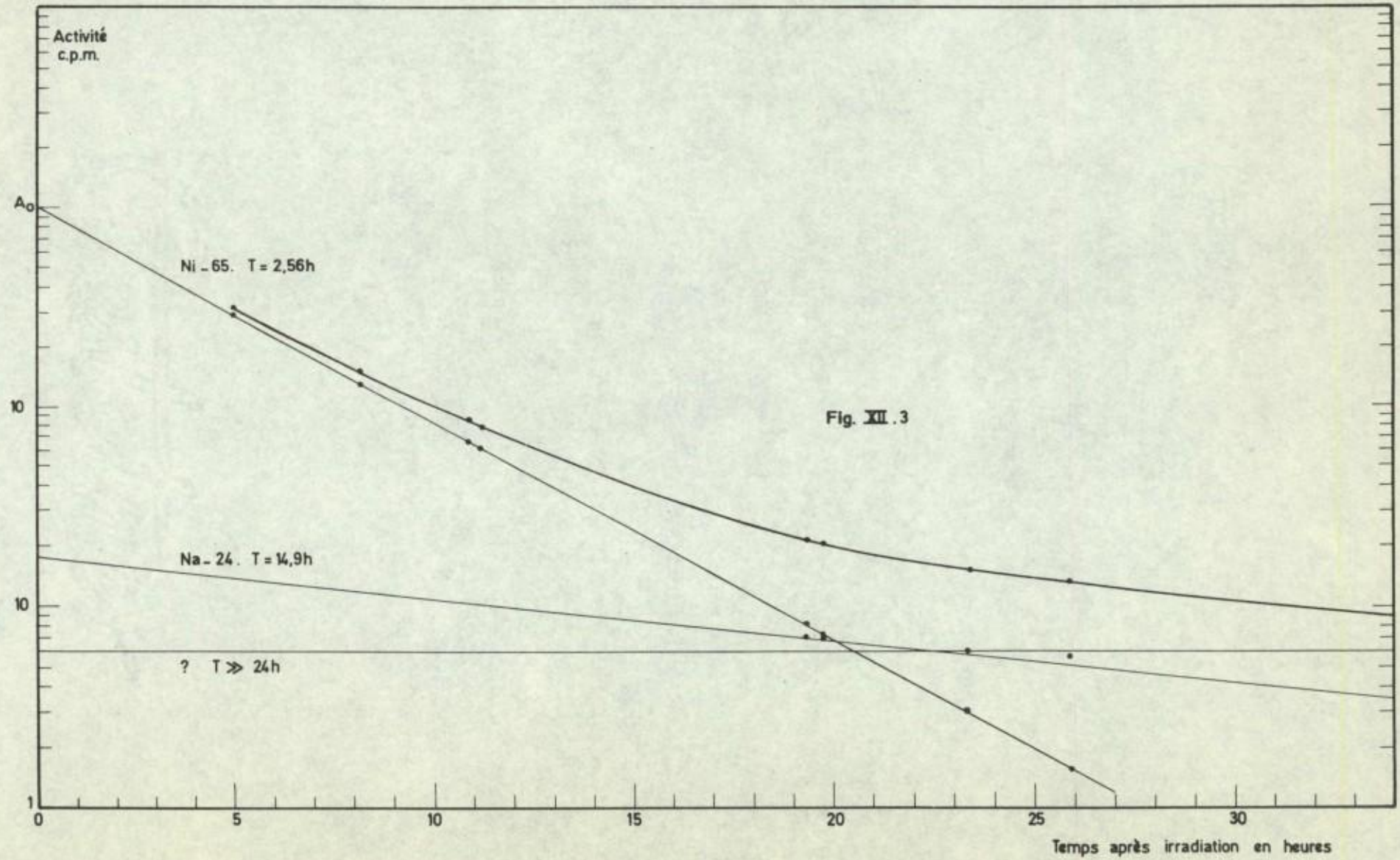


Fig. XII . 3

XII.3.5. Interprétation des mesures

Les courbes obtenues (fig.XII.3) nous permettent de vérifier si la période du nuclide mesuré est bien celle du nickel 65 et de déterminer l'activité de ce nuclide (Ao) au moment ou l'échantillon cessait d'être irradié.

La teneur en nickel des échantillons se déduit des relations (après corrections éventuelles par les moniteurs de flux) :

$$\frac{Ao_{éch}\ (fraction_{soluble})}{Ao_{étalon}} = \frac{[Ni]_{éch}\ (fraction_{soluble})}{[Ni]_{étalon}}$$

$$\frac{Ao_{éch}\ (fraction_{insoluble})}{Ao_{étalon}} = \frac{[Ni]_{éch}\ (fraction_{insoluble})}{[Ni]_{étalon}}$$

Le tableau XII.1. indique tous les paramètres nécessaires à la détermination de la teneur en nickel d'un échantillon type.

XII.4. Précision des résultats

XII.4.1. Sensibilité

La sensibilité est définie comme étant la quantité de l'élément nickel qui, soumise à une irradiation de 2,5 heures dans un flux de 10^{12} neutrons par cm^2 et par seconde, donne après le temps nécessaire au retour Mol-Bruxelles et à la séparation chimique (environ 4 à 5 heures) une activité minimum double de celle du bruit de fond de l'installation de comptage.

Le bruit de fond étant de l'ordre de 4 coups par minute, l'activité minimum se situe aux environs de 10 coups par minute.

Un étalon contenant 4 microgrammes de nickel possède, après avoir subi toutes les manipulations décrites ci-dessus, une activité induite s'élèvant

TABLEAU XII.1

Détermination de la teneur en nickel d'un échantillon-type.

Echantillon BRB1	
Poids de l'échantillon	325 gr
Flux approximatif de neutrons	8×10^{11} n/cm2.sec.
Durée d'irradiation	2,5 heures
Activité totale 4,7 heures après la fin de l'irradiation	312 c.p.m.
Activité totale 26 heures après la fin de l'irradiation	13 c.p.m.
Activité due au Ni-65, extrapolée au temps t_o	900 c.p.m.
Atténuation du flux auxdeux extrémités de l'échantillon	0,95
Correction due aux moniteurs de flux	0,56
Rendement chimique	60 %
Teneur en nickel	$2,8 \times 10^{-9}$ gr/gr neige

à 1.200 coups par minute de nickel 65. Un rapide calcul indique qu'une dizaine de coups par minute correspondent, dans les mêmes conditions, à une quantité de 0,033 microgrammes. Comme les carottes pèsent environ 500 grammes, la sensibilité de la méthode peut être considérée comme voisine de 0,00007 ppm, soit de l'ordre de 10^{-10} grammes de nickel par gramme de glace. On pourrait encore gagner un facteur 10 en utilisant des détecteurs à plus faible bruit de fond.

XII.4.2. Contamination et essai à blanc

Aucune partie de la carotte irradiée n'est en contact avec le monde extérieur avant son prélèvement. Les seuls objets susceptibles de la contaminer sont donc le tube en plexiglas, le couteau qui sert à éliminer ses extrémités et le flacon en polyéthylène dans lequel elle subit l'irradiation. Une carotte de glace, constituée par de l'eau tridistillée congelée, a subi les mêmes opérations que celles auxquelles sont soumises les échantillons (prélèvement, irradiation, séparation chimique et mesure d'activité).

La teneur en nickel vaut 1 % de la valeur moyenne de celles des échantillons. La contamination ne peut donc pas être considérée comme une cause d'erreur importante.

XII.4.3. Précision

Les erreurs dues aux imprécisions des valeurs du flux, de la section efficace, de l'abondance naturelle de l'isotope cible, etc.. disparaissent lorsqu'il y a irradiation d'un étalon. La précision ne dépend que des mesures d'activité du nickel 65, des rendements d'extraction et des corrections apportées par les moniteurs de flux.

a) Activité : Nous considérons que l'erreur σ_N commise sur la mesure d'une activité de N coups durant T minutes, est donnée par la relation :

$$\sigma_N = \sqrt{N}$$

L'erreur σ_R , commise sur l'activité R (exprimée en nombre de coups par minute : $R = \frac{N}{T}$) est donnée par la relation

$$\sigma_R = \frac{\sqrt{N}}{T}$$

L'activité réelle d'un échantillon (exprimée en nombre de coups par minute) s'obtient en retranchant de l'activité mesurée (R_E coups par minute) la valeur du bruit de fond (R_B coups par minute). L'erreur σ commise sur cette activité réelle ($R_E - R_B$) est donnée par la relation

$$\sigma = \sqrt{\sigma_E^2 + \sigma_B^2}$$

$\sigma_E = \frac{\sqrt{N_E}}{T}$: erreur commise sur la mesure de l'activité totale de l'échantillon (N_E coups en T_E minutes).

$\sigma_B = \frac{\sqrt{N_B}}{T_B}$: erreur commise sur la mesure du bruit de fond (N_B coups en T_B minutes).

Dans les tableaux XII.2 et XII.3 se trouvent indiqués les activités (N_E et R_E) des échantillons , mesurées directement après extraction chimique du nickel, pour lesquelles le taux de comptage est le plus élevé donc mesuré avec le plus de précision.

Les tableaux XII.2 et XII.3 contiennent également les valeurs du bruit de fond (N_B et R_B), les erreurs commises sur les deux mesures d'activité (celle de l'échantillon : σ_E ; celle du bruit de fond : σ_B), les erreurs commises sur la différence, c'est-à-dire sur l'activité due au nickel 65 (σ et σ %). Nous constatons que ces dernières oscillent entre 3 et 4 % sauf pour 5 échantillons : PS_4 (partie soluble : σ = 6,9 %), PS_5 (σ = 6,5%), PS_6 (σ = 9,4 et 12 %), PS_{13} (partie soluble : σ = 8,2 %) pour lesquels les activités mesurées étaient très faibles.

TABLEAU XII.2

Echantillons Base Roi Baudouin : précision des mesures d'activité

Echantillons		N_E coups	T_E min.	R_E c/min.	$\sigma_E = \sqrt{N}/T_B$	N_B coups	T_B min.	R_B c/min.	$\sigma_B = \sqrt{N}/T_B$	$R_E - R_B$	σ	σ %
BRB 1		936	3	312	10,2	1201	4432,2	0,27	0,008	311,7	10,2	3,2
BRB 2		380	20	19	0,97	176	564	0,31	0,002	18,7	0,97	5,1
BRB 3		1044	3	348	10,8	211	650	0,32	0,002	347,7	10,8	3,1
BRB 4	S	1021	9,5	107,4	3,3	40	159,8	0,25	0,004	107,2	3,3	3,1
	I	1281	0,3	4270	120	40	159,8	0,25	0,004	4270	120	2,8
BRB 5	S	1023	5,7	180,4	5,6	501	74,2	6,7	0,3	173,7	5,7	3,2
	I	1000	1,2	850,8	26,4	501	74,2	6,7	0,3	844	26,5	3,1
BRB 6	S	1000	15,7	63,7	2,1	970	167	5,8	0,2	57,9	2,1	3,6
	I	887	24,2	36,7	1,2	970	167	5,8	0,2	30,9	1,2	3,8
BRB 7	S	1000	6,7	149	4,7	726	167	4,4	0,2	144,6	4,7	3,3
	I	1000	2,6	385	12,1	726	167	4,4	0,2	380,6	12,1	3,1
BRB 8	S	1000	7,5	133,3	4,2	136	32,1	4,2	0,3	129,1	4,3	3,3
	I	953	21,1	45,1	1,4	136	32,1	4,2	0,3	40,9	1,5	3,6

TABLEAU XII.2 (suite)

Echantillons		N_E coups	T_E min.	R_E C/min.	$\sqrt{E}=\sqrt{N}/T_B$	N_B coups	T_B min.	R_B c/min.	$\sqrt{B}=\sqrt{N}/T_B$	$R_E - R_B$	$\sqrt{}$	$\sqrt{}$ %
BRB 9	S	1014	2,1	482,5	15,2	411	101,8	4,0	0,2	478,5	15,2	3,1
	I	1007	3,8	262,5	8,3	411	101,8	4,0	0,2	258,5	8,3	3,2
BRB 10	S	1000	1,2	826,4	26,3	300	69,4	4,3	0,2	822,1	26,3	3,2
	I	1000	6,5	153,6	4,8	300	69,4	4,3	0,2	149,3	4,8	3,2
BRB 11	S	1000	3,9	250,6	8,1	748	167	4,5	0,2	246,1	8,1	3,3
	I	1000	8,3	119,9	3,8	748	167	4,5	0,2	115,4	3,8	3,3
BRB 12	S	1000	2,8	363,3	11,3	702	167	4,2	0,2	359,4	11,3	3,1
	I	251	13,9	18,1	1,1	702	167	4,2	0,2	13,9	1,1	7,9
BRB 13	S	1000	9,3	108,1	3,4	673	167	4,0	0,2	104,1	3,4	3,3
	I	1000	1,7	595,2	18,6	673	167	4,0	0,2	591,2	18,6	3,1
BRB 14	S	1000	6,7	150,2	5,4	354	85,6	4,1	0,2	146,1	5,4	3,7
	I	1000	3,1	323,6	11,6	354	85,6	4,1	0,2	319,5	11,6	3,6
BRB 15	S	770	5,9	129,4	4,6	180	39,8	4,5	0,3	124,8	4,7	3,7
	I	1000	1,2	869,6	26,3	180	39,8	4,5	0,3	865,1	26,4	3,0

TABLEAU XIII.3

Echantillons Pôle Sud : précision des mesures d'activité

Echantillons		N_E coups	T_E min.	R_E c/min.	$\sqrt{E} = \sqrt{N}/T_B$	N_B coups	T_B min.	R_B c/min.	$\sqrt{B} = \sqrt{N}/T_B$	$R_E - R_B$	$\sqrt{}$	$\sqrt{}$ %
PS 1		1025	4,3	238,4	7,4	197	622	0,32	0,02	238,1	7,4	3,1
PS 2	S	319	20	16	0,8	364	1423	0,26	0,01	15,7	0,8	5,1
	I	724	8,1	89,4	3,3	364	1423	0,26	0,01	89,1	3,3	3,7
PS 3	S	1178	3	392,7	11,4	79	294	0,27	0,03	392,4	11,4	2,9
	I	2687	1	2687	52	79	294	0,27	0,03	2687	52	1,9
PS 4	S	300	9,5	31,5	1,8	211	50	4,2	0,3	27,3	1,9	6,9
	I	800	8,8	91,0	3,2	211	50	4,2	0,3	86,8	3,3	3,8
PS 5		300	15,7	19,1	1	654	167	3,9	0,2	15,2	1	6,5
PS 6	S	200	12,3	16,3	1,1	790	167	4,7	0,2	11,6	1,1	9,4
	I	187	16,7	11,2	0,8	790	167	4,7	0,2	6,5	0,8	12
PS 7		1000	18,1	55,2	1,7	728	167	4,3	0,2	50,9	1,7	3,3
PS 8		1000	23,3	42,9	1,4	650	167	3,9	0,2	39	1,4	3,6
PS 9	S	1103	16,7	66	2	686	167	3,1	0,2	61,9	2	3,2
	I	571	16,7	34,2	1,4	686	167	4,1	0,2	30,1	1,4	4,6
PS 10		1003	2,1	477,6	15	653	167	3,9	0,2	473,7	15	3,2
PS 11		432	16,7	25,9	1,2	630	167	3,8	0,2	22,1	1,2	5,4
PS 12	S	489	16,7	29,3	1,3	695	167	4,2	0,2	25,1	1,3	5,1
	I	678	16,7	40,6	1,6	695	167	4,2	0,2	36,4	1,6	4,4
PS 13	S	1000	11	90,9	2,8	509	132,2	3,8	0,2	87,1	2,8	3,2
	I	247	16,7	14,8	0,9	509	132,2	3,8	0,2	11	0,9	8,2
PS 14		1000	14,2	70,4	2,2	835	167	5	0,2	65,4	2,2	3,4
PS 15		1071	8,9	120,3	3,7	501	114,2	4,4	0,2	115,9	3,7	3,2

b) Remarque : Pour être tout à fait rigoureux, il faudrait également déterminer l'erreur que l'on commet en déduisant de l'activité mesurée, celle qui correspond aux isotopes à plus longues périodes. Par exemple, celle du sodium 24, qui apparaît en très faible quantité dans la phase finale de la séparation chimique du nickel et qui est le résultat de la réaction $_{11}Na^{23}$ (n, γ) $_{11}Na^{24}$.

La période radioactive du sodium 24 est de 14, 9 heures. Des comptages effectués 24, 36 et 48 heures après la fin de l'irradiation ont permis de vérifier cette période radioactive et de retrancher son activité (fig.XII.3). L'erreur commise en effectuant cette soustraction est négligeable, l'activité du sodium 24 se situant toujours aux environs de 10 % de l'activité globale.

c) Rendement de l'extraction : Connaissant la quantité de nickel non actif ajouté comme entraîneur, le rendement de l'extraction peut être déterminé par la pesée du précipité de diméthylglyoximate de nickel. Celui-ci est séché dans une étuve en restant à 110°C toute une nuit, puis pesé. L'opération est recommencée jusqu'à obtention d'un poids constant. La précision obtenue sur la pesée du précipité (généralement de l'ordre de 3 mg) est estimée à 3,5 %.

d) Correction des moniteurs de flux : La précision des corrections apportées par les moniteurs de flux dépend de leur activité induite et de leurs poids. Les activités se situent aux environs de 6000 coups/minute au-dessus du bruit de fond (environ 100 coups/minute). Elles sont mesurées avec une précision de 1,5 %. Le poids des moniteurs est toujours de l'ordre de 6 à 8 mg avec une précision de 1,5 %.

e) Conclusion : Nous avons passé en revue les différents facteurs dont dépend la précision des résultats : mesure d'activité des échantillons ($\pm$ 4 %), mesure d'activité des moniteurs de flux ($\pm$ 1,5 %), mesure des rendements d'extraction ($\pm$ 3,5 %), poids des moniteurs de flux ($\pm$ 1,5 %), contamination (1 %).
Compte tenu de la comparaison avec l'étalon, l'erreur se situe aux environs de 10 %.

XII.5. Interférences (Tableau XII.4)

XII.5.1. Radio-nuclides ayant la même période radioactive que le nickel 65

Pour identifier le radio-nuclide Nickel 65, nous nous sommes basé sur la vérification de sa période radio-active : 2,56 heures.

Trois radio-nuclides possèdent des périodes voisines. Il s'agit du manganèse 56 (2,58 heures) du silicium 31 (2,62 heures) et d'un état mésomère du strontium 87 (2,8 heures). Ces trois isotopes peuvent être formés par les réactions :

$^{55}Mn(n,\gamma)$ $^{56}Fe(n,p)$ $^{59}Co(n,\alpha) \rightarrow {}^{56}Mn$

$^{86}Sr(n,\gamma)$ $^{90}Zr(n,\alpha) \rightarrow {}^{87}Sr$

$^{30}Si(n,\gamma)$ $^{31}P(n,p)$ $^{34}S(n,\alpha) \rightarrow {}^{31}Si$

Bien que, soutenus par des quantités importantes de manganèse, silicium et strontium, ces radio-nuclides ne suivent pas le nickel lors de la séparation chimique de ce dernier, il nous a semblé nécessaire de le confirmer expérimentalement. A cet effet, nous avons irradié de petites quantités de ces éléments sous un flux de 10^{12} neutrons par cm^2 et par seconde au sein du réacteur BR 1 , ensuite nous les avons traités comme le furent les échantillons (dissolution, addition d'entraîneur et séparation chimique) du nickel :

a) Manganèse : irradié sous forme de chlorure de manganèse (6,2 mg). Dissout après irradiation dans de l'eau tridistillée. Activité avant la séparation chimique : 270.000 coups par minute de Mn^{56}. Activité de la phase finale de l'extraction : 4,5 coups par minute. (Facteur de décontamination : 1/70.000).

b) Silicium : irradié sous forme de silice (2 mg) Fondue après irradiation au moyen de pastilles de soude. Reprise par de l'eau tridistillée. Activité avant la séparation chimique : 36.000 coups par minute de Si^{30}. Activité de la phase finale de l'extraction : 3 coups par minute. (Facteur de décontamination : 1/18.000).

c) Strontium : irradié sous forme de nitrate de strontium (2,8 mg).

Dissout après irradiation dans de l'eau tridistillée. Activité avant la séparation chimique : 17.700 coups par minute de Sr^{87}. Activité de la phase finale de l'extraction : 2 coups par minute.(Facteur de décontamination : 2/17.000).

La séparation chimique est donc suffisamment sélective pour nous mettre à l'abri des interférences dues à ces trois radio-nuclides.

XII.5.2. Nickel 65 produit par d'autres réactions que Ni 64 (n,γ)

Environ un dixième du flux de neutrons est constitué par des neutrons rapides qui n'ont pas été thermalisés. Dès lors nous pouvons nous attendre à ce que l'échantillon soit le siège de réactions du type (n,α), (n,p),(n,2n) en plus de celles caractéristiques des neutrons thermiques (n,γ) et (n,γ et β). Il s'agit donc de déterminer d'une part quels sont les éléments qui par ces diverses réactions forment l'isotope 65 du nickel et d'autre part, s'ils existent. Si ce dernier cas est réalisé, il faudra préciser quelles sont les quantités de Ni 65 engendrées par ces éléments relativement à celles provenant de l'isotope 64.

En examinant la figure XII.4 nous constatons que les seules réactions qui engendrent le nickel 65 sont :

$$Zn^{68} \quad (n,\alpha) \quad Ni^{65}$$

$$Cu^{65} \quad (n,p) \quad Ni^{65}$$

Compte tenu des sections efficaces pour les neutrons de 14 Mev, du rapport entre neutrons thermiques/neutrons rapides, des abondances naturelles du nickel 64, du Zinc 68 et du cuivre 65, pour engendré la même quantité de nickel 65, il faut que le zinc soit 130 fois plus abondant que le nickel, et le cuivre 1000 fois plus abondant.

TABLEAU XII.4

Interférences possibles

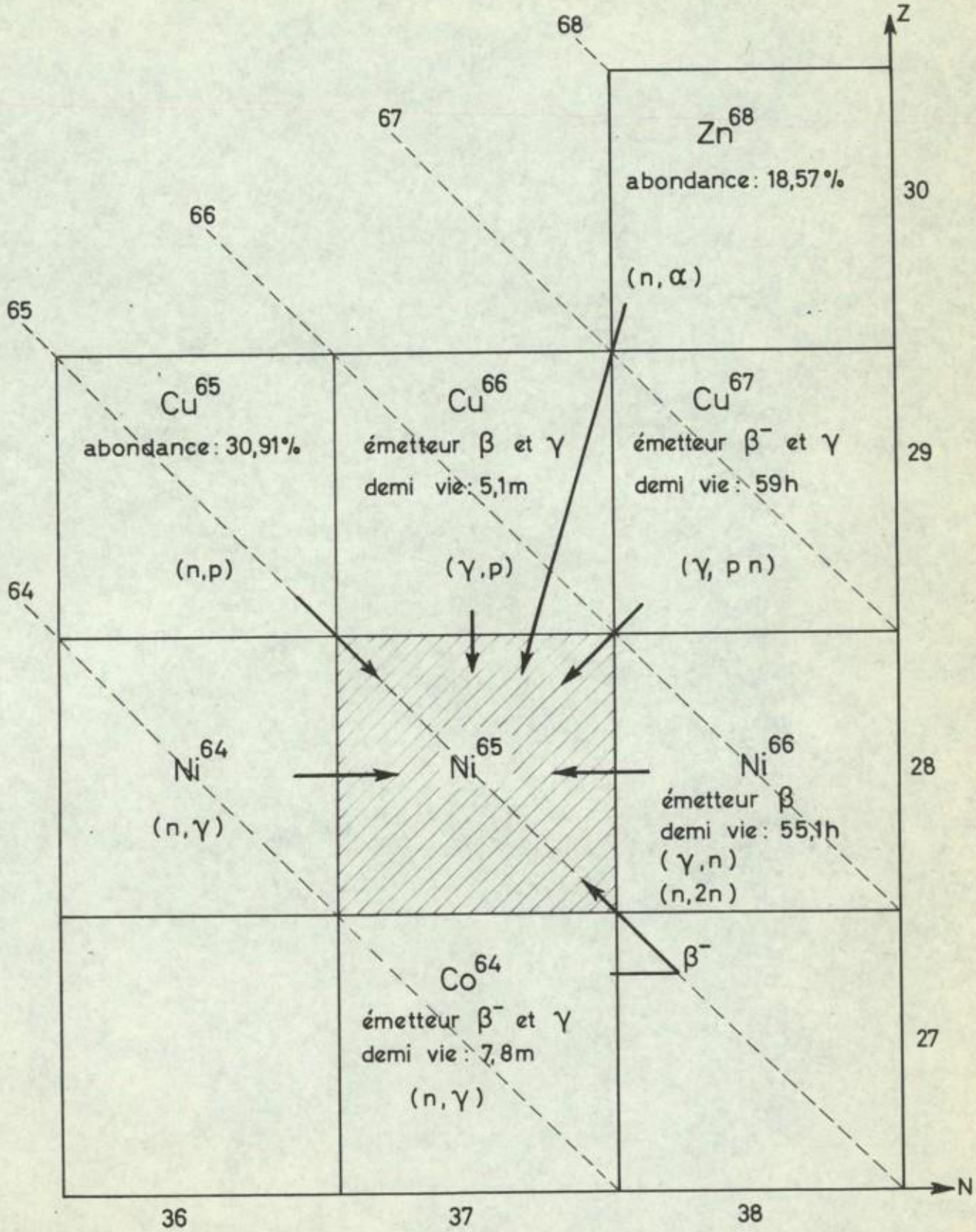
1) Emetteurs β ou γ de périodes identiques à celle du Ni-65

2) Production de Ni-65 à partir d'autres réactions que Ni-64 (n,γ)

Isotope	Période radioactive (heure)	Rayonnement	Production
Mn-56	2,58	β, γ	Mn-55 (n,γ); Fe-56 (n,p); Co-59 (n,α)
Sr-87 *	2,8	γ	Sr-86 (n,γ); Zr-90 (n,?)
Si-31	2,62	β, γ	Si-30 (n,γ); P-31 (n,p); S-34 (n,?)
Ni-65	2,56	β, γ	Cu-65 (n,p)
Ni-65	2,56	β, γ	Zn-68 (n,?)

Figure XII . 4

Interférences



a: numéro de l'échantillon. (s: fraction soluble, i: fraction insoluble)

b: activité due au Ni-65 (c./min. et gr. de neige.)

c: rendement de la séparation chimique (%)

d: activité du Ni-65 corrigée d'après c (c./min. et gr. de neige.)

e: rapport entre les activités des fractions soluble et insoluble.

f: activité totale (s+i) (c./min. et gr. de neige.)

g: poids des moniteurs de flux (mg.)

h: activités des 2 moniteurs de flux (c./30 sec.)

i: activités spécifiques des 2 moniteurs de flux (c./30 sec. et mg.)

j: activité spécifique moyenne des 2 moniteurs (c./30 sec. et mg.)

k: facteur de correction (act. spéc. moyenne 2 moniteurs standard / act. spéc. moyenne 2 moniteurs échantillon.)

l: activité du Ni-65 corrigée d'après k (c./min. et gr. de neige.)

m: teneur en Ni de l'échantillon (10^{-9} gr./gr. de neige)

Standard: 4 µg., activité: 3704 c/min.

Résultats: irradiations des échantillons Pôle Sud.

Echantillons						Moniteurs de flux.					Teneurs en nickel.	
a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m
PS_1	1,59	78,0	2,04	–	2,04	5,3 7,9	5107 7485	963,5 947,5	955,5	0,50	1,02	1,10
PS_2 s	0,076	6,0	1,27	7,94	1,43	6,4	4963	775,5	827,0	0,58	0,83	0,90
PS_2 i	0,161	100,0	0,161			5,4	4744	878,5				
PS_3 s	3,38	68,0	4,97	0,31	20,77	6,5	5391	829,4	800,2	0,60	12,4	13,4
PS_3 i	9,48	60,0	15,8			4,9	3771	770,9				
PS_4 s	0,21	44,7	0,47	0,54	1,34	5,4	3233	598,7	671,0	0,71	0,95	1,03
PS_4 i	0,60	69,1	0,87			6,5	4832	743,4				
PS_5	0,134	54,9	0,24	–	0,24	6,8 6,0	4172 3973	613,5 662,2	637,9	0,75	0,18	0,19
PS_6 s	0,072	22,4	0,32	2,00	0,48	8,4	4691	558,5	578,0	0,83	0,40	0,43
PS_6 i	0,045	28,4	0,16			8,6	5138	597,4				
PS_7	0,28	99,6	0,28	–	0,28	7,8 5,5	4089 3219	524,2 585,3	554,8	0,86	0,24	0,26
PS_8	0,37	79,2	0,47	–	0,47	5,8 4,8	3187 3422	549,5 712,9	631,2	0,76	0,36	0,39
PS_9 s	0,40	83,3	0,48	4,00	0,60	6,0	3404	567,3	603,6	0,79	0,47	0,51
PS_9 i	0,076	62,9	0,12			5,5	3519	639,8				
PS_{10}	1,34	73,2	1,83	–	1,83	7,5 6,2	3000 3237	400,0 522,1	461,1	1,04	1,90	2,05
PS_{11}	0,12	69,1	0,17	–	0,17	7,0 6,6	3492 3472	498,9 526,1	512,5	0,94	0,16	0,17
PS_{12} s	0,14	87,4	0,16	1,23	0,29	6,6	3907	592,0	618,3	0,78	0,23	0,25
PS_{12} i	0,10	77,2	0,13			5,6	3610	644,6				
PS_{13} s	0,47	81,3	0,58	11,6	0,63	6,7	3292	491,3	533,7	0,90	0,57	0,62
PS_{13} i	0,045	91,4	0,05			5,7	3284	576,1				
PS_{14}	0,31	73,2	0,42	–	0,42	5,0 4,6	2368 2724	473,6 592,1	532,9	0,90	0,38	0,41
PS_{15}	0,72	63,0	1,14	–	1,14	6,5 6,4	3357 3672	516,4 573,8	545,1	0,88	1,00	1,08
Blanc	0,10	100,0	0,10	–	0,10	5,6 5,0	5365 5000	958,2 1000	979,1	0,48	0,048	0,05

TABLEAU XII.5.

Résultats: Irradiations des échantillons Base Roi Baudouin.

Echantillons						Moniteurs de flux.					Teneurs en nickel.	
a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m
Standard	–	–	–	–	–	8,8 7,1	3906 3660	443,8 515,4	479,6	1,00	–	–
BRB_1	2,77	60,0	4,63	–	4,63	7,5 6,0	6283 5274	837,8 879,0	858,4	0,56	2,59	2,80
BRB_2	0,27	60,0	0,46	–	0,46	7,7 9,2	6103 7117	792,6 773,6	783,1	0,61	0,28	0,30
BRB_3	2,75	64,0	4,30	–	4,30	7,6 10,1	5472 8651	720,0 865,1	792,6	0,60	2,58	2,78
BRB_4 s	0,61	78,0	0,77	0,024	33,43	6,0	5261	876,8	910,9	0,53	17,7	19,1
BRB_4 i	19,6	60,0	32,6			5,2	4914	945,0				
BRB_5 s	0,92	91,4	1,0	0,42	3,40	5,2	2470	475,0	508,5	0,94	3,20	3,45
BRB_5 i	2,20	91,4	2,40			4,5	2442	542,7				
BRB_6 s	0,58	61,0	0,95	5,27	1,13	5,6	2833	505,9	459,5	1,04	1,18	1,27
BRB_6 i	0,16	91,4	0,18			5,4	2231	413,1				
BRB_7 s	0,80	83,3	0,96	0,67	2,40	4,8	2731	569,0	582,4	0,82	1,96	2,12
BRB_7 i	1,23	85,3	1,44			4,4	2621	595,7				
BRB_8 s	0,84	73,2	1,15	10,5	1,26	3,8	1925	506,6	542,8	0,88	1,11	1,20
BRB_8 i	0,11	100,0	0,11			2,8	1621	578,9				
BRB_9 s	2,82	95,5	2,95	2,8	4,01	8,4	4822	574,0	569,8	0,84	3,37	3,64
BRB_9 i	0,88	83,3	1,06			4,4	2488	565,5				
BRB_{10} s	4,66	73,2	6,37	7,86	7,18	7,8	4118	527,9	550,3	0,87	6,25	6,75
BRB_{10} i	0,64	79,2	0,81			7,0	4009	572,7				
BRB_{11} s	1,46	56,9	2,56	4,06	3,19	6,8	3495	513,9	538,0	0,89	2,84	3,07
BRB_{11} i	0,50	79,2	0,63			7,5	4216	562,1				
BRB_{12} s	1,87	50,8	3,68	39,6	3,77	8,8	5157	586,0	588,6	0,81	3,05	3,29
BRB_{12} i	0,064	69,1	0,093			10,5	6208	591,2				
BRB_{13} s	0,50	65,0	0,77	0,26	3,68	6,5	3561	547,8	547,9	0,88	3,24	3,50
BRB_{13} i	2,01	69,1	2,91			6,5	3564	547,9				
BRB_{14} s	0,79	73,2	1,08	0,68	2,66	7,5	3455	460,7	512,8	0,94	2,50	2,70
BRB_{14} i	1,19	75,2	1,58			6,8	3841	564,8				
BRB_{15} s	0,78	69,1	1,29	0,18	8,38	7,0	3665	523,6	518,4	0,93	7,79	8,41
BRB_{15} i	4,61	65,0	7,09			7,6	3901	513,2				

XII.6. Résultats

Dans le tableau XII.5 se trouvent indiqués :

a) Le numéro des échantillons. Tous les échantillons sont constitués par de la neige provenant soit d'un puits creusé à 1500 m au sud de la Base Roi Baudouin (B.R.B.) soit d'un puits creusé à 500 m de la Station Amundsen Scott établie au Pôle Sud (P.S.). Le numéro dont ils sont affectés constitue l'ordre dans lequel ils ont été irradiés.

b) L'activité spécifique du nickel 65 (exprimée en coups par minute et gramme de neige), ramenée au temps t_o, après déduction du bruit de fond et de l'activité due aux isotopes à plus longue période (pour les fractions solubles et insolubles).

c) Le rendement de l'extraction chimique.

d) L'activité spécifique du nickel 65, corrigée compte tenu du rendement.

e) Le rapport entre l'activité du nickel 65 dans la fraction soluble et celle du nickel 65 dans la fraction insoluble.

f) L'activité spécifique totale (soluble + insoluble).

g) Le poids des 2 moniteurs de flux (en mg).

h) L'activité des 2 moniteurs de flux (en coup/30 secondes).

i) L'activité spécifique des 2 moniteurs de flux (en coups/30 secondes et mg).

j) L'activité spécifique moyenne des 2 moniteurs de flux.

k) Le facteur de correction apporté par les moniteurs de flux.

l) L'activité spécifique du nickel 65 corrigée en tenant compte des moniteurs de flux.

m) La teneur en nickel des échantillons (exprimée en 10^{-9} gr de nickel/gr de neige).

CHAPITRE XIII. CONCLUSIONS

XIII.1. Variations géographiques locales de la salinité des précipitations

XIII.1.1. Résultats

Le tableau XIII.1. réunit tous les résultats relatifs aux analyses de sodium, potassium, calcium et chlore effectués sur les échantillons récoltés pour l'étude des variations géographiques de la salinité des précipitations.

Le tableau comporte également :

a) les rapports calculés entre la concentration du chlore (p.p.m.) et celle des sodium, potassium et calcium (p.p.m.)

$$(Na^+/Cl^- \ , \ K^+/Cl^- \ , \ Ca^{++}/Cl^-)$$

b) les grandeurs d'excès par rapport à l'eau de mer Na^+excès, K^+excès, Ca^{++}excès (p.p.m.) calculées d'après la relation

$$[\text{Cation}]_{\text{excès}} = [\text{Cation}]_{\text{total}} - \frac{[Cl^-]}{R}$$

dans laquelle R représente le rapport entre la quantité de chlore et celle du cation dans l'océan (1,80 pour Cl^-/Na^+, 50 pour Cl^-/K^+ et 45 pour Cl^-/Ca^{++}) Ces grandeurs d'excès sont calculées en postulant que tout le chlore présent dans les échantillons est d'origine marine. Nous verrons plus loin que cette hypothèse est justifiée.

c) Les rapports entre les différentes grandeurs d'excès, Na^+excès/K^+excès, Na^+excès/Ca^{++}excès, K^+excès/Ca^{++}excès.

d) Des rapports entre grandeurs d'excès et quantité totale de l'élément correspondant Na^+excès/Na^+total, K^+excès/K^+total, Ca^{++}excès/Ca^{++}total.

Les quantités de certains échantillons étant trop peu importantes, l'analyse des quatre éléments n'a pas été possible dans leur cas : PL_7, Pointe Blanche, BW_3, BW_8, BG_{12}, BG_{13}, BG_{14}, BG_{15}, BE_5, $BD_{1/11}$ et Belgica.

TABLEAU XIII.1: variations géographiques locales de la salinité des précipitations.

Ech.	Cl p.p.m.	Na p.p.m.	K. p.p.m.	Ca p.p.m.	Cl / Na	Cl / K	Cl / Ca	Na excès p.p.m.	K excès p.p.m.	Ca excès p.p.m.	Na ex. / K ex.	Na ex. / Ca ex.	K ex. / Ca ex.	Na ex. / Na	K ex. / K	Ca ex. / Ca
Echantillons représentatifs des précipitations au-dessus de l'Océan.																
ED 1	3,7	2,28	0,133	0,056	1,64	28,1	66,7	0,21	0,059	0,00	3,5	–	–	0,092	0,44	0,00
ED 2	1,50	1,22	0,56	0,068	1,23	2,6	22,1	0,39	0,53	0,036	0,74	10,8	14,7	0,32	0,95	0,52
ED 3	1,91	1,17	0,28	0,051	1,63	6,8	37,4	0,11	0,24	0,011	0,46	10,0	21,8	0,094	0,86	0,22
ED 4	4,1	2,7	0,20	0,20	1,49	20,5	20,5	0,48	0,120	0,120	4,0	4,0	1,00	0,177	0,60	0,60
ED 5	0,37	0,26	0,084	0,85	1,42	4,4	0,44	0,055	0,077	0,84	0,71	0,065	0,092	0,21	0,92	0,99
Echantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la côte.																
PL 1	0,56	0,45	0,23	0,079	1,24	2,4	7,1	0,140	0,22	0,067	0,64	2,08	3,3	0,31	0,95	0,85
PL 2	0,93	0,70	0,079	0,067	1,33	11,7	13,8	0,184	0,060	0,046	3,1	4,0	1,30	0,26	0,75	0,69
PL 3	3,1	4,3	0,77	0,130	0,72	4,0	23,8	2,6	0,71	0,062	3,6	41,9	11,5	0,60	0,92	0,47
PL 4	1,90	1,18	0,142	0,074	1,61	13,4	25,7	0,130	0,106	0,032	1,22	4,1	3,31	0,110	0,75	0,43
PL 5	5,1	2,8	1,11	0,058	1,77	4,6	88,0	0,00	1,00	0,00	–	–	–	0,00	0,90	0,00
PL 6	1,76	1,35	0,23	0,082	1,30	7,7	21,5	0,37	0,20	0,045	1,85	8,2	4,4	0,27	0,87	0,54
PL 7	–	0,32	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
RL 1	2,5	2,3	0,34	1,00	1,09	7,4	2,5	0,92	0,29	0,95	3,1	0,96	0,31	0,40	0,85	0,95
RL 2	0,98	1,10	0,35	0,41	0,89	2,8	2,4	0,56	0,35	0,40	1,60	1,40	0,88	0,51	1,00	0,98
RL 3	1,24	1,84	0,71	0,25	0,67	1,75	4,9	1,15	0,69	0,22	1,67	5,2	3,1	0,63	0,97	0,88
RL 4	58,7	45,1	1,97	1,00	1,30	29,8	58,7	12,5	0,80	0,00	15,6	–	–	0,21	0,41	0,00
RL 5	0,26	0,170	0,110	0,078	1,53	2,4	3,3	0,026	0,105	0,072	0,25	0,36	1,46	0,153	0,95	0,92
P^te Blanche	–	0,120	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Echantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la région continentale: "ice shelf"																
BW 1	0,79	0,57	0,097	0,142	1,39	8,1	5,6	0,13	0,081	0,124	1,60	1,05	0,65	0,23	0,84	0,87
BW 2	0,58	0,58	0,099	0,032	1,00	5,9	18,1	0,26	0,087	0,019	2,9	13,7	4,6	0,44	0,88	0,59
BW 3	0,60	0,70	0,24	–	0,86	2,5	–	0,37	0,23	–	1,61	–	–	0,52	0,96	–
BW 4	0,78	0,56	0,174	0,040	1,39	4,5	19,5	0,13	0,158	0,023	0,82	5,7	6,9	0,23	0,91	0,58
BW 5	0,63	0,43	0,31	0,053	1,47	2,03	11,9	0,080	0,30	0,039	0,27	2,1	7,7	0,19	0,97	0,74
BD 5	0,59	1,60	0,24	0,090	0,37	2,5	6,6	1,27	0,23	0,077	5,5	18,1	3,0	0,79	0,96	0,86
BD 6	0,43	0,78	0,20	0,045	0,55	2,2	9,6	0,54	0,19	0,044	2,8	12,3	4,3	0,69	0,95	0,98

TABLEAU XIII. 1. (suite) variations géographiques locales de la salinité des précipitations.

Ech.	Cl p.p.m.	Na p.p.m.	K. p.p.m.	Ca p.p.m.	Cl/Na	Cl/K	Cl/Ca	Na excès p.p.m.	K excès p.p.m.	Ca excès p.p.m.	Na ex./K ex.	Na ex./Ca ex.	K ex./Ca ex.	Na ex./Na	K ex./K	Ca ex./Ca
Echantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la région continentale "pente continentale"																
BW 6	0,20	0,31	0,065	0,058	0,65	3,1	3,4	0,20	0,061	0,054	3,3	3,7	1,13	0,65	0,94	0,93
BW 7	0,41	0,43	0,28	0,030	0,95	1,46	13,7	0,20	0,27	0,021	0,74	9,5	12,9	0,47	0,96	0,70
BW 8	–	0,28	0,072	0,029	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
BW 9	0,22	0,36	0,103	0,030	0,61	2,1	7,3	0,24	0,099	0,025	2,4	9,6	4,0	0,67	0,96	0,83
BW 10	1,03	0,72	0,31	0,061	1,43	3,3	17,2	0,15	0,29	0,038	0,52	3,9	7,6	0,21	0,95	0,62
BD 7	–	0,28	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Echantillons représentatifs des précipitations au-dessus de la région montagneuse.																
BG 1.2.3.4.5.	0,36	0,99	0,59	0,070	0,36	0,61	5,1	0,79	0,58	0,062	1,36	12,7	9,4	0,80	0,98	0,89
BG 6.7.	0,69	1,11	0,54	0,078	0,62	1,28	8,8	0,73	0,53	0,063	1,38	11,6	8,4	0,66	0,98	0,81
BG 8	0,49	0,53	0,45	0,062	0,92	1,09	7,9	0,26	0,44	0,051	0,59	5,1	8,6	0,49	0,98	0,90
BG 9.10	0,27	0,40	0,116	0,060	0,68	2,32	4,5	0,25	0,111	0,054	2,25	4,6	2,06	0,62	0,96	0,82
BG 11	1,64	1,30	0,62	0,104	1,26	2,6	15,8	0,39	0,59	0,068	0,66	5,7	8,7	0,30	0,95	0,67
BG 12.14.15	0,63	0,74	0,44	–	0,85	1,43	–	0,39	0,43	–	0,91	–	–	0,53	0,98	–
BG 13	–	0,81	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
BE 1	0,78	1,80	0,49	0,116	0,43	1,59	6,7	1,37	0,47	0,099	2,9	13,7	4,7	0,76	0,96	0,85
BE 2.3.4.6.7	0,40	0,50	0,145	0,077	0,78	2,7	5,1	0,28	0,137	0,068	2,04	4,1	2,01	0,56	0,94	0,88
BE 5	–	0,76	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
BE 8.9.	0,26	0,90	0,30	0,085	0,29	0,87	3,1	0,76	0,29	0,079	2,6	9,6	3,7	0,84	0,97	0,93
BE 10	0,50	0,32	0,144	0,051	1,56	3,5	10,0	0,050	0,134	0,040	0,37	1,25	3,4	0,156	0,93	0,78
BJ 1.2	0,50	0,48	0,22	0,059	1,04	2,3	8,5	0,20	0,21	0,048	0,95	4,2	4,2	0,41	0,96	0,81
BL 1.2.4.	0,92	3,01	0,26	0,130	0,31	3,5	7,1	2,5	0,24	0,110	10,4	22,7	2,2	0,83	0,92	0,85
BL 3	2,33	7,2	0,55	0,35	0,32	4,2	6,7	5,9	0,50	0,30	11,8	19,6	1,67	0,82	0,91	0,86
BD 2	0,31	0,28	0,085	0,093	1,10	3,6	3,3	0,11	0,079	0,086	1,39	1,27	0,92	0,39	0,93	0,92
BD 3.4.	0,52	0,62	0,42	0,100	0,84	1,24	5,2	0,33	0,41	0,088	0,80	3,8	4,7	0,53	0,98	0,88
BD 9.11.	–	2,51	0,29	0,196	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Belgica	–	< 0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

L'échantillon RL_4 ("chasse neige" recueilli dans une congère formée durant 3 jours) est caractérisé par des teneurs anormalement élevées en sodium et en chlore (50 fois plus élevées que celles des échantillons récoltés dans la même région). Il s'agit probablement d'une contamination en chlorure de sodium. Toutefois, ce problème est difficile à résoudre car si le rapport Cl^-/Na^+ de l'échantillon RL_4 est proche de celui du chlorure de sodium, il l'est également de celui des autres échantillons de la côte. Du fait que tous les échantillons RL ont été collectés dans un lapse de temps très court (du 28.1.1960 au 31.1.1960) il n'y a aucune raison de croire que l'échantillon RL_4, recueilli le 30.1.1960 caractérise une situation météorologique exceptionnelle. Nous adopterons donc l'hypothèse d'une contamination.

L'échantillon BG_{11} présente la même anomalie, toutefois beaucoup moins apparente. Le rapport Cl^-/Na^+ de cet échantillon est proche de celui du chlorure de sodium et très différent de celui des autres échantillons semblables. La contamination semble presque certaine.

Les échantillons BL révèlent des abondances en chlore et en sodium beaucoup plus élevées que la moyenne des échantillons similaires recueillis en montagne. Leur rapport CL^-/Na^+ exclut cependant l'hypothèse d'une contamination en chlorure de sodium.

Le tableau XII.2 constitue un résumé du tableau XIII.1. S'y trouvent indiquéesles valeurs moyennes des résultats. Ces valeurs moyennes ont été obtenues en groupant les échantillons selon la position géographique du lieu de récolte : océan, côte, région continentale (ice shelf), région continentale (pente continentale), région montagneuse (Monts Sör-Rondane).

Nous n'avons pas tenu compte des résultats relatifs aux échantillons RL_4 et BG_{11} pour les raisons formulées ci-dessus.

Les figures XIII.1, XIII.2, XIII.3 et XIII.4 représentent les variations des différents paramètres en fonction de l'éloignement à la côte du lieu de récolte des échantillons.

Les résultats obtenus s'accordent bien avec les considérations générales décrites au chapitre I (Chimie des précipitations).

Les teneurs en chlore (fig.XIII.1.) maxima dans les précipitations au-dessus de l'océan, décroissent d'une façon continue lorsqu'on s'éloigne de la côte en direction de la région montagneuse. La faible remontée en concentration en Cl^- qui apparaît dans les précipitations au-dessus de cette dernière, est due aux seuls échantillons BL. Disparaissant si l'on ne tient

TABLEAU XIII.2 : variations géographiques locales de la salinité des précipitations. (valeurs moyennes.)

Lieu.	Cl p.p.m.	Na p.p.m.	K p.p.m.	Ca p.p.m.	Cl/Na	Cl/K	Cl/Ca	Na excès p.p.m.	K excès p.p.m.	Ca excès p.p.m.	Na ex./K ex.	Na ex./Ca ex.	K ex./Ca ex.	Na ex./Na	K ex./K	Ca ex./Ca
Océan.	2,32	1,53	0,25	0,25	1,48	12,4	29,4	0,25	0,21	0,20	1,88	6,2	9,3	0,179	0,75	0,47
Côte.	1,83	1,39	0,41	0,22	1,22	5,8	19,4	0,60	0,37	0,19	1,89	7,5	3,3	0,32	0,90	0,67
"ice shelf"	0,63	0,74	0,19	0,067	1,00	3,9	11,9	0,39	0,18	0,054	2,2	8,8	4,5	0,44	0,92	0,77
Pente continentale.	0,46	0,39	0,166	0,042	0,90	2,5	10,4	0,20	0,18	0,035	1,74	6,7	6,4	0,50	0,96	0,77
Montagne.	0,64	1,28	0,34	0,103	0,72	2,2	6,3	1,00	0,33	0,089	2,8	8,9	4,3	0,58	0,96	0,91

pas compte de ceux-ci (fig.XIII.1. ligne pointillée) elle n'infirme en aucune façon l'hypothèse que la décroissance des concentrations en chlore en fonction de la distance à la côte prouve l'origine marine de cet élément.

Le sodium (fig.XIII.2) présente un comportement similaire à celui du chlore, mais la recroissance de sa concentration dans les échantillons de la région montagneuse est beaucoup plus importante et n'est pas due aux seuls échantillons BL.

Le rapport Cl^-/Na^+ (fig.XIII.2) est déjà plus faible que celui de l'eau de mer (1,80) dans les échantillons représentatifs des précipitations au-dessus de l'océan. Il décroît d'une façon continue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de celui-ci.

Le rapport Na^+excès/Na^+total vaut 18 % dans les précipitations au-dessus de l'océan. Il augmente d'une façon continue lorsqu'on s'approche de la région montagneuse où il atteint la valeur de 58 % (fig.XIII.2).

Le potassium (fig.XIII.3) ne présente pas de variations géographiques similaires à celles du sodium. Sa concentration passe par deux maxima situés au-dessus de la côte et au dessus de la région montagneuse.

Le rapport Cl^-/K^+ décroît d'une façon continue avec l'éloignement à la côte. La majorité du potassium contenu dans les échantillons est en excès par rapport à l'eau de mer. Cet excès, de 75 % au-dessus de l'océan, atteint déjà 90 % au-dessus de la côte et augmente progressivement jusqu'à 96 % au-dessus de la région montagneuse.

La composante marine du calcium est plus importante. Le comportement de cet élément est semblable à celui du sodium (fig.XIII.4). Le rapport Cl^-/Ca^{++} diminue constamment lorsqu'on s'éloigne de la côte. L'excès de calcium par rapport à l'eau de mer, égal à 47 % au dessus de l'océan, augmente avec l'éloignement à la côte et atteint 91 % au dessus des montagnes.

Variation de [Cl] en fonction de la distance à la côte

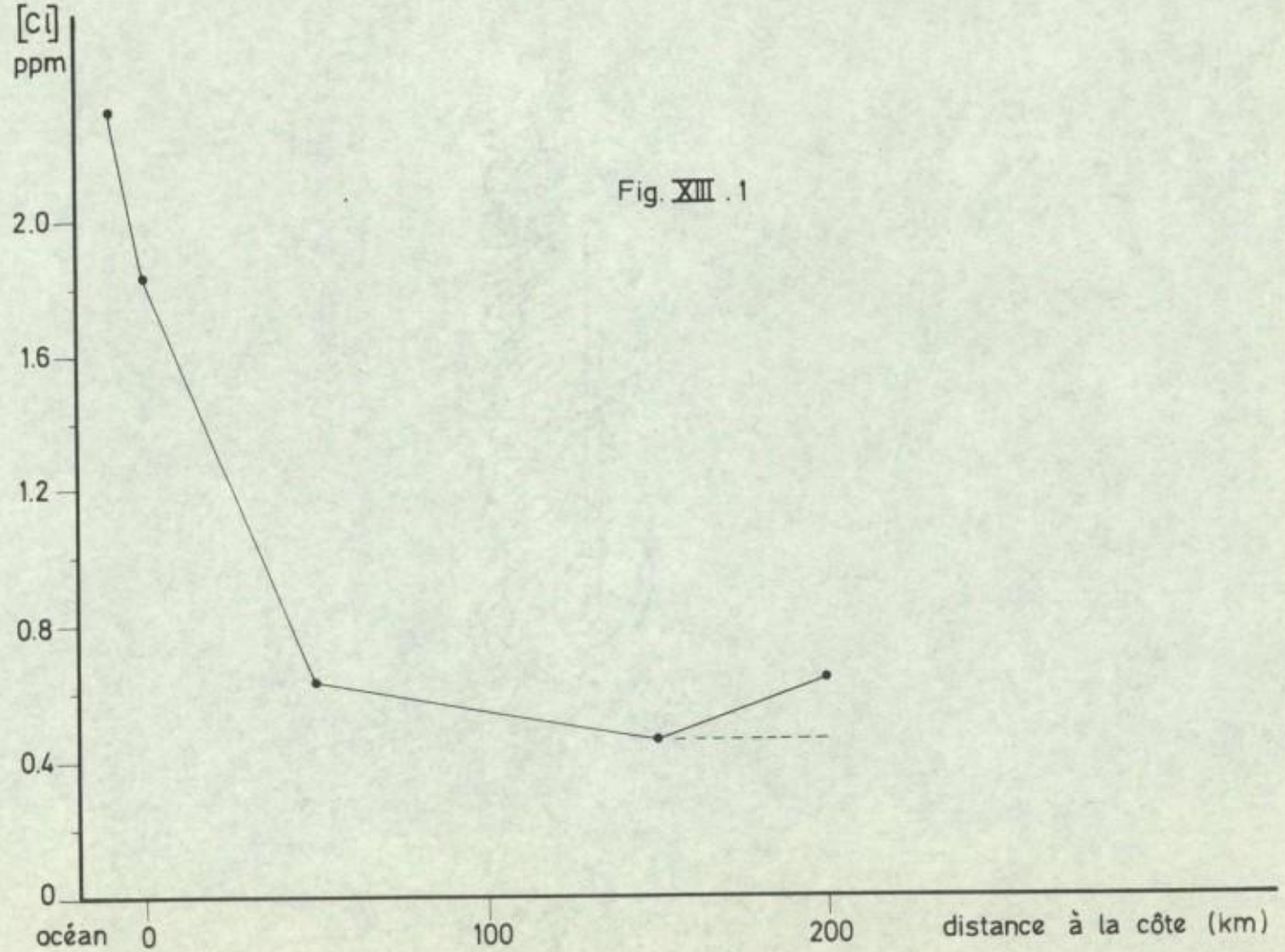


Fig. XIII . 1

Variations de [Na] ▲——▲
[Cl] / [Na] •- - - -•
[Na] excès / [Na] total ○— — —○ en fonction de
la distance à la côte

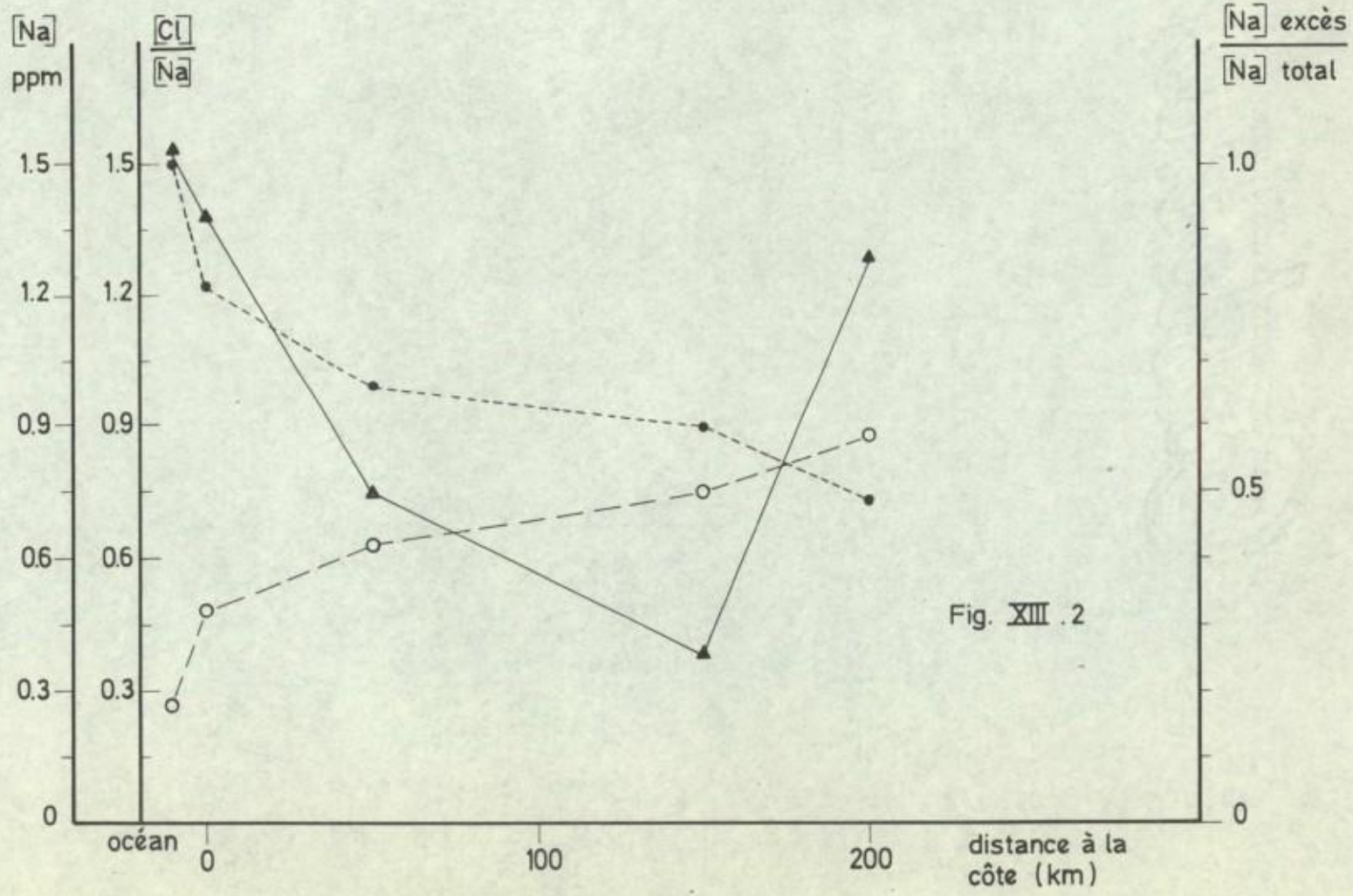


Fig. XIII . 2

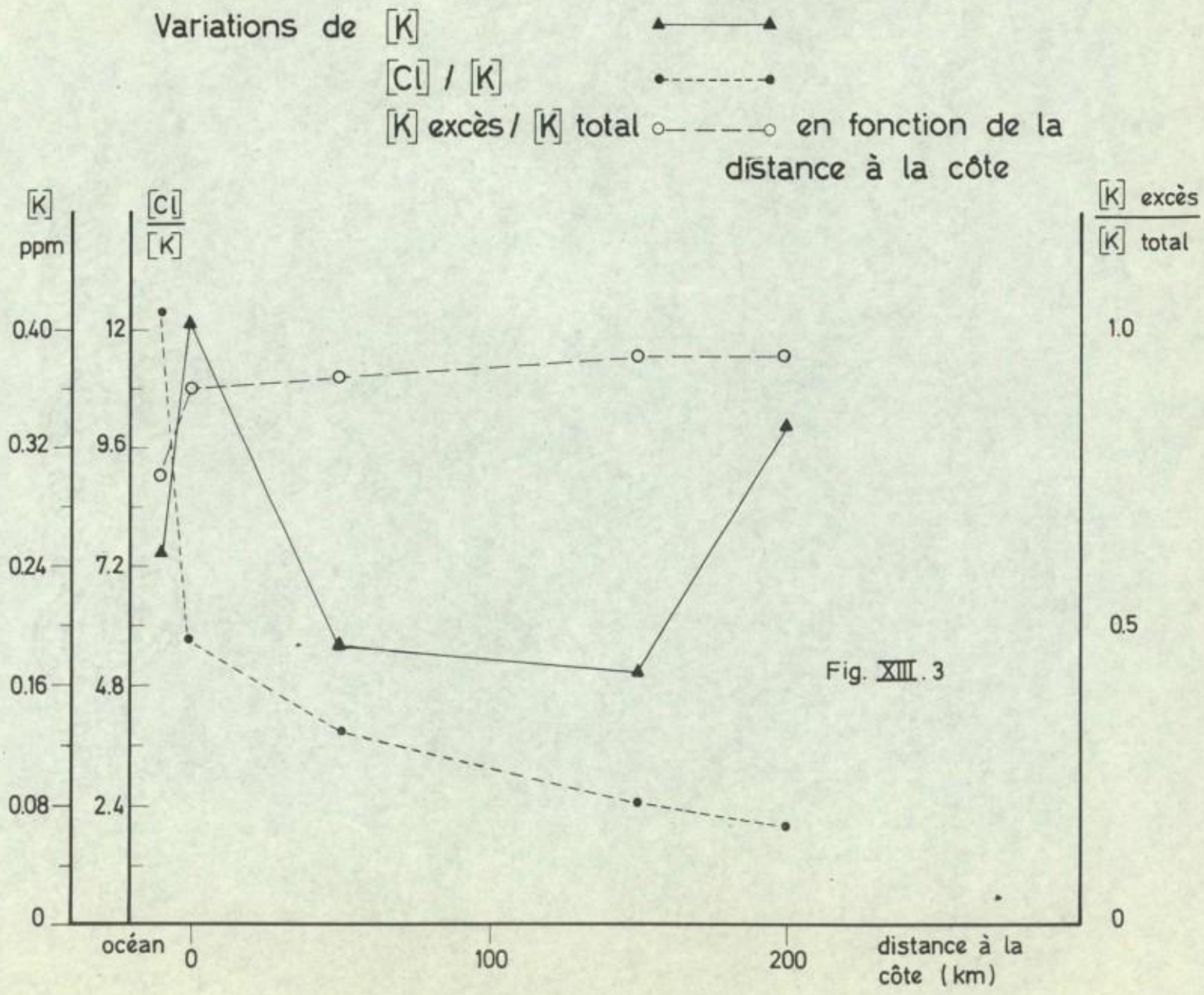

Variations de [K]
[Cl] / [K]
[K] excès / [K] total en fonction de la distance à la côte
[K] ppm
[Cl] / [K]
[K] excès / [K] total
0.40
0.32
0.24
0.16
0.08
0
12
9.6
7.2
4.8
2.4
1.0
0.5
0
océan
0
100
200
distance à la côte (km)

Fig. XIII. 3

Variations de [Ca] ▲——▲

[Cl] / [Ca] ●- - - - - ●

[Ca] excès / [Ca] total ○- - - - ○ en fonction de la distance à la côte

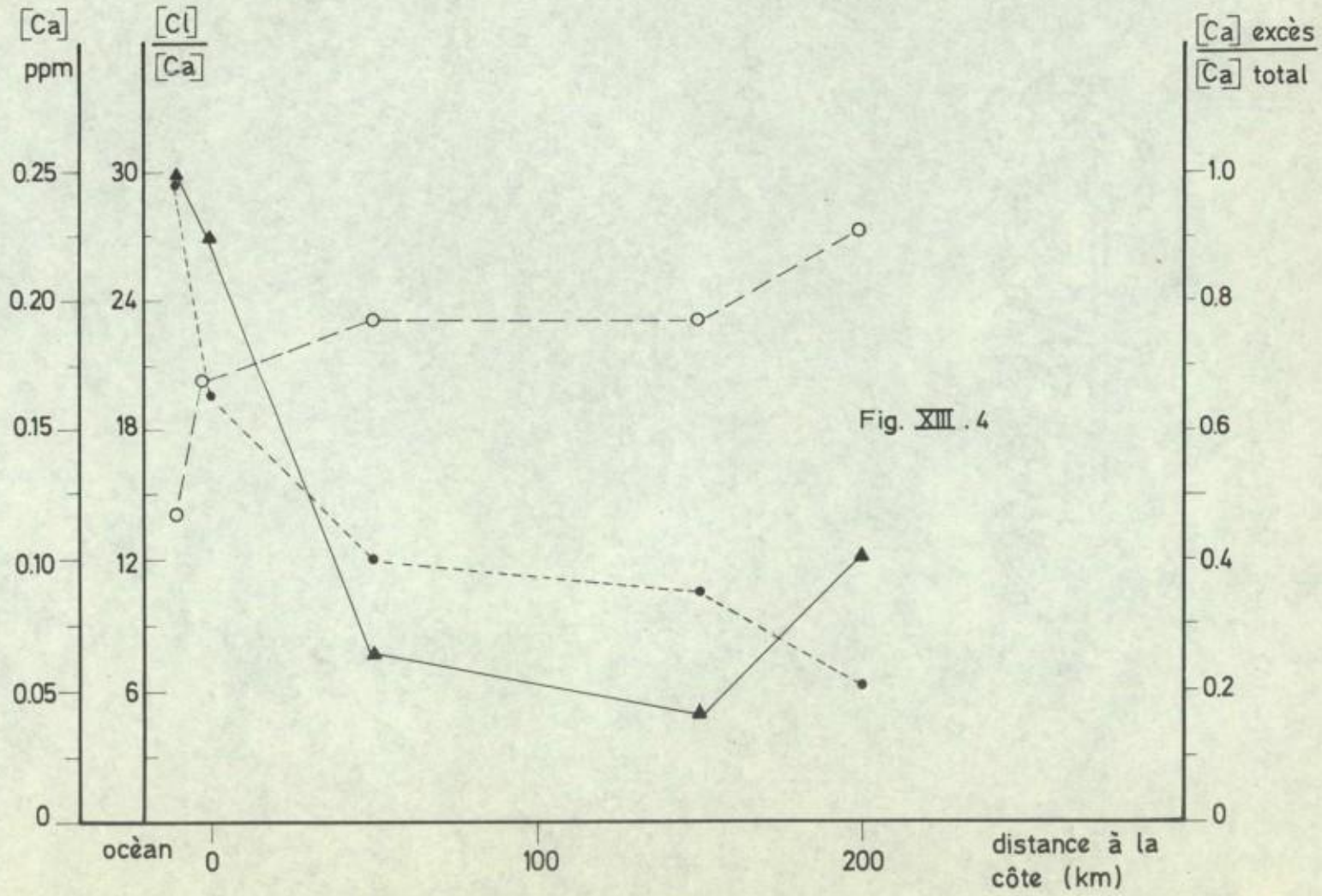


Fig. XIII . 4

XIII. 1.2. Conclusions

La décroissance des teneurs en chlore des précipitations en fonction de la distance à la côte du lieu de récolte, est due au fait que le chlore est contenu dans des noyaux de condensation d'origine essentiellement marine (voir chapitre I : Chimie des précipitations).

Cette origine marine des noyaux de condensation n'explique pas pourquoi les rapports Cl^-/Na^+, Cl^-/K^+ et Cl^-/Ca^{++} diminuent également en fonction de la distance à la côte. Elle n'explique pas plus pourquoi, déjà dans les précipitations au-dessus de l'océan, ces rapports sont inférieurs à ceux de l'eau de mer.

Nous avons vu au chapitre I (Chimie des précipitations) qu'une des hypothèses avancées pour expliquer ces décroissances, consiste à envisager un départ de chlore sous la forme d'HCl. Ce départ serait provoqué par des réactions d'échange entre H_2SO_4 et Na Cl ou entre HNO_3 et Na Cl, qui se passeraient au sein des gouttes de précipitation. Cette hypothèse est difficilement admissible dans le cas présent. Les précipitations au-dessus du Continent Antarctique se font à l'état solide et dès lors ne doivent pas être le siège de telles réactions.

L'excès de Na^+, K^+ et Ca^{++} découle du fait que les rapports Cl^-/Na^+, Cl^-/K^+ et Cl^-/Ca^{++} sont inférieures dans les précipitations à ceux qui existent dans l'eau de mer. Cet excès pourrait être dû à la présence, sur la surface de l'océan, de films organiques enrichis en cations. Leur composition définirait celle des aérosols marins constituant les futurs noyaux de condensation. Cette hypothèse n'explique pas le fait que la proportion des grandeurs d'excès augmente lorsqu'on s'éloigne de l'océan, donc de ce qui serait leur source.

L'hypothèse la plus vraisemblable consiste à envisager une influence directe de la région montagneuse des Sör Rondane. En plus des noyaux de condensation d'origine marine, il y aurait un apport de noyaux de condensation constitué par de la poussière de roche. L'hypothèse de cet apport est fortement étayée par les variations géographiques de la salinité des précipitations :

a) La recroissance des teneurs en sodium, potassium et calcium des précipitations au-dessus de la région montagneuse serait due au fait que ces éléments sont contenus dans la poussière de roche constituant les noyaux de condensation. L'abondance de ces noyaux de condensation doit être maximum au-dessus de la région dont ils sont issus.

b) La proportion des grandeurs d'excès, qui augmente en fonction de la distance à la côte,(au fur et à mesure que décroissent les rapports Cl^-/Na^+, Cl^-/K^+ et Cl^-/Ca^{++}) atteint son maximum au-dessus de la région montagneuse, donc au-dessus de la source des particules minérales.

Chercher l'origine des grandeurs d'excès dans la poussière de roches peut être justifié. Pour cela il faut que les rapports entre les concentrations des grandeurs d'excès Na^+excès/K^+excès, Na^+excès/Ca^{++}excès et K^+excès/Ca^{++}excès soient voisins de ceux qui existent dans les roches dont sont issues ces poussières.

La reconnaissance géologique de la région montagneuse des Sör Rondane a été effectuée par l'équipe PICCIOTTO-GIOT au cours de l'Expédition Antarctique Belge 1957-1958 (PICCIOTTO et al.,1960). Deux zones géologiques ont été reconnues, la première est constituée par des roches éruptives à caractères intrusifs, la seconde par un complexe métamorphique. L'analyse chimique des différentes roches types a été effectuées par J.MICHOT Jr (1962-1963).

Le tableau XIII.3 établit la comparaison entre la moyenne des rapports des teneurs des cations excès dans les échantillons et les rapports des teneurs des éléments correspondants déterminés dans les roches types étudiées.

Le rapport K^+excès/Ca^{++}excès est compatible avec celui des roches. Le Na^+excès est trop important. Les rapports Na^+excès/K^+excès et Na^+excès/Ca^{++}excès sont environ deux fois plus élevés que les rapports maxima correspondants trouvés au sein des roches. Grâce aux observations recueillies et à l'abondance de l'échantilonnage, il a été possible d'expliquer le taux trop important de Na^+excès. Il serait dû à la grande friabilité des roches sodées qui sont de ce fait les plus susceptibles de fournir à l'atmosphère, les particules minérales constituant les futurs noyaux de condensation (Discussion avec J.MICHOT Jr.).

En conclusion, l'étude des variations géographiques des teneurs en Cl^-, Na^+, K^+ et Ca^{++} des précipitations au-dessus de la région englobant la Base Roi Baudouin, fait ressortir l'existence de deux influences auxquelles sont

TABLEAU XIII.3

Comparaison entre grandeurs excès dans les échantillons et éléments correspondants dans les roches types étudiées

Rapport	Ensemble des échantillons	Rapport	Roches types étudiées
$Na_{excès}/K_{excès}$	2,3	Na/K	de 0,48 à 1,6
$Na_{excès}/Ca_{excès}$	7,9	Na/Ca	de 0,33 à 3,1
$K_{excès}/Ca_{excès}$	4,8	K/Ca	de 0,30 à 4,8

soumises ces précipitations. Au nord de la Base, la mer distante de quelques km de celle-ci. Au sud, la région montagneuse des Sör Rondane : tout le reste de la surface est constitué par de la glace.

Les précipitations sont très différentes, du point de vue salinité, selon la position géographique du lieu où elles se sont accumulées.

Il n'y a pas de mélange important entre les différentes précipitations, soit en surface soit en profondeur. Ceci permet, grâce à l'analyse chimique de certains éléments, de reconnaître les types de précipitations (océan, côte, montagne) auxquelles appartiennent les échantillons.

Cette possibilité est d'un grand intérêt pour la glaciologie des régions polaires. Elle peut fournir d'utiles arguments en faveur d'hypothèses relatives aux déplacements de certaines couches de glace. A cet effet, et sur une échelle plus vaste, la comparaison entre les précipitations de la région de la Base Roi Baudouin et celles du Pôle Sud sont également pleine d'enseignement.

XIII.2. Variations géographiques à grande échelle de la salinité des précipitations

XIII.2.1. Continent Antarctique

Dans le tableau XIII.4. sont indiqués les résultats obtenus lors de la détermination des teneurs en Cl^-, Na^+, K^+, Ca^{++} et Mg^{++} des échantillons représentatifs des précipitations au-dessus du Pôle Sud.

Le tableau XIII.5. permet la comparaison entre ces teneurs et celles obtenues dans la région de la Base Roi Baudouin. Dans ce tableau figurent également les résultats obtenus par MATVEEV, 1961,1962) au cours de l'analyse d'échantillons de neige provenant des deux station, Komsomolskaia et Vostok (pour la localisation de ces stations, se reporter à la figure 1 de l'introduction).

La salinité des précipitations diminue fortement lorsqu'on passe des échantillons de la Base Roi Baudouin à ceux du Pôle Sud. Les teneurs en chlore diminuent d'un facteur supérieur à 60, celles de sodium d'un facteur 100, celles de potassium d'un facteur 20 et celles decalcium d'un facteur 10.

TABLEAU XIII.4

Teneurs en chlore, sodium, potassium, calcium, magnésium des précipitations au-dessus du Pôle Sud

Elément	Concentration ppm
Cl	$< 0{,}010$
Na	0,0031
K	0,0082
Ca	0,0084
Mg	0,0060

TABLEAU XIII.5

Comparaison entre les teneurs en Cl, Na, K, Ca, Mg des précipitations accumulées en différents points du continent Antarctique

Résultats en ppm

2.200 km

	Côte Antarctique	Base Roi Baudouin	Monts Sör Rondane		Komsomolskaya (Matveev 1961)	Vostok		Pôle Sud
Cl	1,83	0,63	0,64		0,44	0,35		< 0,01
Na	1,39	0,46	1,28		-	-		0,0031
K	0,41	0,19	0,34		-	-		0,0082
Ca	0,22	0,07	0,10		0,41	0,49		0,0084
Mg	-	-			0,17	0,16		0,0060

Notons que les valeurs obtenues par MATVEEV semblent fort élevées pour des échantillons provenant de stations si proches du Pôle. Vu le petit nombre d'échantillons analysés pour chacune des stations (1 pour Vostok, 5 pour Komosomolskaia) les résultats peuvent probablement être considérés comme des limites supérieures.

XIII.2.2. Comparaison avec les autres continents

Les taux d'accumulation annuelle des précipitations s'élèvent à 40 cm d'eau pour la région de la "Côte Princesse Ragnhild" et à 7 cm pour le plateau polaire (CROZAZ et al.,1964) (PICCIOTTO et al., 1964).

En tenant compte de ces taux, nous avons exprimé en kg par an et par hectare le dépôt, par les précipitations, de chacun des éléments étudiés.

a) Chlore

La figure XIII.5. représente les résultats obtenus pour le chlore. Nous y avons ajouté ceux obtenus par MATVEEV (1961,1962) calculés d'après les teneurs en chlore des échantillons et le taux d'accumulation des lieux de récolte. Comme nous l'avons dit précédemment, ces valeurs ont été considérées comme représentant deslimites supérieures.

La figure XIII.6. présente les résultats obtenus sur d'autres continents (JUNGE et WERBY, 1958, ERIKSSON, 1960).

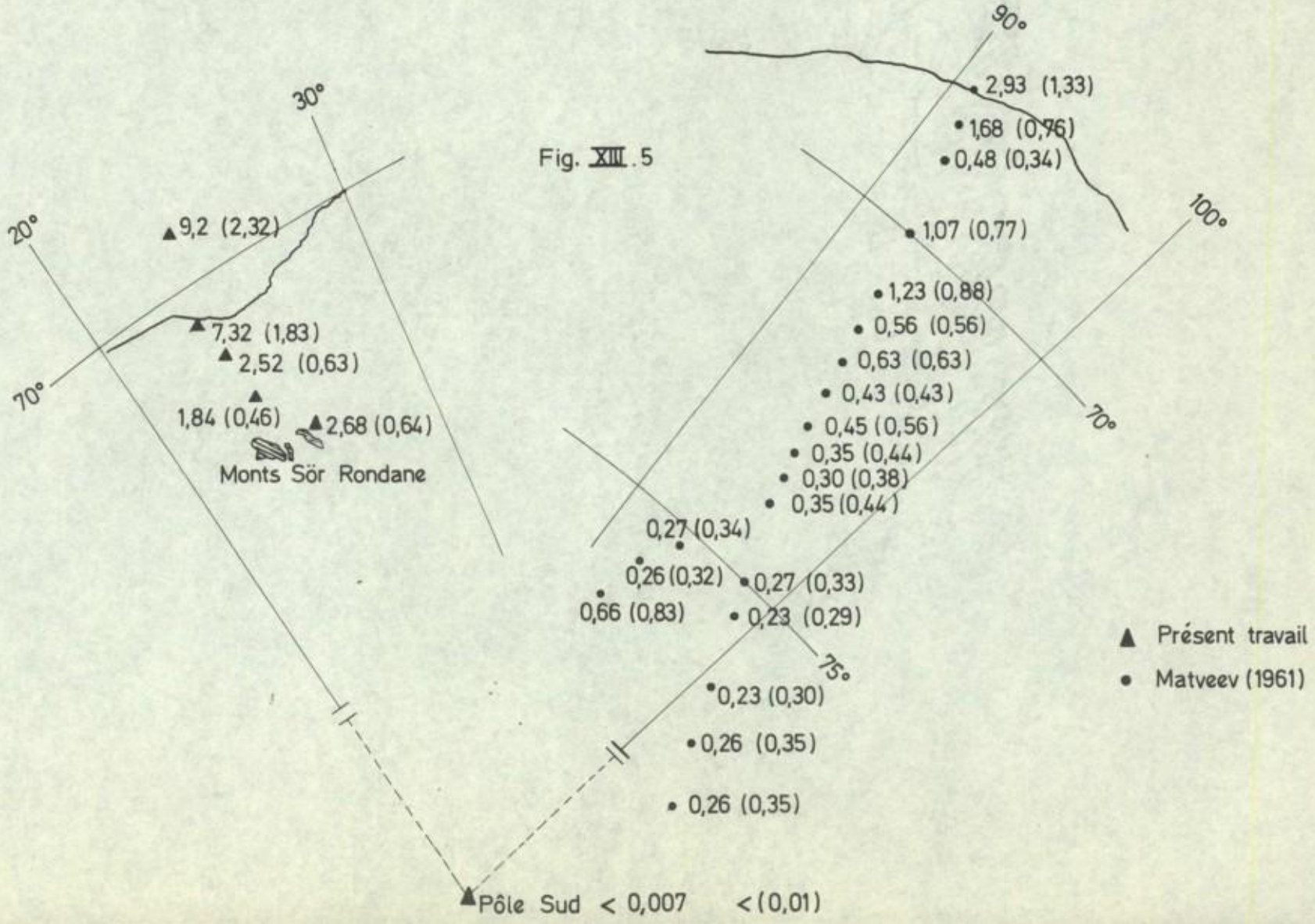
Pour les Etats-Unis, les collecteurs ont été fermés lorsqu'il n'y avait pas de précipitation. Les grandes particules, formées par coalescence au sein des nuages et tombant par gravitation, n'ont donc pas été collectées. Les résultats publiés sont donc inférieurs à ceux obtenus pour les autres continents. Ils doivent probablement être multipliés par un facteur 3 (ERIKSSON, 1960). Dès lors, dans la région des grands lacs située au nord des Etats-Unis, le dépôt annuel en chlore, par les précipitations, peut être estimé à 5 kg/hectare.

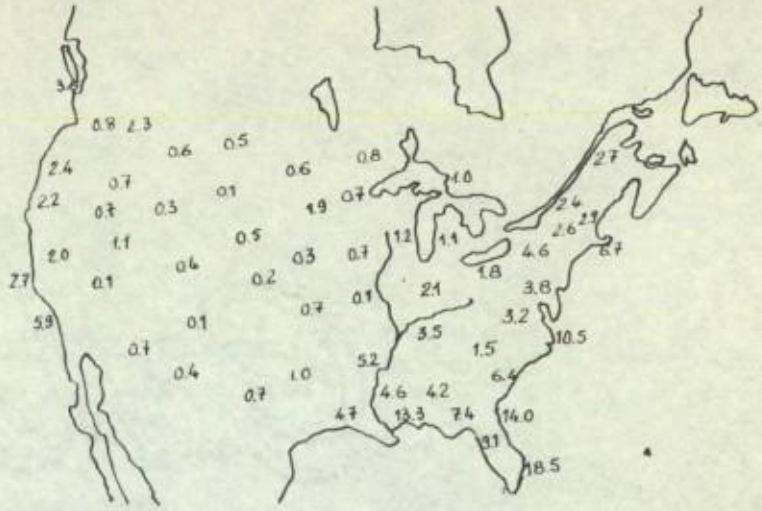
Il s'élève à 10 kg/hectare pour la région centrale continentale et entre 1 et 2 kg/hectare pour la région aride à l'ouest du pays.

La partie de l'Europe Occidentale située au sud de la Norvège (Danemark, Sud de la Suède, Hollande, Allemagne du Nord) subit un transport considérable de sel à cause des vents d'ouest qui se faufilent par l'ouverture de la mer du Nord. Les retombées en chlore peuvent varier entre 20 et 150 kg/hectare et par an, cette dernière valeur correspondant aux régions côtières.

Dépôt de chlore (en kg./an et ha.) par les précipitations au-dessus des régions étudiées du continent Antarctique

Les valeurs entre parenthèses indiquent la concentration en ppm de Cl







Dépôt de chlore (kg./an et ha.) par les précipitations au-dessus des U.S.A. (Junge et Werby 1958), de l'Europe, de l'Australie et de l'Afrique (Eriksson 1960)

Fig. XIII.6





Le reste de l'Europe semble être l'objet d'un dépôt annuel plus uniforme compris entre 2 et 20 kg/hectare. Malheureusement, les données concernant les régions situées au sud de la mer Baltique sont très peu abondantes.

Le dépôt annuel au-dessus des régions côtières de l'Australie s'élève environ à 100 kg/hectare. Il décroît très rapidement au-dessus du continent pour atteindre des valeurs de 5 kg/hectare.

Il tombe au-dessus des larges régions humides de l'Afrique du Sud, 10 à 15 kg/hectare et par an de chlore. Le dépôt annuel pour l'Afrique du Nord doit être beaucoup plus faible à cause de l'aridité (ERIKSSON, 1960).

Les valeurs sont plus faibles pour le continent Antarctique (environ 10 kg/hectare et par an pour la région côtière, 2 kg/hectare pour les régions plus continentales, 0,007 kg/hectare et par an pour le plateau polaire). Ce fait est parfaitement compréhensible puisque les taux d'accumulation y sont beaucoup moins élevés que dans les autres continents (hormis les régions arides dont les dépôts se rapprochent fortement de ceux du continent Antarctique).

b) Sodium

Dans la figure XIII.7. se trouvent indiqués les dépôts annuels de sodium par les précipitations au-dessus de la région englobant la Base Roi Baudouin, et du Pôle Sud.

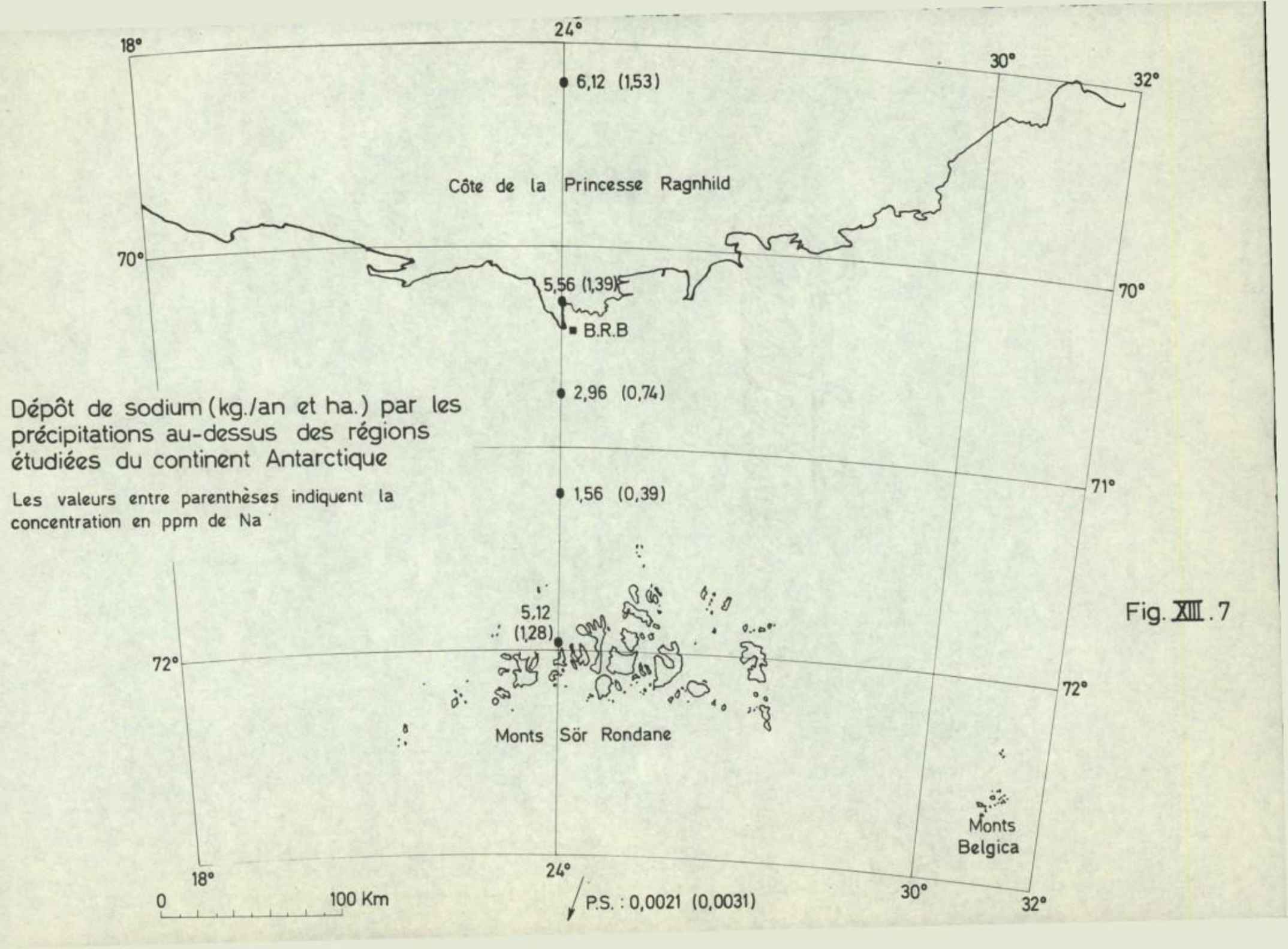
La figure XIII.8. indique les dépôts correspondants déterminés par les Etats-Unis et pour le Nord de l'Europe Occidentale (Scandinavie)(EMANUELSSON et al., 1954).

Les valeurs des dépôts aux Etats-Unis sont inférieures à celles du Nord de l'Europe. La fermeture, par temps sec, des collecteurs de précipitations constitue probablement la cause de cet état de chose.

Les dépôts pour le continent Antarctique sont les plus faibles. Ceci est en accord avec l'importance des taux d'accumulation des précipitations au-dessus de cette région.

c) Potassium excès et calcium excès

Les conclusions sont identiques en ce qui concerne le potassium excès et le calcium excès (les valeurs en excès par rapport à l'eau de mer de ces deux éléments, sont pratiquement égales à la concentration totale du fait de leur faible abondance dans l'eau de mer).



Dépôt de sodium (kg./an et ha.) par les précipitations au-dessus des régions étudiées du continent Antarctique

Les valeurs entre parenthèses indiquent la concentration en ppm de Na

Fig. XIII.7

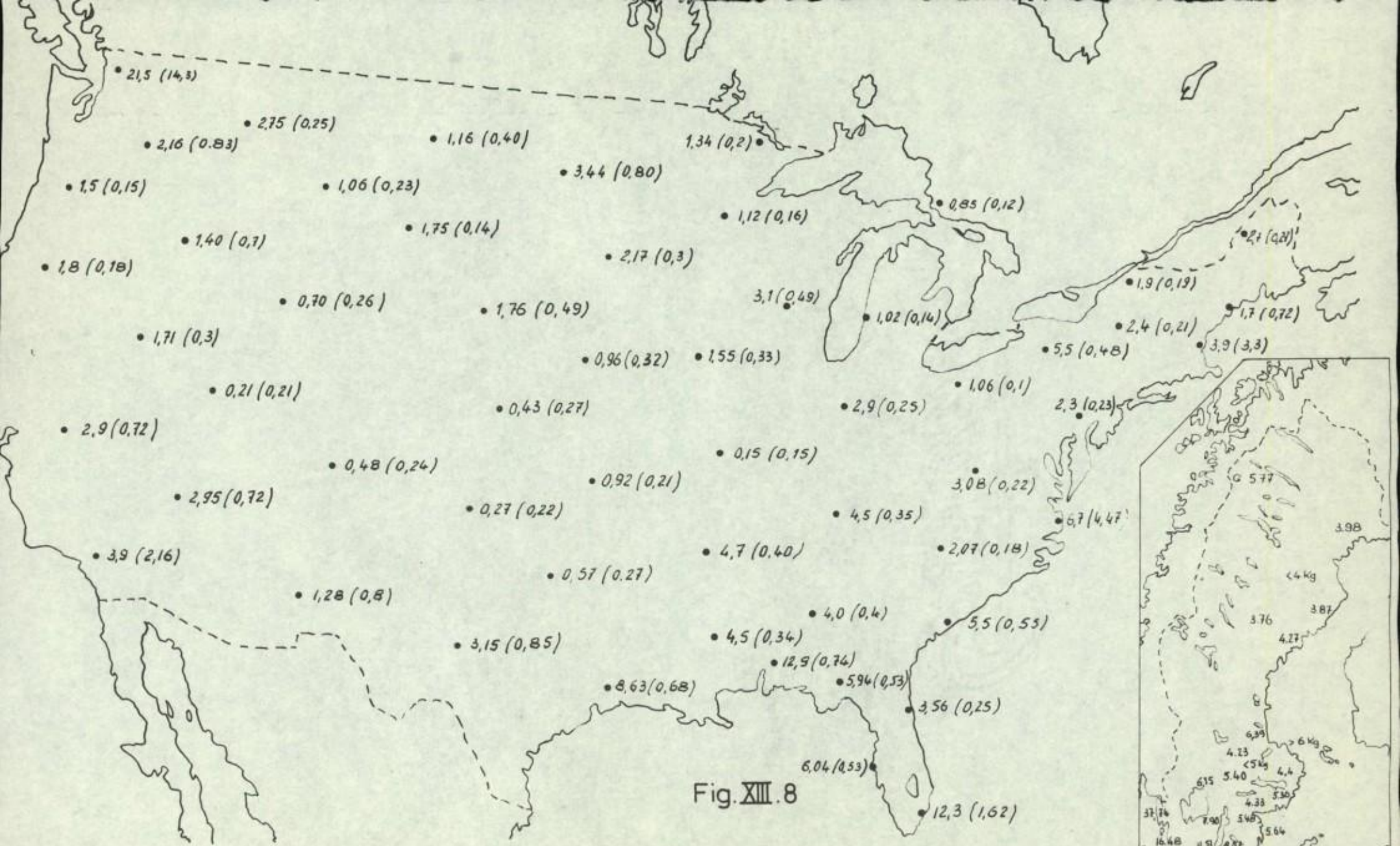


Fig. XIII.8

Dépôt de sodium au-dessus des U.S.A. (kg./an et ha.).

Calculées d'après les taux d'accumulation et les concentrations moyennes en sodium des précipitations indiquées entre parenthèses) données par JUNGE et WERBY (1958)

Dépôt de sodium au-dessus de la Suède (kg./an et ha.)

EMANUELSSON, ERIKSSON et EGNER (1954)

L'effet est cependant beaucoup plus marqué dans le cas du calcium que dans le cas du potassium (Fig.XIII.9, Fig.XIII.10, Fig.XIII.11 et Fig.XIII.12.).

XIII.3. Variations saisonnières de la salinité des précipitations au-dessus de la Base Roi Baudouin

Des variations saisonnières de la salinité des précipitations au-dessus de la Base Roi Baudouin, pourraient être dues à la plus ou moins grande proximité de la mer.

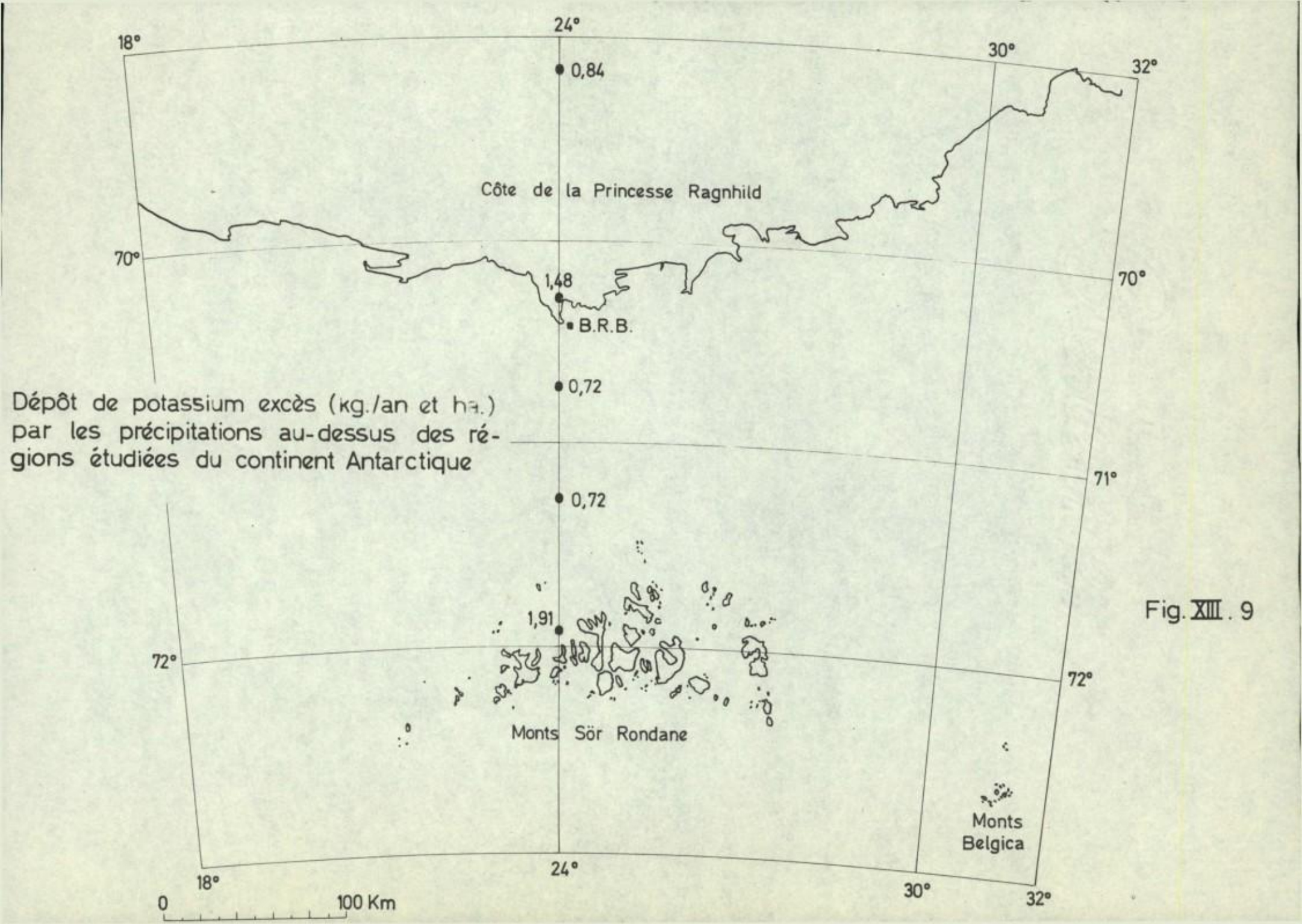
En été, la banquise est ouverte, la mer libre et relativement calme. En hiver, la banquise est serrée sur plus de 1.000 km. Seuls subsistent d'étroits chenaux de mer libre souvent agitée. La mer constitue une source importante de la salinité des précipitations (surtout pour Cl^- et Na^+) de sorte que sa plus ou moins grande proximité pourrait se traduire par des maxima et des minima de concentrations de ces deux éléments dans les précipitations au-dessus de la Base.

Pour étudier ces variations nous avons utilisé des échantillons provenant d'un puits profond de 16 mètres, creusé à la Base même, dont nous avons effectué la détermination des teneurs en sodium. Chaque échantillon représente une couche de glace.

Nous avons également déterminé les teneurs en chlore (Cl^-) et en sodium(Na^+) d'échantillons de précipitations individuelles B P, également récoltés à la Base. Ces derniers nous renseigneront sur le domaine de variation des teneurs en Cl^- et Na^+ d'une précipitation à l'autre. Ils nous révèlerons éventuellement l'existence d'une corrélation entre les teneurs de ces éléments et les conditions météorologiques journalières.

XIII.3.1. Echantillons du puits

La figure XIII 1 3. représente la variation en fonction de la profondeur, des teneurs en sodium des échantillons du puits. Un profil stratigraphique et une échelle de temps établis par DE BREUCK y figurent également. (L'échelle de temps est basée sur le profil stratigraphique et l'étude des densités des différentes couches de glace rencontrées. La séparation correspond au début de l'hiver, c'est-à-dire aux environs du mois de mars).



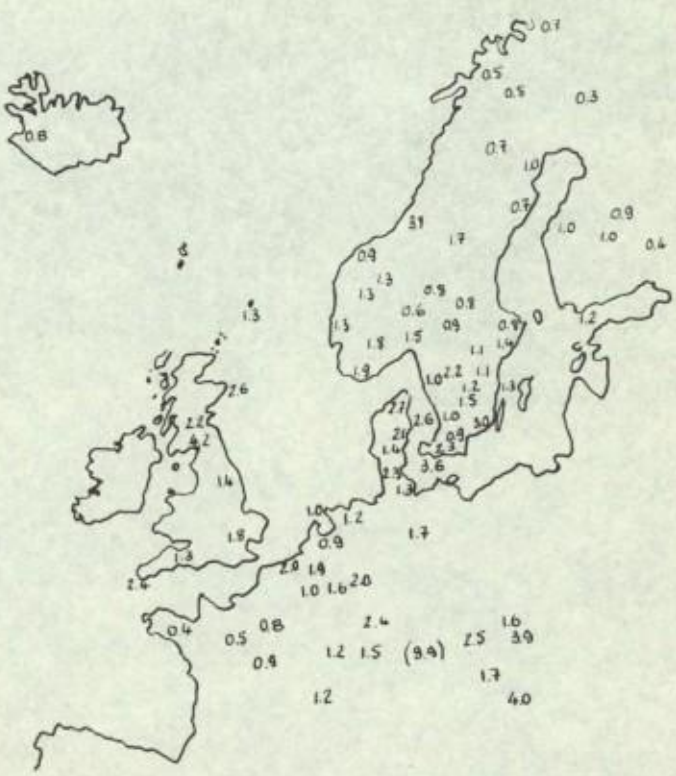
Dépôt de potassium excès (kg./an et ha.) par les précipitations au-dessus des régions étudiées du continent Antarctique

Fig. XIII . 9

Fig. XIII. 10

Dépôt de potassium excès (kg./an et ha.) par les précipitations au-dessus des U.S.A. (Junge et Werby 1958) et au-dessus de l'Europe (Eriksson 1960)





Dépôt de calcium excès (kg./an et ha.) par les précipitations au-dessus des régions étudiées du continent Antarctique

Fig. XIII . 11

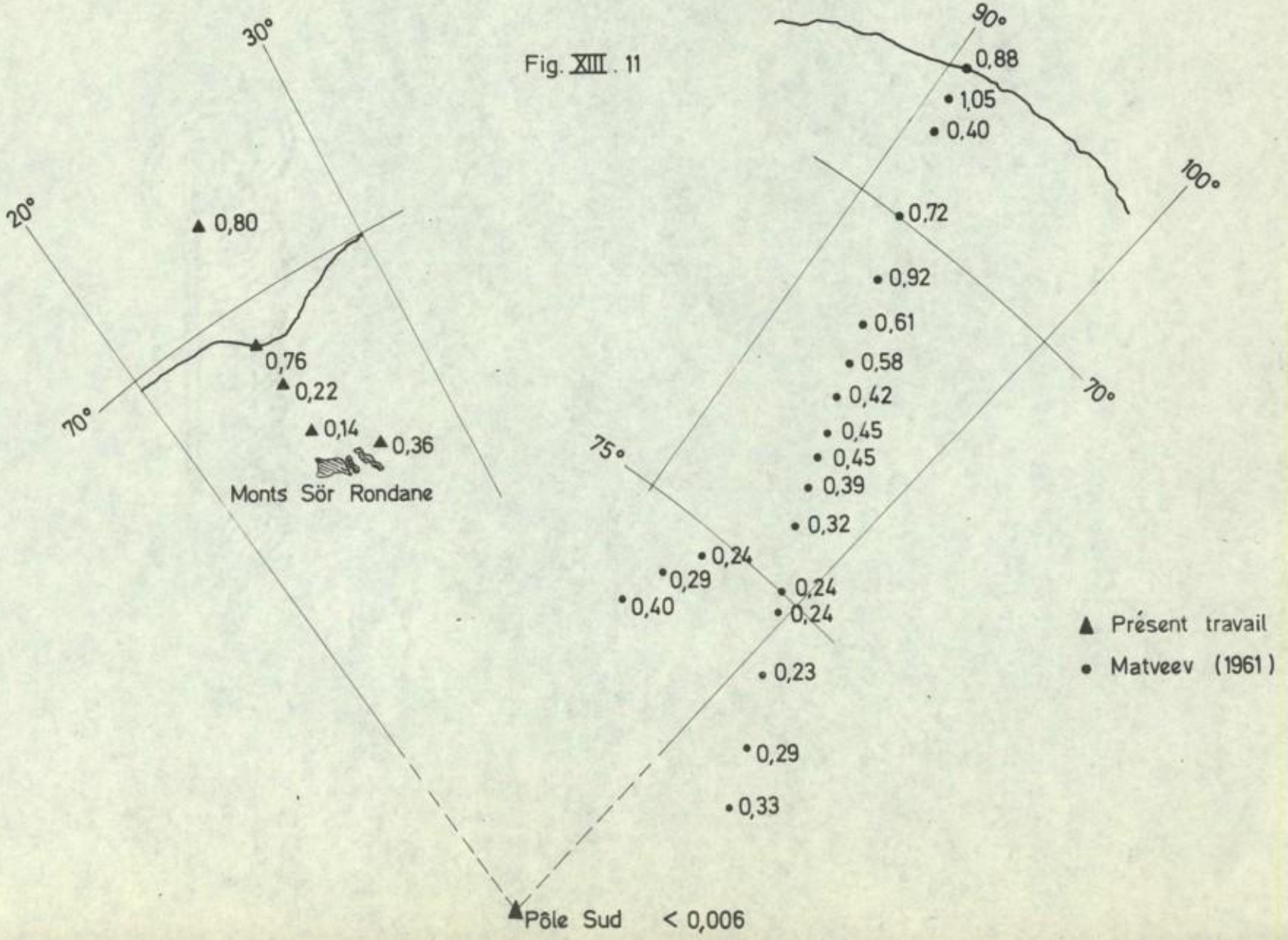
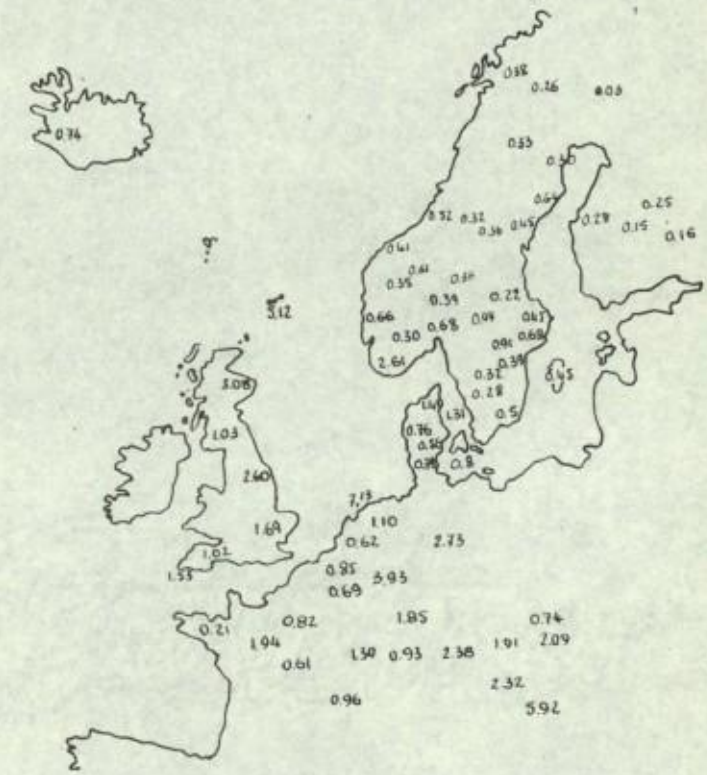
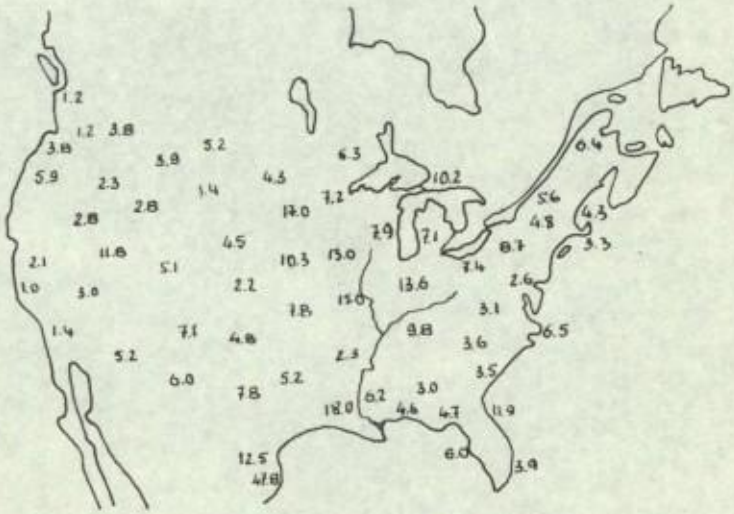


Fig. XIII. 12

Dépôt de calcium excès (kg./an et ha.) par les précipitations au-dessus des U.S.A. (Junge et Werby 1958) et au-dessus de l'Europe (Eriksson 1960)





PROFIL STRATIGRAPHIQUE D'UN PUIT CREUSÉ A LA BASE ROI BAUDOUIN (+)

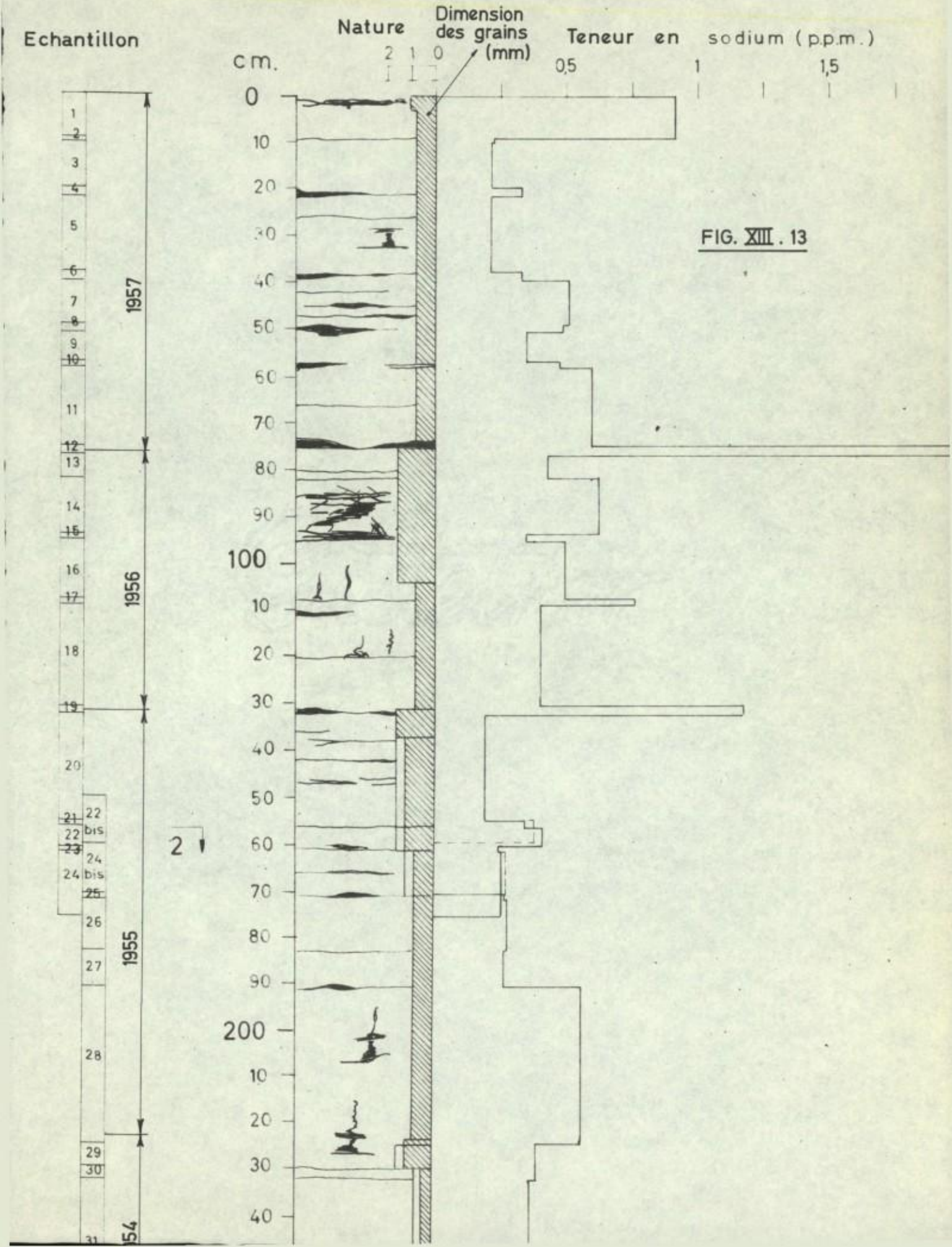
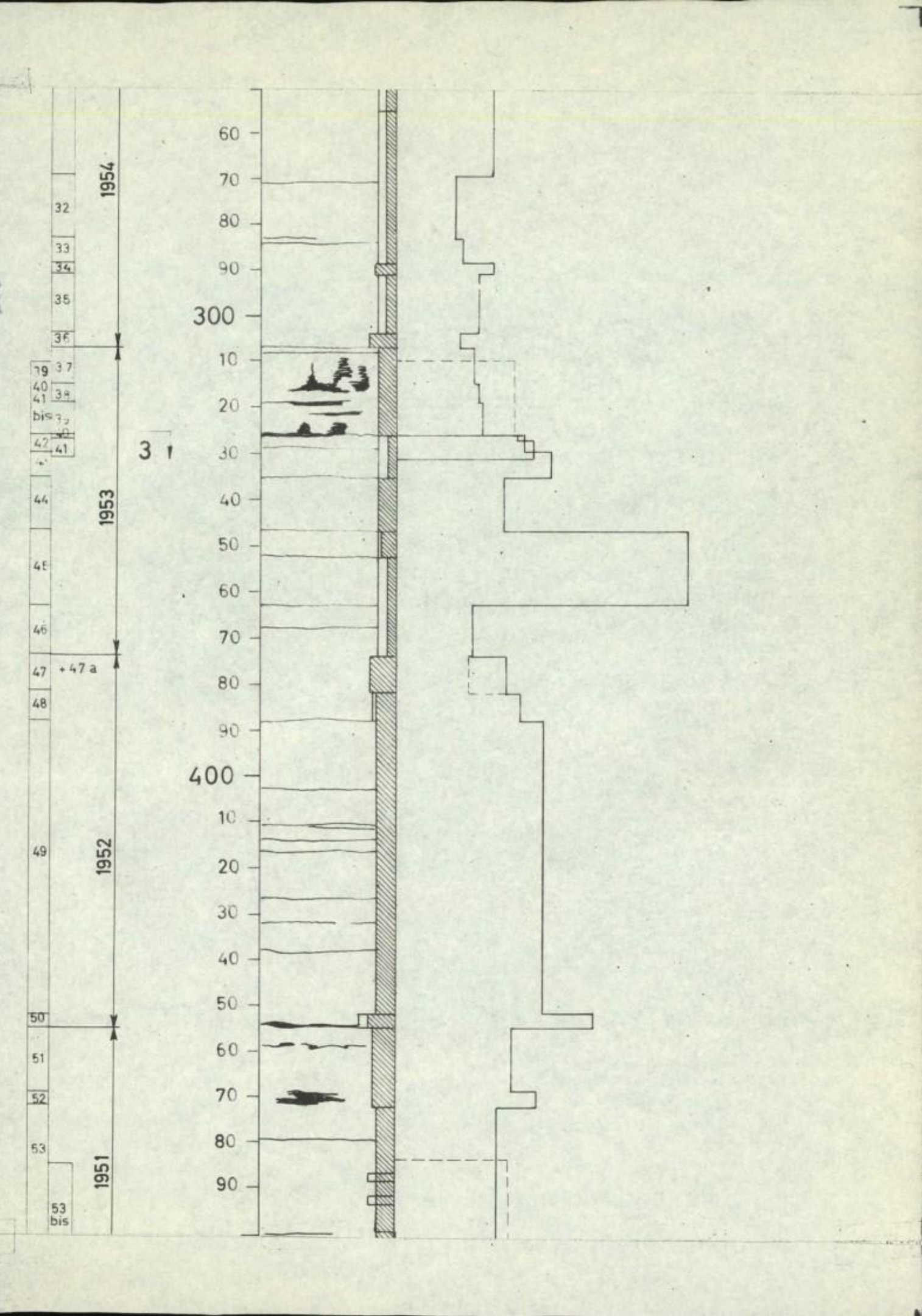
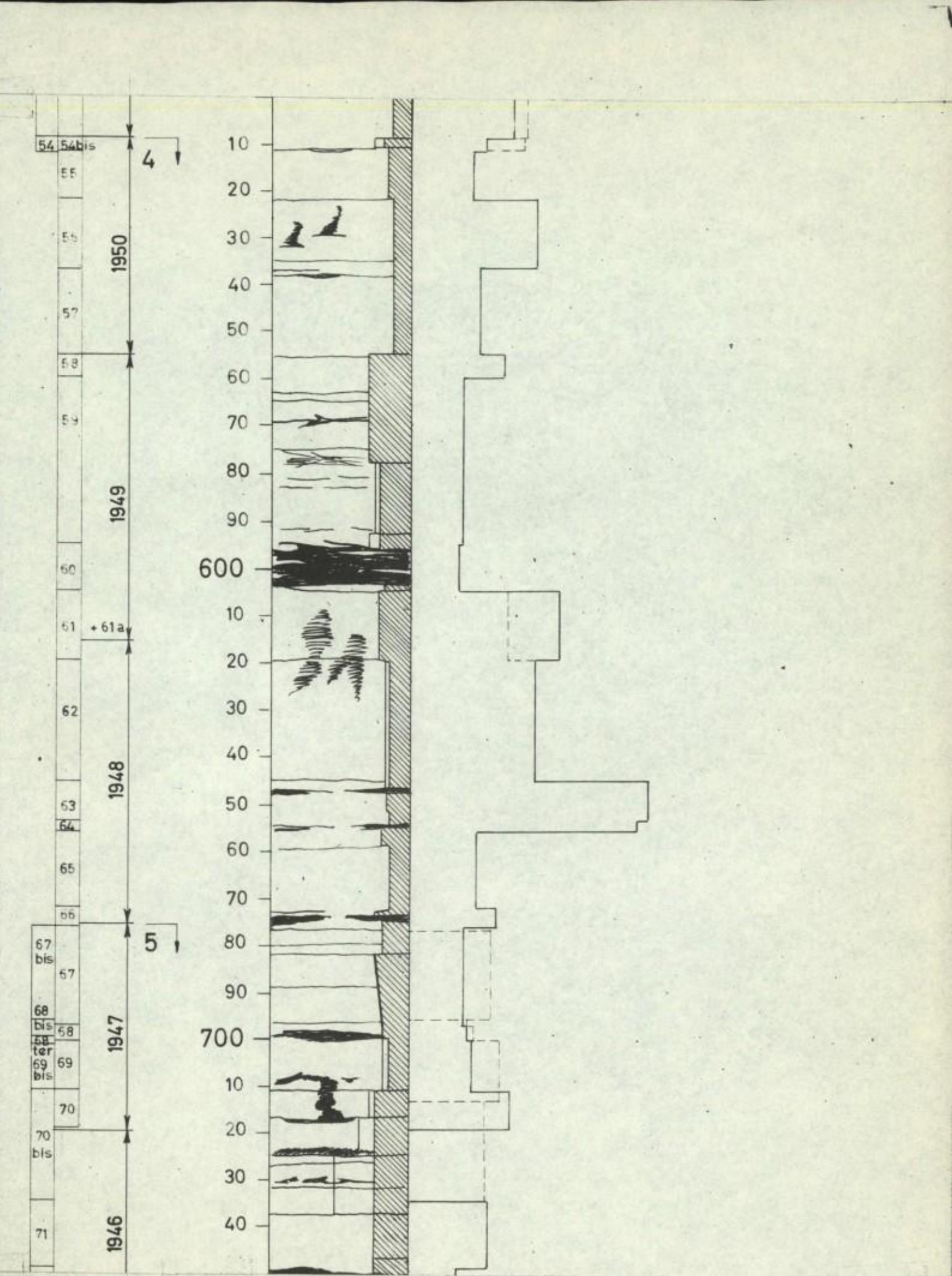
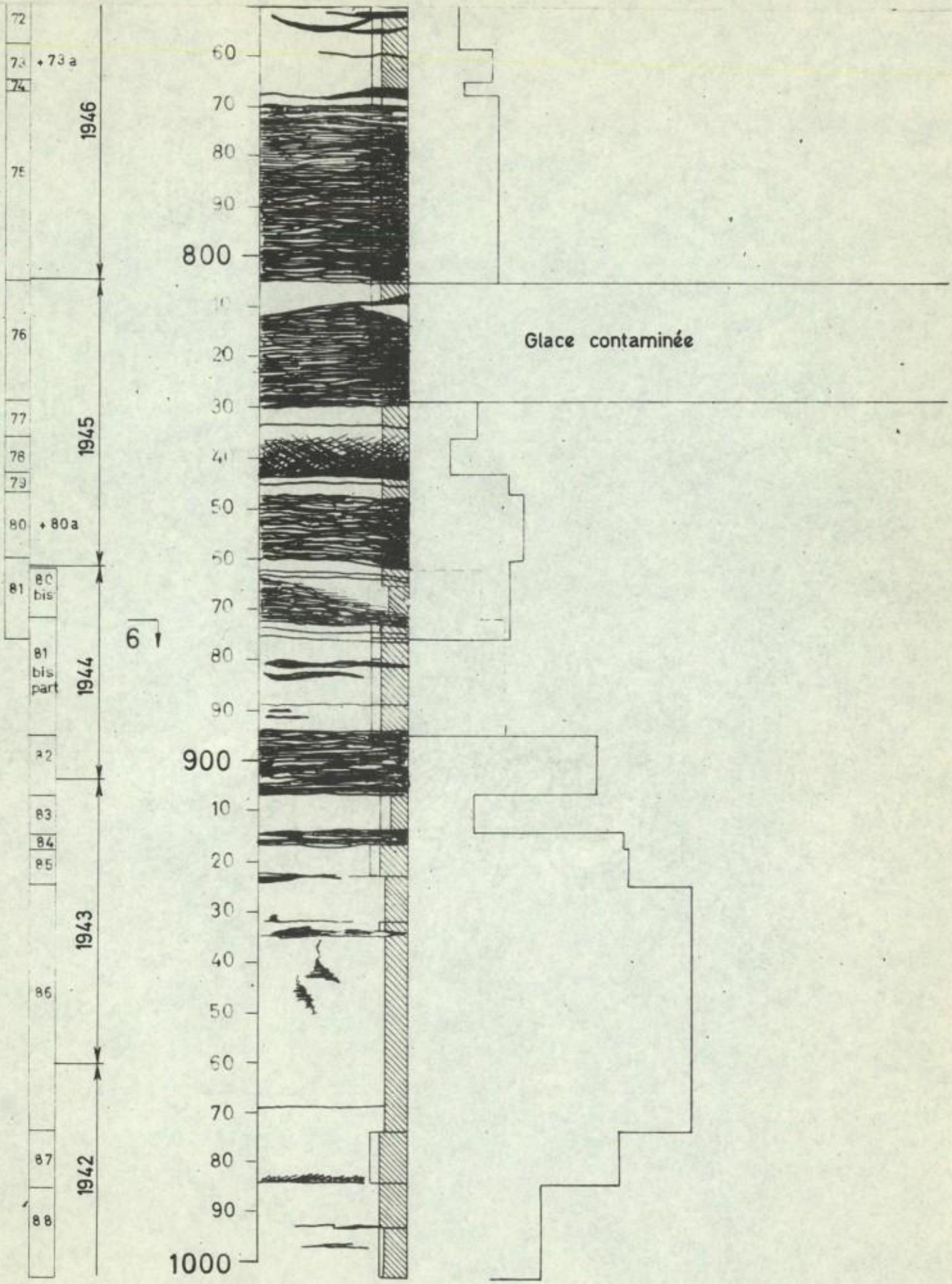
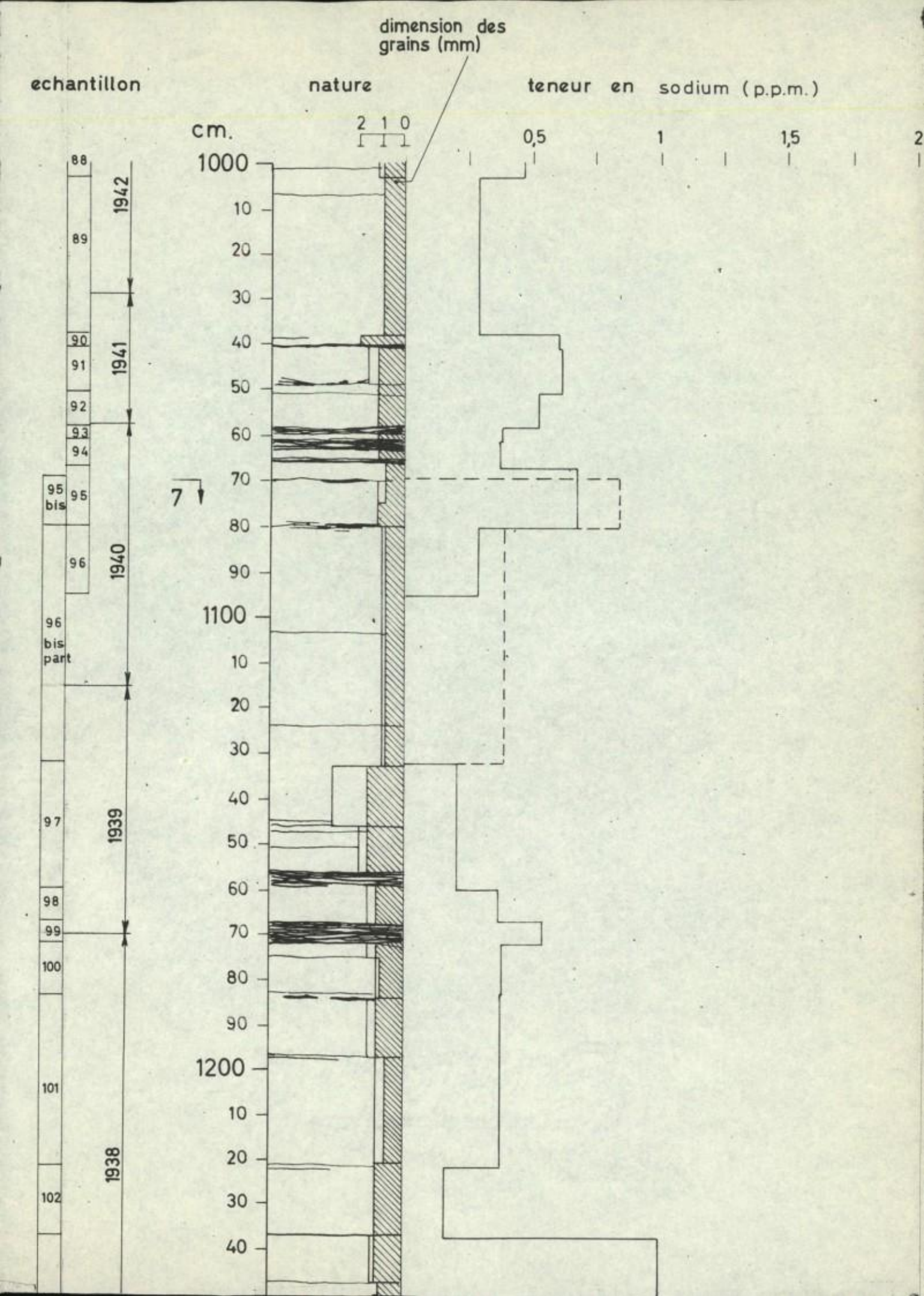


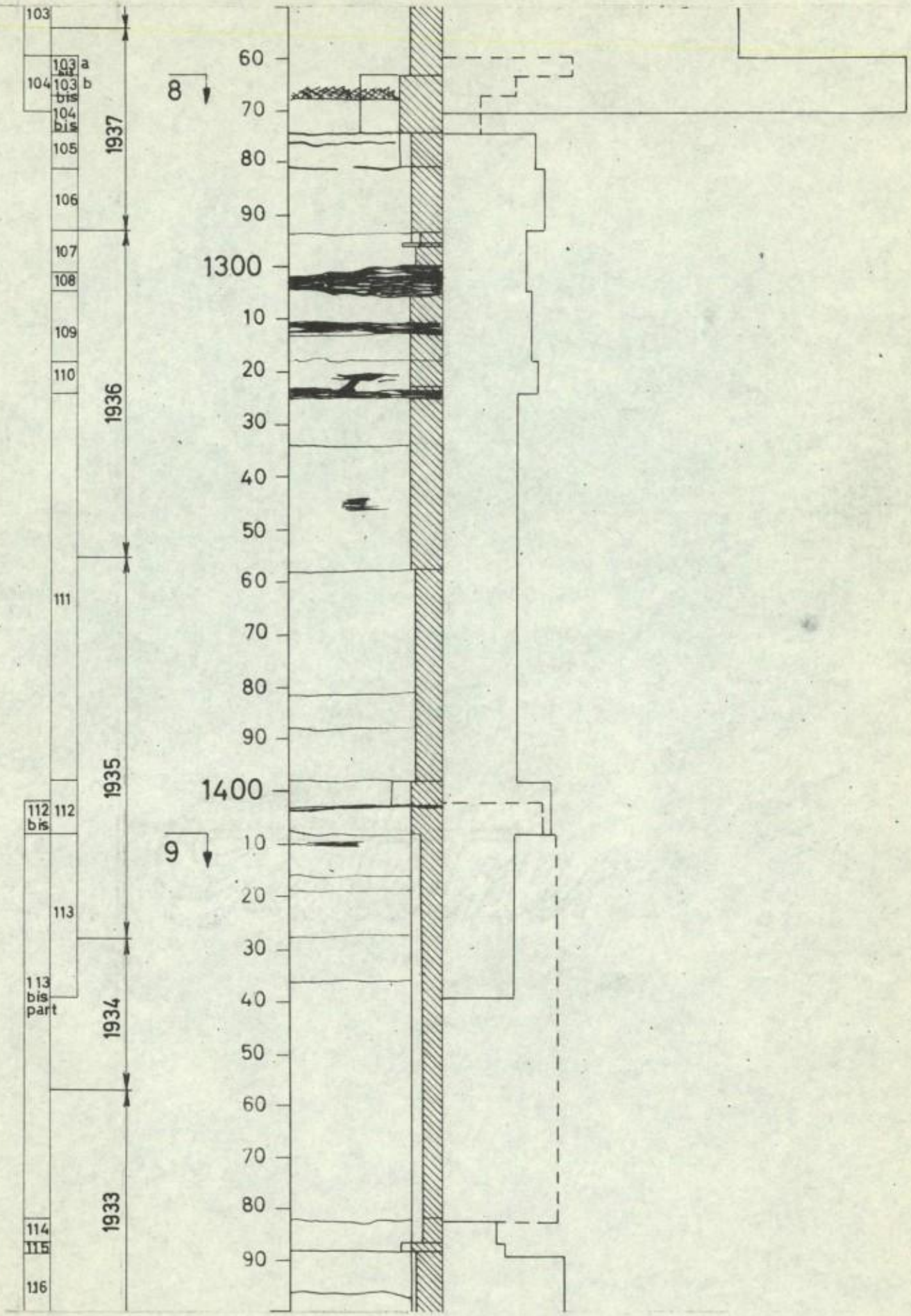
FIG. XIII . 13

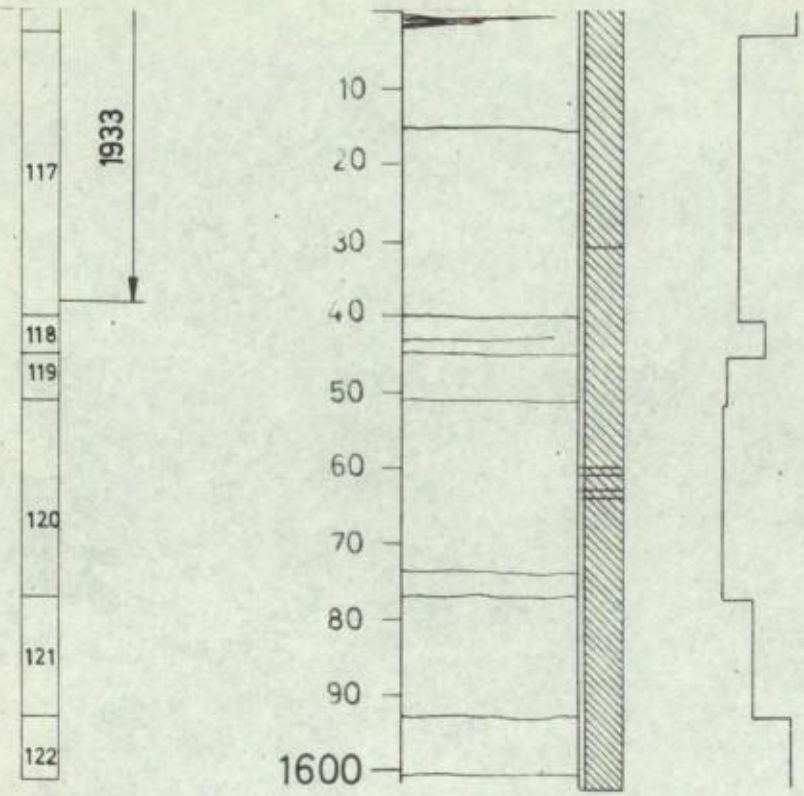

1954
1953
1952
1951
32
33
34
35
36
37
38
41
42
44
45
46
47
+47a
48
49
50
51
52
53
53 bis
60
70
80
90
300
10
20
30
40
50
60
70
80
90
400
10
20
30
40
50
60
70
80
90


54
54bis
55
56
57
58
59
60
61
+61a
62
63
64
65
66
67 bis
67
68 bis
68
68 ter
69 bis
69
70
70 bis
71
1950
1949
1948
1947
1946
4
5
10
20
30
40
50
60
70
80
90
600
10
20
30
40
50
60
70
80
90
700
10
20
30
40


72
73
+73a
74
75
1946
76
77
78
79
80
+80a
1945
81
80 bis
81 bis part
1944
82
83
84
85
1943
86
87
88
1942
6
60
70
80
90
800
10
20
30
40
50
60
70
80
90
900
10
20
30
40
50
60
70
80
90
1000
Glace contaminée


dimension des grains (mm)
echantillon
nature
teneur en sodium (p.p.m.)
cm.
2 1 0
0,5
1
1,5
2
1000
10
20
30
40
50
60
70
80
90
1100
10
20
30
40
50
60
70
80
90
1200
10
20
30
40
88
89
90
91
92
93
94
95 bis
95
96
96 bis part
97
98
99
100
101
102
1942
1941
1940
1939
1938
7


103
103 a
104
103 b
bis
104
bis
105
106
107
108
109
110
111
112
112
bis
113
113
bis
part
114
115
116
1937
1936
1935
1934
1933
8
9
60
70
80
90
1300
10
20
30
40
50
60
70
80
90
1400
10
20
30
40
50
60
70
80
90



croute de glace

lentilles de glace

couche de glace

névé partiellement transformé en glace

(+) Etabli par W. DE BREUCK
(Expédition antarctique Belge 1959-60)

Il n'apparaît pas de variations saisonnières dans la concentration du sodium. Les quelques maxima enregistrés et qui semblent se situer au début de l'hiver pour 1957, 1956, 1955, 1951 et 1949 sont soit produits du hasard, soit résultats de la longue exposition et de la légère évaporation qui a pu se produire durant l'été antarctique pour les couches de glace de surface.

L'absence de variations saisonnières régulières dans les teneurs en sodium peut amener deux conclusions :

a) Les variations saisonnières n'existent pas. L'éloignement de la mer peut être compensé par une forte agitation de l'eau de mer dans les étroits chenaux qui subsistent.

b) Les variations saisonnières existent mais leurs effets en ce qui concerne les teneurs en sodium sont masqués par l'apport continental régulier de cet élément.

XIII.3.2. Echantillons des précipitations individuelles B.P.

Le Tableau XIII.6. comprend :

a) La date et l'heure de récolte de la précipitation
b) Les teneurs en chlore (Cl^-) de l'échantillon
c) Les teneurs en sodium (Na^+) de l'échantillon
d) Le rapport Cl^-/Na^+
e) Le sodium en excès
f) La proportion du sodium excédent par rapport au sodium total

Les figures XIII.14 et XIII.15 représentent les variations des teneurs en chlore (Cl^-) et en sodium (Na^+) en fonction du jour de récolte de ces mêmes précipitations.

Ces précipitations ont été recueillies entre le 6 mai 1960 et le 20 janvier 1961.

a) Les teneurs en chlore varient de 0,2 à 1,3 ppm, celles de sodium varient de 0,1 à 1,5 ppm (sans tenir compte des échantillons BP_2 et P_3 dont nous reparlerons ci-après).

b) Bien que nous possédions très peu de renseignements météorologiques concernant cette période, nous savons que ces précipitations ont été récoltées surtout par temps calme. Ceci explique le faible domaine de variation des teneurs en chlore et en sodium d'une précipitation à l'autre. La direction

TABLEAU XIII.6

Teneurs en chlore et sodium des précipitations au-dessus de la Base Roi Baudouin

Ech.	Date et heure récolte	[Cl] ppm	[Na] ppm	Cl/Na	[Na] excès ppm	Na excès / Na total
BP_1	6/5/1960 22h	0,51	0,47	1,09	0,19	0,40
BP_2	15/5/1960	0,31	0,61	0,51	0,44	0,72
BP_3	3/7/1960 20,30h	-	4,25	-	-	-
BP_4	3/7/1960 20,30h	2,75	2,34	1,18	0,82	0,35
$BP_{5/20}$	23/8/1960 11h	0,29	0,11	2,63	0,00	-
$BP_{6/18}$	29/8/1960 14h	0,23	0,26	0,88	0,14	0,60
BP_7	21/9/1960 après-midi	0,26	0,25	1,04	0,11	0,44
BP_8	29/9/1960 22h	0,158	$<0,1$	-	-	-
BP_9	3/10/1960 matin	0,47	0,28	1,68	0,02	0,07
BP_{10}	5/10/1960 20h	0,24	0,47	0,51	0,34	0,72
$BP_{11/19}$	11/10/1960	0,29	0,38	0,76	0,22	0,58
BP_{12}	17/11/1960	1,14	0,72	1,58	0,09	0,12
BP_{14}	30/11/1960	0,27	0,44	0,61	0,29	0,66
BP_{21}	18/1/1961	1,30	1,44	0,90	0,72	0,50
BP_{22}	18-20/1/1961	-	0,48	-	-	-
Moyenne				1,11		0,43

Variation des teneurs en Cl en fonction de la date de récolte

(Echantillons BP)

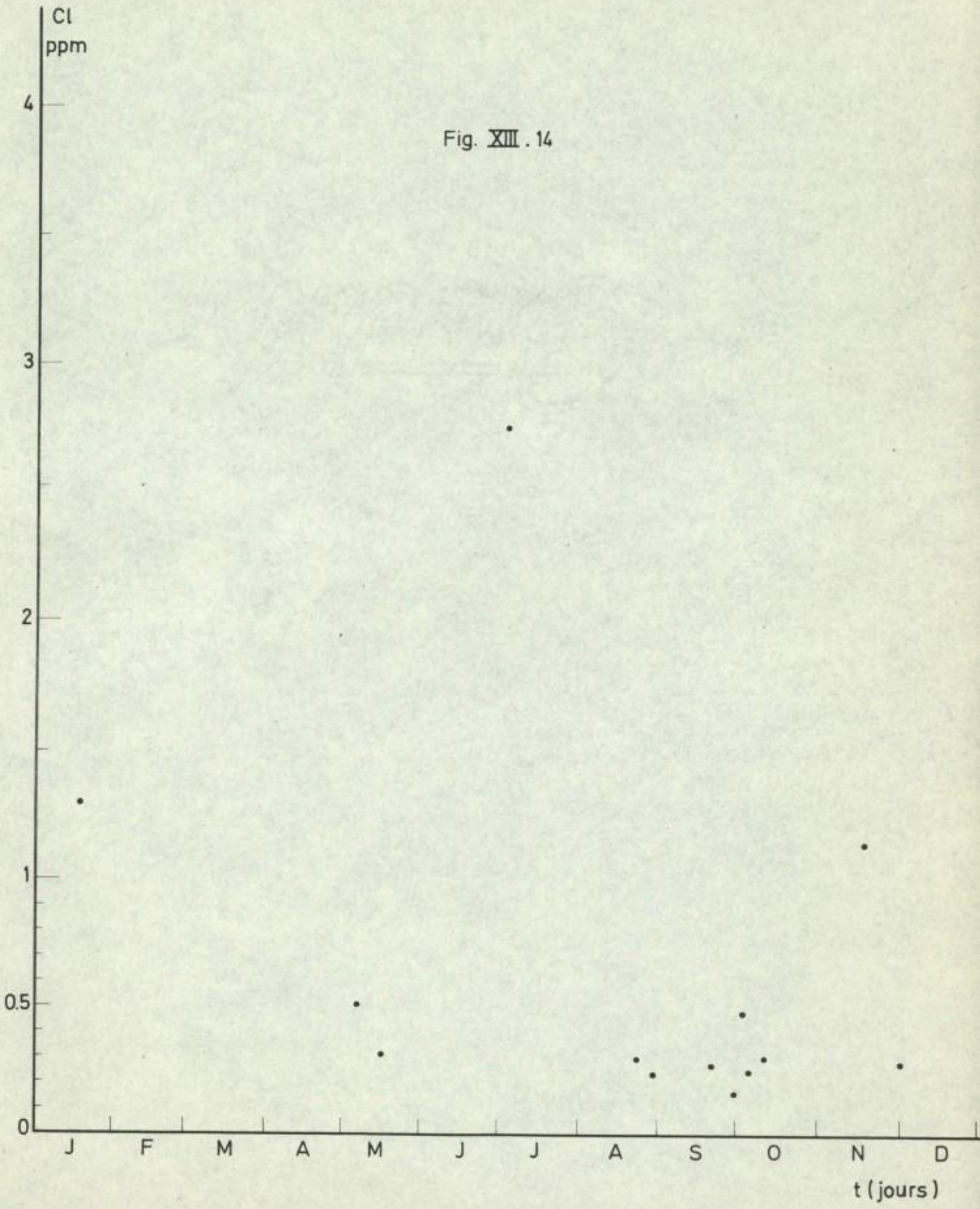


Fig. XIII . 14

Variation des teneurs en Na en fonction de la date de récolte

(Echantillons BP)

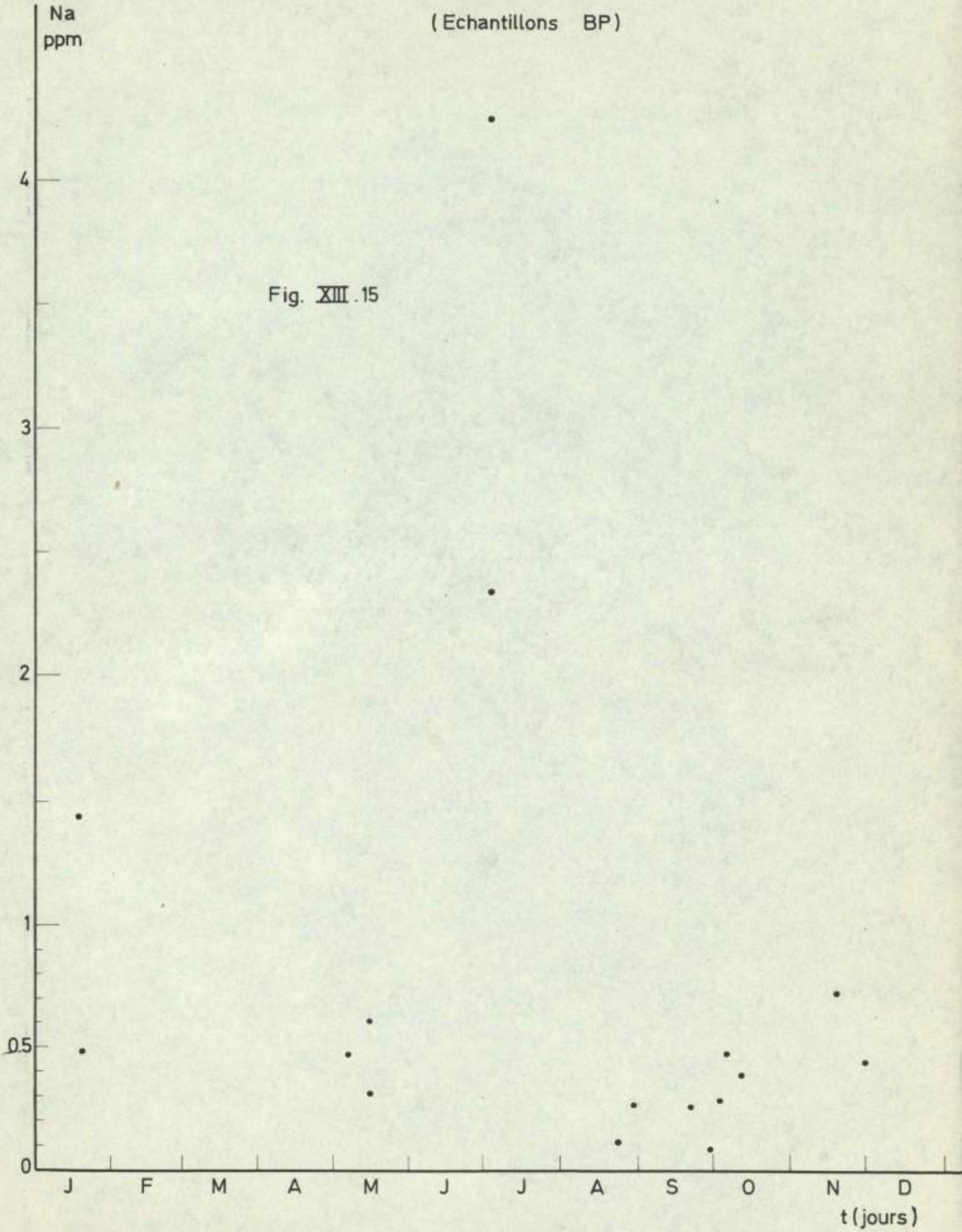


Fig. XIII.15

du vent est très peu variable. Elle se situe presque toujours dans le quadrant S.E.

Néanmoins, le seul jour noté avec vent violent N.W. et précipitation correspond à deux échantillons dont les teneurs en sodium et en chlore sont les plus élevées.

BP_4 : précipitation : 2,75 ppm de chlore, 2,34 ppm de sodium

BP_3 : givre : 4,25 ppm de sodium

Ce fait est en parfait accord avec l'hypothèse que nous avons émise concernant l'origine essentiellement marine du chlore et celle partiellement marine du sodium.

XIII.4. Mesure du Nickel dans les neiges antarctiques. Estimation de la retombée annuelle de poussières extra-terrestres.

Nous avons vu au chapitre 3 que la terre reçoit, en plus des météorites de grande taille, un apport continu de matière extra-terrestre sous forme de fine poussière.

Le problème relatif à l'estimation de cet apport a été abordé depuis très longtemps. Nous avons vu au même chapitre quelles ont été les méthodes très différentes par lesquelles certains auteurs y sont arrivés . L'étude de ce phénomène a cependant toujours été contrariée par la difficulté qu'il y avait à reconnaître dans un matériel, la composante purement extra-terrestre.

Aucun critère n'existe qui soit basé uniquement sur l'analyse chimique de certains éléments.

Comme nous l'avons vu précédemment, les météorites sont les seuls objets célestes que nous pouvons étudier directement. Nous en connaissons la composition chimique et isotopique. Par contre, nous ne connaissons pratiquement rien de la composition de la poussière extra-terrestre. Tout au plus pouvons nous émettre l'hypothèse qu'elle ne doit pas être différente de celle des chondrites qui représente, pense-t-on, la composition de la fraction non volatile du système solaire.

Dès lors, vu l'enrichissement relatif en nickel du matériel extra-terres-

tre, cet élément nous a paru le plus susceptible d'être indicatif de l'apport de ce matériel. Néanmoins, avant d'attribuer au nickel une origine purement extra-terrestre, nous envisagerons quelles sont les autres sources possibles de cet élément et quels sont les moyens d'en déterminer la contribution.

XIII.4.1. Teneurs en nickel des échantillons de neige antarctique

Le tableau XIII.7. comprend :

a) L'origine des échantillons (Base Roi Baudouin, Pôle Sud, Blanc)
b) Le nombre d'échantillons de chaque origine (15 pour la Base Roi Baudouin, 15 pour le Pôle Sud)
c) La teneur en nickel de chaque échantillon
d) La quantité de nickel qui se trouvait dans les échantillons sous la forme soluble (la séparation soluble-insoluble n'a pas été réalisée pour tous les échantillons)
e) La proportion de nickel sous forme soluble.

Les figures XIII.16 et XIII.17 représentent le classement des échantillons par ordre décroissant des teneurs en nickel. Elles montrent aussi la décomposition du nickel total en deux portions soluble et insoluble.

Se trouvent également indiquées les quantités de nickel maxima et minima pour chacun des deux sites, les quantités moyennes, les proportions moyennes de nickel présent sous forme soluble.

XIII.4.2. Sources possibles du nickel

Dans la figure XIII.18 sont schématisées les sources possibles du nickel présent dans les échantillons de neige du continent antarctique (activité humaine locale, industrielle, rocheuse, volcanique, marine, extra-terrestre).

TABLEAU XIII.7

Teneurs en nickel des échantillons de neige

Echantillon	Teneur en Ni 10^{-9} gr/gr neige	Teneur en Ni soluble 10^{-9} gr/gr neige	Fraction soluble %	
Base Roi Baudouin (BRB)				
1	2,80	-	-	
2	0,30	-	-	
3	2,78	-	-	Base Roi Baudouin
4	19,1	0,44	2,3	
5	3,45	1,00	30	
6	1,27	1,07	84	Moyenne : 4,3 x 10^{-9} gr Ni/gr neige
7	2,12	0,85	40	
8	1,20	1,08	91	Maximum : 19,1 " "
9	3,64	2,69	74	
10	6,75	5,33	79	Minimum : 0,30 " "
11	3,07	2,45	80	
12	3,29	3,22	98	Fraction soluble, moyenne : 36%
13	3,50	0,73	21	
14	2,70	1,11	41	
15	8,41	1,26	15	
Pôle Sud (PS)				
1	1,10	-	-	
2	0,90	0,80	89	
3	13,4	3,23	24	Pôle Sud
4	1,03	0,36	35	
5	0,19	-	-	
6	0,43	0,29	67	Moyenne : 1,52 x 10^{-9} gr Ni/gr neige
7	0,26	-	-	
8	0,39	-	-	Maximum : 13,5 " "
9	0,51	0,41	80	
10	2,05	-	-	Minimum : 0,17 " "
11	0,17	-	-	
12	0,25	0,14	55	Fraction soluble, moyenne : 34%
13	0,62	0,57	92	
14	0,41	-	-	
15	1,08	-	-	
Blanc	0,05			

Erreur expérimentale estimée pour un échantillon : ±10%

Teneur en nickel des neiges antarctiques

Base Roi Baudouin

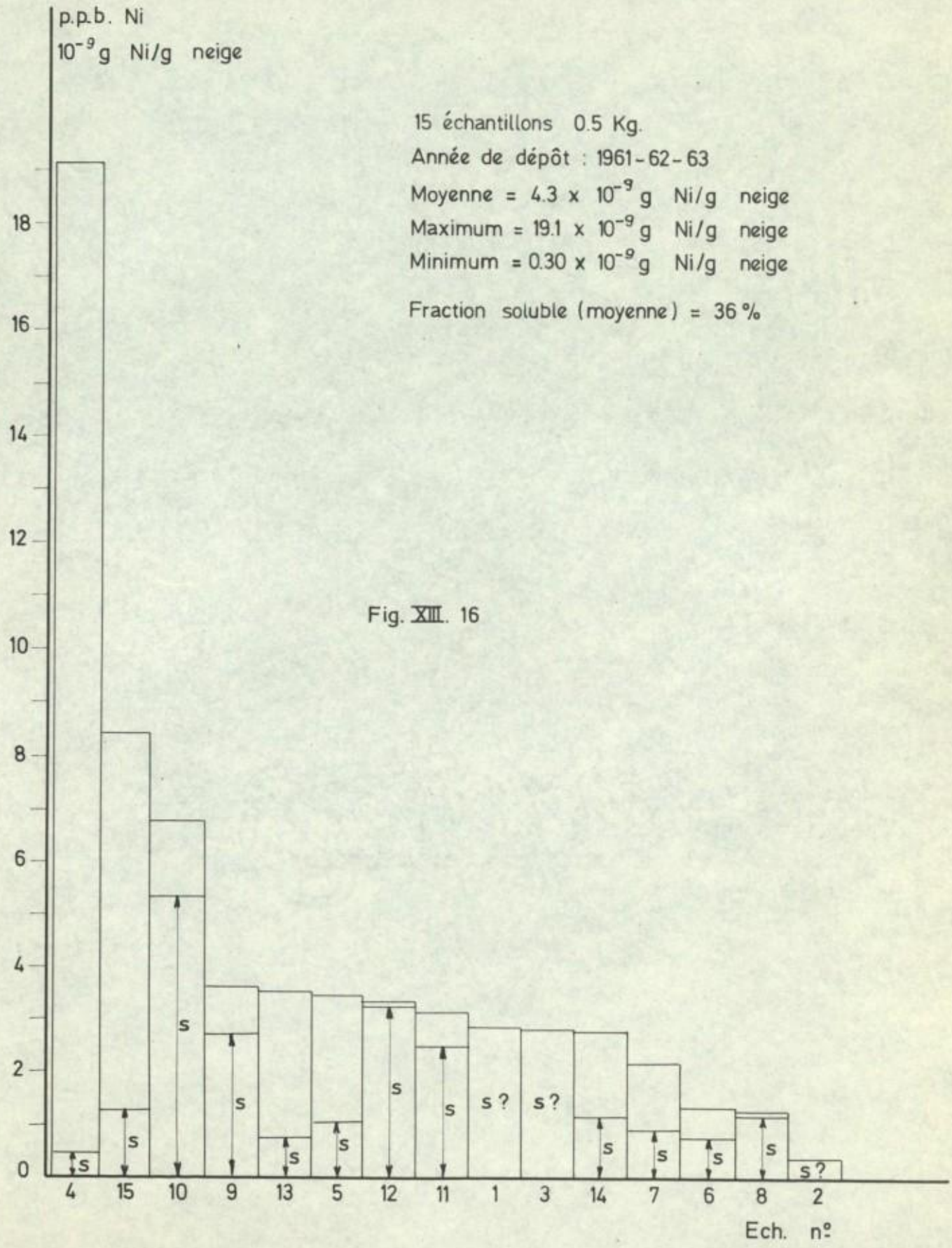


Fig. XIII. 16

Teneur en nickel des neiges antarctiques

Pôle Sud

15 échantillons 0.5 Kg.

Année de dépôt : 1950 - 51 - 52 - 53

Moyenne = 1.52×10^{-9} g Ni/g neige

Maximum = 13.5×10^{-9} g Ni/g neige

Minimum = 0.17×10^{-9} g Ni/g neige

Fraction soluble (moyenne) = 34 %

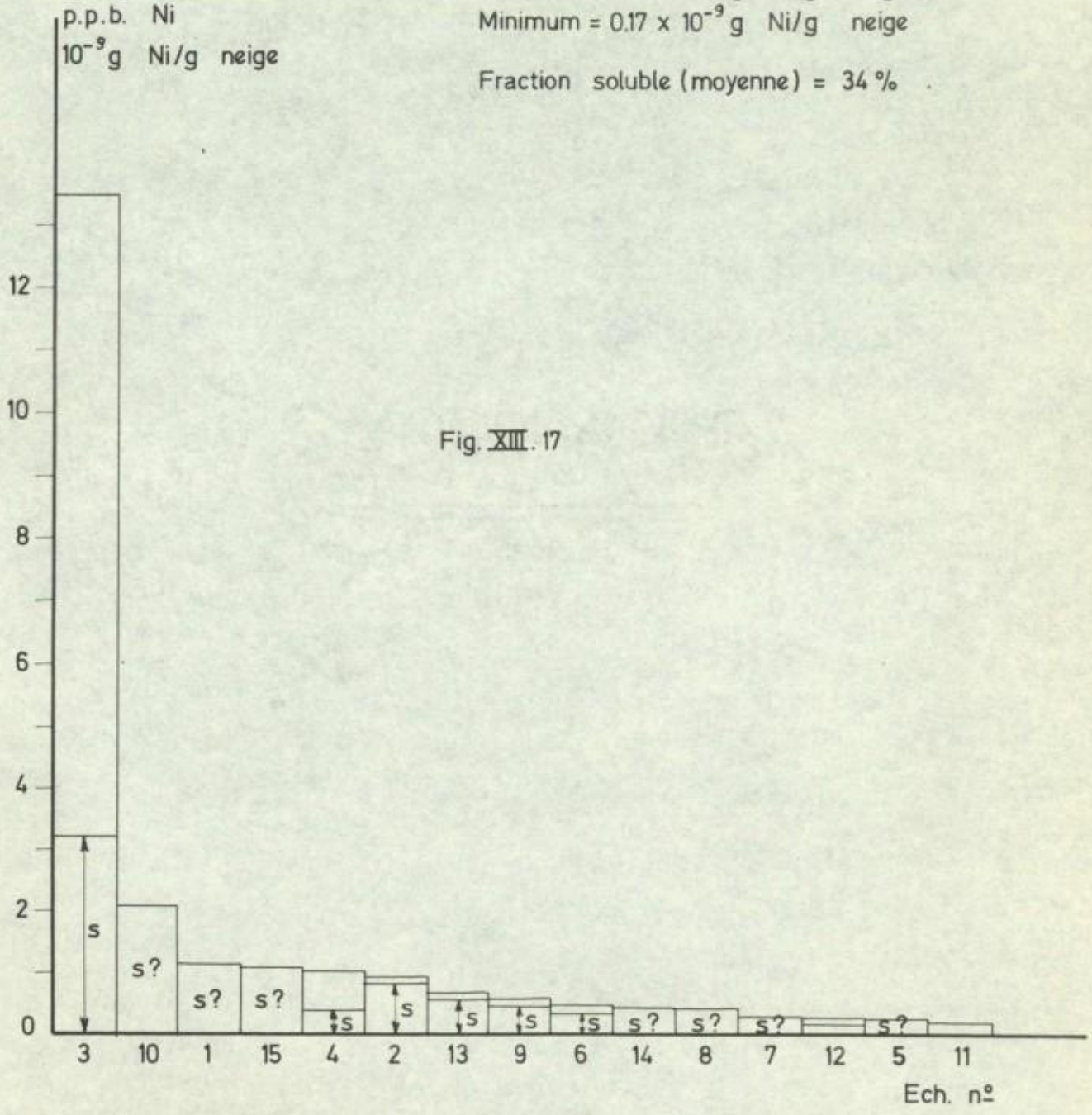


Fig. XIII. 17

SOURCES POSSIBLES DE NICKEL

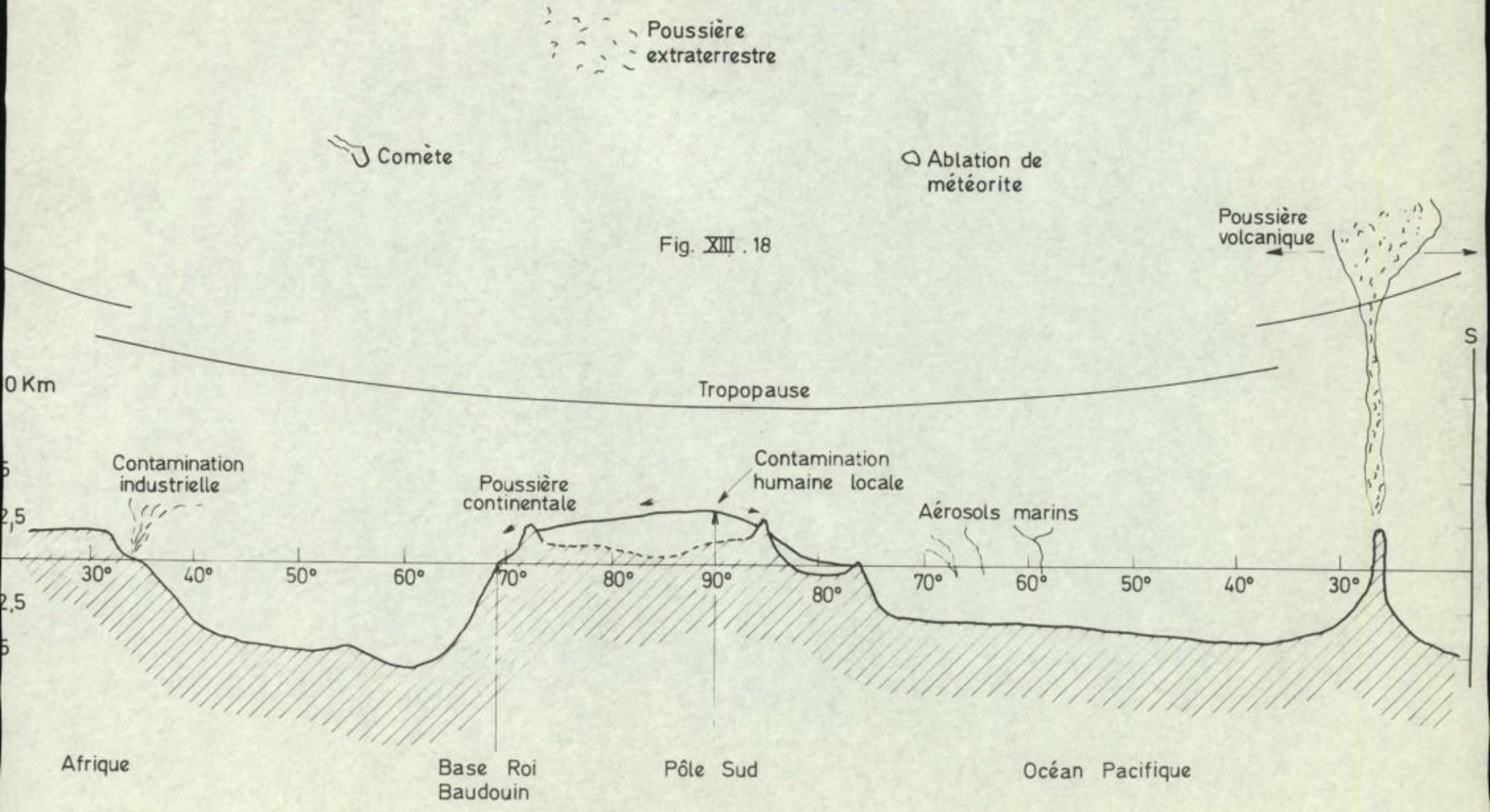


Fig. XIII . 18

SECTION SCHEMATIQUE SELON 24° E

XIII.4.3. Contribution des sources terrestres au nickel mesuré dans les neiges antarctiques

a) Activité humaine locale

Le tableau XIII.8 indique la localisation des lieux de récolte des échantillons étudiés, leur distance au plus proche affleurement rocheux, leur éloignement à l'océan et le taux d'accumulation de la neige qui y a été déterminé (CROZAZ et al.,1964, PICCIOTTO et al.,1964).

Le tableau XIII.9 donne la profondeur à laquelle ont été récoltés les échantillons, leur densité, l'âge qu'on leur attribue et la date de récolte (PICCIOTTO-DE BREUCK, 1963-1964).

Ces données nous permettent d'éliminer l'activité humaine locale comme source possible du nickel des échantillons.

En effet, les échantillons récoltés à la Base Roi Baudouin correspondent à des couches datant de 1962 (tableau XIII.9) donc à une période durant laquelle la Base n'a pas été utilisée. Ceux du Pôle Sud correspondent à des couches de 1950-1953, époque où la Base Américaine Amundsen-Scott n'avait pas encore été établie.

Ajoutons que l'étude des rapports isotopiques de l'oxygène (GONFIANTINI et al.,1963) et des produits de fission (PICCIOTTO et WILGAIN, 1963) a mis en évidence le fait qu'il n'y avait pas d'échanges entre les différentes couches de glace.

b) Industrielle

Vu l'éloignement du Pôle Sud de toute zone industrielle, il faut, pour expliquer une contamination industrielle, envisager une arrivée de nickel via la stratosphère.

Cette éventualité n'est pas impossible. Les avions, les fusées et les satellites artificiels ont très probablement contaminé la stratosphère et rien ne nous permet d'écarter le nickel des éléments contaminants. Néanmoins, la production annuelle mondiale de nickel (communiquée par International Nickel Benelux,S.A.) durant ces dernières années est du même ordre de grandeur que la retombée annuelle que nous avons déterminée pour cet élément. Or, il est bien entendu que seule une infime partie de cette production pénètre et reste dans la stratosphère. La contribution industrielle du nickel trouvé dans les échantillons peut donc être considérée comme négligeable.

TABLEAU XIII.8

Lieu de récolte des échantillons

Lieu de récolte	Latitude Longitude	Altitude (m)	Proche : affleurement (km)	Distance à l'océan (km)	Taux d'accumulation des précipitations gr/cm2.an
Base Roi Baudouin	70°26'S 24°19'E	40	200 (dans le vent)	10	40
Pôle Sud	90°	2800	300 (contre le vent)	1200	7

TABLEAU XIII.9

Caractéristiques des échantillons

Lieu de récolte	Profondeur (cm)	Densité moyenne	Année de dépôt	Date de récolte
Base Roi Baudouin	150-200	0,45	1962	Février 1964
Pôle Sud	160-240	0,40	1950-1953	Décembre 1962

c) Volcanique, rocheuse, marine

Dans le tableau XIII.10 se trouvent indiqués les rapports entre les quantités de nickel (en poids) et celles de sodium, potassium, calcium, chlore et magnésium (en poids) dans :

1) Les échantillons de neige de la Base Roi Baudouin, compte tenu des résultats obtenus pour le nickel (Tableau XIII.9) et pour l'étude des variations géographiques locales et saisonnières de la salinité des précipitations (Tableau VI.17 et Tableau XIII.2 en assimilant les échantillons de la Base Roi Baudouin à ceux provenant de la région continentale "ice shelf").

2) Les échantillons du Pôle Sud (Tableau XIII.9 et Tableau XIII.5).

3) Les roches ignées que nous avons considérées comme représentatives de la contribution des affleurements rocheux situés dans les environs de la Base Roi Baudouin. Le lieu de récolte des échantillons du Pôle Sud est moins proche d'affleurements rocheux (composition des roches ignées : RANKHAMA et SAHAMA, 1950).

4) Les basaltes, qui sont les roches volcaniques les plus riches en nickel (TUREKIAN, 1956 et DALY, 1933).

5) L'océan, représentatif de la contribution marine (d'après une compilation de GOLDBERG et MICHAUX).

Nous y avons ajouté les rapports existant dans le matériel météoritique (MASON, 1962).

Il ressort du tableau XIII.10 que les rapports Na/Ni et K/Ni au sein des basaltes se rapprochent le plus de ceux existant dans les échantillons de neige. Ils sont environ deux fois plus élevés que ceux de la neige provenant de la Base Roi Baudouin et vingt fois plus élevés que ceux du Pôle.

En supposant qu'il n'y a pas eu de fractionnement chimique pendant le transport dans l'atmosphère, on peut conclure que la contribution terrestre s'élève au maximum à 50 % du nickel présent dans les échantillons de la Base et à 5 % de celui présent dans les échantillons du Pôle Sud. Une partie du nickel peut donc être considérée comme extra-terrestre (50 % pour la Base Roi Baudouin, 95 % pour le Pôle Sud).

Ces conclusions sont résumées dans le tableau XIII.11.

TABLEAU XIII.10

Rapports d'abondance (en poids) existant dans les échantillons de neige et dans certaines sources possibles de nickel

Source	Na/Ni	K/Ni	Ca/Ni	Mg/Ni	Cl/Ni
Neige Base Roi Baudouin	87	44	15,1	-	147
Neige Pôle Sud	2,0	5,4	5,4	4,0	$< 3,4$
Roches ignées	357	323	455	263	4
Basaltes	185	92,6	500	294	0,46
Chondrites (matériel météoritique)	0,41	0,06	0,82	8,4	-
Océan	2.10^7	$7,7.10^5$	$7,7.10^5$	$2,6.10^6$	$3,8.10^7$

TABLEAU XIII.11

Contribution terrestre maximum au nickel contenu dans les échantillons de neige du continent antarctique.
(d'après les rapports les moins favorables Na/Ni et K/Ni au sein des basaltes)

Origine des échantillons	Teneur en Ni 10^{-9} gr/gr	Contribution terrestre maximum 10^{-9} gr/gr	Contribution extra-terrestre minimum 10^{-9} gr/gr	Contribution extra-terrestre minimum % du Ni total
Base Roi Baudouin	4,3	2,15	2,15	50%
Pôle Sud	1,5	0,075	1,4	95%

XIII.4.4. Retombée annuelle de nickel extra-terrestre

Les concentrations en nickel des échantillons de neige de la Base Roi Baudouin et du Pôle Sud, le taux annuel d'accumulation de la neige à ces deux endroits, nous permettent de déterminer une retombée annuelle de nickel (en gr/cm^2 an).

Les considérations du paragraphe XIII.4.3. en donnent la composante purement extra-terrestre. Les résultats sont indiqués dans le tableau XIII.12.

XIII.4.5. Retombée annuelle de poussières extra-terrestres

Nous avons vu que les météorites sont les seuls objets célestes dont nous connaissons la composition chimique.

Nous pouvons émettre l'hypothèse que celle de la poussière extra-terrestre est similaire à la composition moyenne de l'ensemble de la matière météoritique. Ce sont les chondrites qui sont le plus à même de nous donner cette composition moyenne.

Le nickel y est présent avec une teneur voisine de 2%. Donc à partir du dépôt annuel de nickel extra-terrestre, nous pouvons déduire celui de la poussière de même origine (en microgramme/cm^2 an).

Il est très difficile d'extrapoler la retombée annuelle de poussières extra-terrestres à l'ensemble de la surface terrestre. En effet, si l'on peut considérer que la retombée des grosses particules insolubles est un phénomène homogène qui se passe tout autour du globe, ce critère n'est plus valable pour la fraction soluble du matériel extra-terrestre. Probablement répartie uniformément autour du globe, la fraction soluble est entraînée par les précipitations. Sa retombée dépend donc des taux d'accumulation de précipitations, différents pour chaque endroit du globe (on a déterminé un taux d'accumulation moyen qui s'élève à 100 cm d'eau par an). Il y a dès lors plusieurs façons de procéder :

a) Multiplier la retombée annuelle de poussières extra-terrestres déterminées au Pôle Sud (en microgramme/cm^2 et an) par la surface du globe. La valeur obtenue ($2{,}5 10^6$ tonnes/an) constitue très probablement une limite inférieure. En effet, cette façon de procéder implique une retombée homogène de poussières tout autour du globe et néglige les taux d'accumulation beau-

TABLEAU XIII.12

Retombée annuelle de nickel extra-terrestre

Origine des échantillons	Teneur en Ni 10^{-9} gr/gr	Taux d'accumulation des précipitations gr/cm2.an	Retombée annuelle de Ni 10^{-6} gr/cm2.an	Retombée annuelle minimum de Ni extra-terrestre 10^{-6} gr/cm2.an
Base Roi Baudouin	4,3	40	0,17	0,09
Pôle Sud	1,5	7	0,01	0,01

coup plus importants que celui déterminé au Pôle.

b) Multiplier le dépôt de poussière extra-terrestre déterminé au Pôle (exprimé en microgramme par cm d'eau) par l'accumulation moyenne (100 cm d'eau/an) et par la surface du globe. La valeur obtenue (36.10^6 tonnes/an) constitue une limite supérieure, car elle implique que toute la poussière extra-terrestre est entraînée par les précipitations, or nous savons qu'une partie est insoluble et ne dépend pas du taux d'accumulation.

c) Considérer séparément le comportement des fractions solubles (35 %) et insolubles (65 %). Procéder pour la fraction insoluble selon la méthode décrite au a) (dépôt homogène autour du globe) et pour la fraction soluble, selon la méthode décrite au b) (compte tenu de l'accumulation moyenne).

La valeur obtenue ($14.4\ 10^6$ tonnes/an) définit seulement un ordre de grandeur étant donné que la proportion de nickel soluble (35 %), déterminée sur une vingtaine d'échantillons, est sujette à caution vu la très mauvaise statistique.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau XIII.13.

XIII.4.6. Comparaison avec d'autres résultats

Le tableau XIII.14 permet d'établir une comparaison entre les résultats du présent travail et ceux obtenus par d'autres auteurs :

a) MRKOS (1962) a filtré 28 litres de neige fondue sans grande précaution semble-t-il. Il a effectué l'analyse spectrographique des poussières recueillies. Ses résultats devraient être considérés comme donnant une limite supérieure.

b) PETTERSSON et ROTSCHI (1952) ont mesuré le nickel total dans les sédiments de l'Océan Pacifique. Il semble que leur estimation de la vitesse de sédimentation soit trop faible d'environ un facteur 10. Néanmoins, comme ils ont considéré que tout le nickel contenu dans les sédiments était d'origine extra-terrestre, il est très difficile de déterminer dans quel rapport cette surestimation compense l'erreur commise sur la vitesse de sédimentation.

c) SCHMIDT (1963) : Collection de sphérules dans des échantillons de neige antarctique.

d) MAYNE (1956) : Hélium 3 de l'atmosphère.

TABLEAU XIII.13

Estimation du dépôt annuel de matières extra-terrestres en postulant que le nickel y est présent avec une abondance relative de 2%.

Origine des échantillons	Teneur en Ni extra-terrestre 10^{-9} gr/gr	Taux d'accumulation des précipitations gr/cm2.an	Quantité de Ni extra-terrestre déposée 10^{-6} gr/cm2.an	Quantité de matières extra-terrestres déposée 10^{-6} gr/cm2.an
Base Roi Baudouin	2,1	40	0,09	4,5
Pôle Sud	1,4	7	0,01	0,5

Sur l'ensemble du globe terrestre (en tonnes par an)

a) dépôt au Pôle Sud x surface terrestre = $2,5 \times 10^6$ T/an

b) teneur en Ni extra-terrestre dans les échantillons du Pôle Sud (par cm d'eau) x accumulation moyenne des précipitations x surface terrestre = 36×10^6 T/an

c) fraction insoluble du dépôt au Pôle Sud x surface terrestre + fraction soluble de la teneur en Ni des échantillons (par cm d'eau) x accumulation moyenne x surface terrestre = $14,4 \times 10^6$ T/an

d) Dépôt à la Base Roi Baudouin x surface terrestre = $22,5 \times 10^6$ T/an

TABLEAU XIII.14

Comparaison avec d'autres résultats

Auteurs	Méthodes d'estimation	Dépôt global annuel du matériel étudié (T/an)	Dépôt global annuel, estimé de poussières extra-terrestres (T/an)	Remarques
Présent travail	Ni dans neige antarctique	5×10^4 à 4×10^5 (Ni extra-terrestre)	$2,5 \times 10^6$ à 36×10^6	-
MRKOS (1962)	Ni dans neige antarctique (Vostok)	4×10^5 (Ni total)	20×10^6	Limite supérieure
PETTERSSON ET ROTSCHI (1952)	Ni dans sédiments (Océan Pacifique)	4×10^4 (Ni total)	2×10^6	Vitesse de sédimentation sous-estimée
SCHMIDT (1963)	Sphérules noires dans neige antarctique (Péninsule antarctique)	4×10^4 à 2×10^5 (sphérules > 10 microns)	$0,4 \times 10^6$ à $2,4 \times 10^6$	
MAYNE (1956)	Helium 3 de l'atmosphère	-	3×10^6	
Mc CRACKEN ALEXANDER DUBIN (1961)	Satellites artificiels	-	$3,6 \times 10^6$	$10^{-6} > m > 10^{-10}$ gr $40 > d > 4 \mu$

e) MECRACKEN-ALEXANDER-DUBIN (1961) : Résultats obtenus par satellites pour des particules comprises entre 10^{-6} gr et 10^{-10} gr (diamètre compris entre 4 et 40 microns).

XIII.4.7. Conclusions

a) Le tableau XIII.9 montre que la concentration en nickel est sujette à de fortes variations d'un échantillon à l'autre. Les écarts les plus importants doivent être dus à la présence de particules insolubles (BRB_4, BRB_{15} , PS_3 : fraction insoluble).

b) A l'encontre des teneurs en sodium, potassium, calcium et chlore, qui varient fortement (10 à 100 fois) lorsqu'on passe des échantillons de la Base à ceux du Pôle Sud, les teneurs moyennes en nickel restent du même ordre de grandeur. (Ce fait confirme qu'une partie du dépôt de nickel est indépendant du taux d'accumulation de la neige).

c) Environ 35 % du nickel se trouve présent sous la forme soluble dans les échantillons analysés (par soluble nous entendons le fait qu'il se trouve dans la fraction qui passe au travers de filtres millipores de 0,05 micron de porosité). Le nickel soluble est probablement présent sous une forme ionique ou moléculaire.

d) La solubilisation du nickel a dû se produire avant le dépôt de la neige sur le continent. En effet, au Pôle Sud, la température de la neige est constamment inférieure à 0°C ce qui rend impossible tout phénomène de solubilisation.

Il n'y a aucune raison de penser que ce soit différent pour les échantillons provenant de la Base Roi Baudouin.

Il faut donc admettre que le nickel se trouve déjà dans l'atmosphère sous forme soluble. Deux mécanismes peuvent produire ce nickel soluble :

1) la volatilisation partielle ou totale de météorites ou de particules plus petites (poussière) durant leur passage dans l'atmosphère.

2) le passage à l'état de sel soluble, sous l'action d'agents atmosphériques, de particules métalliques de petites dimensions.

Dans les deux cas, le nickel soluble se trouverait dans des aérosols stratosphériques dont le temps de résidence est de quelques mois, voire même quelques années. Il serait amené au sol, principalement par les précipitations, après son passage dans la troposphère.

e) Compte tenu des diverses sources possibles du nickel présent dans les précipitations, il semble qu'une grande partie de celui-ci soit d'origine extra-terrestre. En postulant qu'il représente 2 % de la matière météoritique, nous avons pu estimer le dépôt annuel de celles-ci sur l'ensemble de la surface terrestre. Suivant la méthode utilisée, nous trouvons $2,5\ 10^6$ tonnes par an et 36.10^6 tonnes par an. La valeur du dépôt annuel doit se situer entre ces deux limites, ($14,4.10^6$ tonnes par an si l'on tient compte du comportement différent des fractions solubles et insolubles, mais mauvaise statistique sur la détermination de la proportion de nickel soluble).

BIBLIOGRAPHIE

ALKEMADE, L.T.J., The influence of flame characteristics on the emission, Spectrochem. Acta, 11, 1, 1957.

ANDERSON, V.G., Some effects of atmospheric evaporation and transpiration of the composition of natural waters in Australia, J. Proc. Australian. Chem. Inst. 12, 41, 1945.

BAKER, L.A. et F.W.J. GARTON, A study of interferences in emission and absorption flame photometry, A.E.R.E.- R 3490, 1961.

BERRY, J.W., CHAPPEL, D.G. et R.B. BARNES, Improved method of flame photometry, Ind. and Eng. Chem. (Anal.Ed.), 18, 19, 1946.

BEST, G.T., The accretion of meteoric material by the earth, In H.K.Bijl,ed., Space Research p.1023 North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1960.

BIFFEN, F.M., Sodium and potassium determination in refractory materials, using flame photometer, Anal, Chem. 22, 1014, 1950.

BROWN, H., The density and mass distribution of meteoritic bodies in the neighborhood of the earth's orbit, In H.K.Bijl,ed., Space Research p.1063, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1960.

BRUUN, A.F., LANGER, E. et H. PAULLY, Magnetic particles found by rocking the deep sea bottom, Deep Sea Research, 2, 230, 1955.

CASTAING, R.,et K.FREDRIKSSON, Analyses of cosmic spherules with an x-ray microanalyzor, Geochim. et Cosmochim. Acta, 14, 114, 1958.

COLLINS, G.L. et H.POLKINHORNE, Anionic interference in the determination of Na and K by flame photometry, Analyst, 77, 430, 1952.

CONALLY, R.E., Instrumental methods of gamma-ray spectrometry, Anal.Chem. 28, 1847, 1956.

CONALLY, R.E. et M.B. LEBOEUF, Analyses of radionuclide mixtures using a gamma-beta scintillation spectrometer, Anal. Chem. 25, 1095, 1953.

COOK, G.B., Radioactivation analyses in a nuclear reactor, In Radioactivation Analyses, Proc. of the Radioactivation Analyses Symposium, Vienna 1959, p.15, Butterworths, London, 1960.

CROZAZ,G. PICCIOTTO, E. et W. DE BREUCK, Antarctic snow chronology with Pb-210, J. Geoph.Res. 69, 2.596, 1964.

DALY, R.A., Igneous rocks and the depths of the earth, Mc Graw-Hill, New-York, 1933.

DEAN, J.A., Flame photometric methods in metallurgical analyses (a review), Beckman (Reprint R-6165), 1959.

DE BREUCK, W., Glaciology in Eastern Queen Maud Land, Preliminary report 3d Belgian Antarctic Expedition 1962. Mededelingen van de Koninklijke Vlaamse Academie voor Wetenschappen, Letteren en schone kunsten van Belgie, Klassen der wetenschappent.J.G.XXIII,n°6,1961.

DEUTSCH, S. et L.CHAURIS, Mesure de l'âge absolu du granite du Huelgoat (Finistère), C.R.Acad.Sc.,250, 1298, 1960.

DIBBS, H.P., Sensitivities for activation analysis with thermal of fast neutrons, Department of mines and technical surveys, Ottawa, Mines Branch, Technical bulletin, T.B. 40, 1962.

DUBIN, M., I.G.Y. micrometeorite measurements, In H.K.Bijl, ed., Space Research, p.1042, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1960.

DUBIN, M., Remarks on the article by A.R.HIBBS on the distribution of micrometeorites near the earth, J. Geophys. Res. 66, 2592, 1961.

EMANUELSSON, A., ERIKSSON, E., et W.EGNER, Composition of atmospheric precipitation in Sweden, Tellus 6, 261, 1954.

ERIKSSON, E., Composition of atmospheric precipitation II, Sulfur, Chloride, iodine compounds. Bibliography. Tellus 4, 280, 1952.

ERIKSSON, E., The chemical composition of Hawaiian rainfall, Tellus 9, 509 1957.

ERIKSSON, E., The yearly circulation of chloride and sulfur in nature ; meteorological, geochemical and pedological implications, Part I., Tellus 11, 375, 1959.

ERIKSSON, E., The yearly circulation of chlorite and sulfur in nature ; meteorological, geochemical and pedological implications, Part II, Tellus 12, 63, 1960.

FIREMAN, E.L. et G.A. KISTNER, The nature of dust collected at high altitudes, Geochim. et Cosmochim. Acta, 24, 10, 1961.

GARDINER, K.W., Flame photometry, In W.G.Berl,ed., Physical methods in chemical analyses, Academic Press Inc., Publishers, New York, 3, 219, 1956.

GAYDON, E.G., The emission spectra of flames, Quart.Revs (London) 4, 1, 1950.

GEOGII, H.W. et E. WEBER, The chemical composition of individual rainfalls, Technical Note, Contract AF 61 (052) -249, p.1. Aif Force Cambridge Research Center, Bedford, Massachussetts, 1960.

GOLDSCHMIDT, V.M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente.XI. Die mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-arten , Norske Videnskaps-Akad.Skrijter, Math.Natury.Klasse,n°4, 148 pp.,1937.

GONFIANTINI,R., TOGLIATTI, V., TONGIORGI,E., DE BREUCK,W. et E.PICCIOTTO, Snow stratigraphy and oxygen isotope variations in the glaciological pit of King Baudouin Station, Queen Maud Land, Antarctica. J. Geophys. Res. 68, 3.791, 1963.

GORHAM, E., On the acidity and salinity of rain, Geochim. et Cosmochim. Acta 7, 231, 1955.

GORHAM, E., The chemical composition of rain from Rosscahill in County Galway, Irish Naturalists'J 12, 1, 1957.

GORHAM, E., The influence and importance of daily weather conditions in the supply of chloride, sulfate and other ions to fresh waters from atmospheric precipitations, Phil. Trans. Roy. Soc. London B241, 147, 1958.

GUINN, R. et L.D. WAGNER, Instrumental neutron activation analyses, Anal. Chem. 32, 317, 1960.

HIBBS, A.R., The distribution of micrometeorites near the earth, J. Geophys. Res. 66, 371, 1961.

HODGE, P.W. et F.W. WRIGHT, Studies of particles for extraterrestrial origin (a comparison of microscopic spherules of meteoritic and volcanic origin), J. Geophys. Res. 69, 2.249, 1964.

HODGE, P.W., WRIGHT, F.W. et C. LANGWAY, Studies of particles for extraterrestrial origin (analyses of dust particles from polar ice deposits), J. Geophys. Res. 69, 2.919, 1964.

HUTTON, J.T. et T.I. LESLIE, Accession of nonnitrogenous ions dissolved in rain water to soils in Victoria, Australian J. Age.Research 9, 492, 1958.

JUNGE,C.E. et P.E. GUSTAFSON, On the distribution of sea salt over the United States and its removal by precipitation, Tellus 9, 164, 1957.

JUNGE, C.E. et R.T. WERBY, The concentration of chloride, sodium, potassium, calcium and sulfate in rain water over the United States, J. Meteorol. 15, 417, 1958.

JUNGE, C.E., Air chemistry, Bull.Am.Meteorol.Soc. 40, 10, 1959.

JUNGE, C.E., OLDENBERG, O. et J.T. WASSON, On the origin of the sodium present in the upper atmosphere, J. Geophys. Res. 67, 1027, 1962.

JUNGE, C.E., Air chemistry and radioactivity, Academic Press - New-York and London, 1963.

KIENTZLER,C.F., ARONS, A.B., BLANCHARD, D.C. et WOODCOCK, A.H., Photographic investigation of the projection of droplets by bubbles bursting at a water surface, Tellus 6, 1, 1954.

KNELMAN, F., DOMBROWSKI, N. et D.M. NEWITT, Mechanism of the bursting of bubbles, Nature 173, 261, 1954.

KNIGHT,S.B., MATHIS,W.C. et J.R. GRAHAM, Mineral analysis with the flame photometer, Anal. Chem., 23, 1704, 1951.

LAEVASTU,T. et O.MELLIS, Extraterrestrial material in deep-sea deposits, Trans. Am. Geophys. Union, 36, 385, 1955.

LAGOW,H.E. et W.M. ALEXANDER, Recent direct measurements of cosmic dust in the vicinity of the earth using satellites, In H.K.Bijl, ed., Space Research p.1033. North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1960.

LEDDICOTTE,G.W., Experience in the U.S.A. on the use of radioactivation analyses. In Radioactivation analyses, Proc. of the Radioactivation Analyses Symposium, Vienna 1959, p.61, Butterworths, London, 1960.

LEEFLANG, K.W.H., De chemische samenstellung van den neerslag in Nederland, Chem. Weekblad 35, 658, 1938.

LEVIN, B.Y., KOZLOUSKAIA, S.V. et A.G. STARKOVA, The average chemical composition of meteorites, Meteoritika 14, 38, 1956.

Mc CRACKEN,C.W., ALEXANDER, W.M. et M.DUBIN, Direct measurement of interplanetary dust particles in the vicinity of the earth, Nature 192, 441, 1961.

MALINOWSKI, J., Quelques remarques sur les perturbations dans la photométrie de flamme, Rapport C.E.A. n°1699, 1960.

MAPPER, D., Radioactivation analyses, In Smales and Wagner ed., Methods in Geochemistry, p.297, Interse. Publ. Inc. N.Y. 1960.

MASON, B., Meteorites, John Wiley and Sons, Inc. New York and London, 274 pp, 1962.

MASON, B.J., The ocean as source of cloud-forming nuclei, Geofis.pura e appl. 36, 148, 1957.

MATVEEV, A.A., Composition chimique de la neige en Antarctique d'après les observations effectuées sur le profil Mirny-Vostok, Acad. Nauk. URSS. Institut Hydrochimique-Hydrochim. Mat. 34, 3, 1961.

MATVEEV, A.A., Le bilan chimique des sels de précipitations atmosphériques en Antarctique. The Antarctic. The Committee Reports 1961.Academy of Sciences of the U.S.S.R. Soviet Committee of Antarctic Research. Publishing House of the Academy of Sciences of the U.S.S.R. Moscow., p.18, 1962.

MAVRODINEANU, R. et H. BOITEUX, L'analyse spectrale quantitative par la flamme, Masson et Cie, éditeurs, 1954.

MAYNE, K.I., Terrestrial Helium, Geochim. et Cosmochim. Acta, 9 , 174, 1956.

MICHOT, J.(Jr.), Etude pétrologique des échantillons prélevés dans les monts Sör Rondane (Antarctique) Expédition Antarctique Belge 1957-1958.
1) Les roches à caractère intrusif
ann.Soc.Géol.de Belgique 85, n°1, 87, 1962
2) Le complexe métamorphique
Ann.Soc.Géol.de Belgique 85, n°5, 151, 1963.

MOORBATH, S., Radiochemical methods, In Smales and Wagner, ed., Methods in Geochemistry, p. 247, Intersc. Publ. Inc. N.Y., 1960.

MRKOS, A., Measurements of cosmic dust précipitations at the surface of the ice sheet of East Antarctica, Bull. Inf. Exp. Sov. Ant. 32, 38, 1962.

MURRAY, J., On the distribution of volcanic debris over the floor of the ocean, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 9, 274, 1876.

MURRAY, J. et A.F.RENAUD, On the microscopic characters of volcanic ashes and cosmic dust, and their distribution in deep sea deposits, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 12, 474, 1884.

NAZAROVA, T.N., Rocket and satellite studies of meteoric dust, Meteor Symposium, Smithsonian Contributions to Astrophysics, p.105, 1963.

NORDENSKIOLD, A.E., The cosmic dust which falls on the surface of the earth with the atmospheric precipitation, Ann. Physik, 151, 154, 1874.

OPIK, E.J., Astronomy and the bottom of the sea, Irish Astron.J. 1 , 145, 1951.

OPIK, E.J., Interplanetary dust and terrestrial accretion of meteoric matter, Irish Astron. J. 4, 84, 1956.

OWENS, J.S., Condensation of water from air upon hygroscopic crystals, Proc. Roy. Soc. London, A110, 738, 1926.

PAPEE, H.M. et A. MONTEFINALE, Change of the chlorine sodium ratio in the atmosphere with altitude and distance from the source of sodium chloride, and the distribution of atmospheric nitrate over the United States, Nature 187, 1103, 1960.

PETTERSSON, H. et H. ROTSCHI, The nickel content of deep sea deposits, Geochim. et Cosmochim. Acta, 2 , 81, 1952.

PICCIOTTO,E., MICHOT,J. et P.MICHOT, Reconnaissance géologique et pétrographique des Monts Sör Rondane (Terre de la Reine Maud), Bull.Soc.Belge de Géol., de Paléontol. et d'Hydrol., LXIX n°2 (1960).

PICCIOTTO,E. et W. DE BREUCK, Snow samples collection at the South Pole Station for geochemical and cosmic dust investigation, Field Report, December 1962. U.S.Antarctic Research Program, National Science Foundation Project n°AA-422. Université Libre de Bruxelles.Service de Géologie et Géochimie Nucléaires.Programme Antarctique. Décembre 1963.

PICCIOTTO,E et W. DE BREUCK, Expédition Antarctique Belgo-Néerlandaise 1963-1964. Campagne d'été. Rapport d'opération de la campagne d'été (Déc.1963-Févr.1964) Université Libre de Bruxelles, Service de Géologie et Géochimie Nucléaires.Programme Antarctique. Avril 1964.

PICCIOTTO,E. et S. WILGAIN, Fission products in Antarctic snow, a reference level for measuring accumulation, J. Geophys. Res. 68, 5.965, 1963.

PICCIOTTO,E., CROZAZ, G. et W. DE BREUCK, Rate of accumulation of snow at the South Pole as determined by radioactive measurements, Nature, 203, 393, 1964.

PLUMB, R.C. et J.E. LEWIS, How to minimize errors in neutron activation analyses, Nucleonics 13, 42, 1955.

RANKHAMA,K et Th. SAHAMA, Geochemistry, The University of Chicago Press, Chicago 37, 1950.

REINHARZ,M., DELWICHE, R. et J.KATZ, Spectrometre de masse du laboratoire de Géologie et Géochimie Nucléaires, Université Libre de Bruxelles, Service de Géologie et Géochimie Nucléaires, Presses Universitaires de Bruxelles, 1962.

ROBERTSON, H.P.,Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 97, 423, 1937.

ROBBINS, R.L., CADLE, R.D. et D.L. ECKHARDT, The conversion of sodium chloride to hydrogen chloride in the atmosphere, J. Meteorol., 16, 53, 1959.

ROSSBY, C.G. et M. EGNER, On the chemical climate and its variation with the atmospheric circulation pattern, Tellus 7, 118, 1955.

SALMON, L., Gamma ray spectroscopy applied to radioactivation analyses, part 1: Introduction and nuclear data, A.E.R.E. C/R 2377 (1), 1959.

SCHMIDT, R.A., A survey of data of microscopic extraterrestrial particles, The University of Wisconsin, Geophys. and Polar Res.Center.,Res. Report Series 63-2, Jan.1963.

SCHMIDT, R.A., Microscopic extraterrestrial particles from the Antarctic peninsula traverse, The University of Wisconsin, Geology and Polar Res. Center.,Res.Report Series 63-3, July 1963.

SMIT, J.A., ALKEMADE, L.T.J. et J.C.M. VERSCHURE, A contribution to the development of the flame photometric determination of Na and K in blood serum, Biochim. et Biophys. Acta 6, 508, 1951.

SNELL,F.D. et C.T. SNELL, Colorimetric methods of analyses (Including some turbidimetric and nephelometric methods), D. Van Nostrand Company.Inc. Vol.II, 1949.

SUGAWARA, K., OANA, S. et T. Koyama, Separation of the components of atmospheric salt and their distribution, Bull. Chem. Soc. Japan 22, 47, 1949.

TAYLOR, T.I. et W.W. HAVENS, Neutron spectroscopy for chemical analyses,
Part I : Nucleonics 7, 4, 1949
Part II : Nucleonics 8, 66, 1950
Part III : Nucleonics 8, 54, 1950

THIEL, E.C. et R.A. SCHMIDT, Spherules from the Antarctic ice cap, J. Geophys. Res. 66, 371, 1961.

TUREKIAN, K., The abundance of Cu, Ni and Cr in basaltic rocks, Trans. Amer. Geoph. Union 37, 361, 1956.

UREY, H.C., The abundances of the elements, Phys. Rev. 88, 248, 1952.

WASHBURN, H.W., Mass spectrometry, In W.G.Berl,ed., Physical methods in chemical analyses, Academic Press Inc. Publishers, New-York, 1, 587, 1950.

WATANUKI, K., Geochemical researches in the sixth Japanese Antarctic Research Expedition (1961-62), Antarctic Record 18, 45-49, 1963.

WATSON, F.G., Between the planets, Harvard Univ. Press, 1941.

WEBSTER, R.K., Mass spectrometric isotope dilution analyses, In Smales and Wagner,ed., Methods in Geochemistry, p.202, Intersc. Publ.Inc. N.Y. 1960.

WHIPPLE, F.L., A comet model III : the zodiacal light, Astroph. J. 121, 750, 1955.

WILSON, P.W., Surface of the ocean as a source of airborne nitrogenous material and other plant nutricuts, Nature 184, 99, 1959.

WOODCOCK, A.M., KIENTZLER, C.F., ARONS, A.B., et D.C. BLANCHARD, Giant condensation nuclei from bursting bubbles, Nature 172, 1144, 1953.

WRIGHT, F.W. et P.W. HODGE, Space density of dust in the stratosphere, Nature 195, 269, 1962.

WRIGHT, F.W., HODGE, P.W., et C.LANGWAY, Studies of particles for extraterrestrial origin (Analyses of 118 particles), J. Geophys. Res. 68, 5575, 1963.