

NOUVELLES DONNEES SUR LE CONTENU EN METAUX TRACES DES NEIGES DE L'ANTARCTIQUE, DU GROEN- LAND ET DE L'ILE DE DEVON

Par CLAUDE BOUTRON, Grenoble

Avec 5 figures et 18 tableaux

R É S U M É

Dans cet article, nous présentons de nouvelles données détaillées sur le contenu en métaux traces de plus de 200 échantillons de neiges polaires de surface prélevés à des profondeurs variées en de nombreux sites principalement en Antarctique et au Groenland.

Les échantillons ont été prélevés dans des tubes ultrapropres en plexiglass ou téflon à partir des parois de puits creusés manuellement selon des méthodes non contaminantes très strictes contrôllées par des blancs sévères. Na, Mg, K, Ca, Fe, Al, Mn, Pb, Cd, Cu, Zn et Ag ont ensuite été déterminés en laboratoire sans poussières par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme, après une préconcentration des échantillons (par évaporation calme dans des ballons en téflon) qui permet également de dissoudre les particules solides qui y sont présentes avec des acides nitriques et fluorhydriques concentrés. La précision globale sur les concentrations mesurées est de l'ordre de 10 % pour tous les métaux à l'exception de Pb (20 %) et de Cd (35 %), en utilisant un intervalle de confiance de 95 %. Les données obtenues sont comparées avec celles publiées jusqu'ici dans la littérature. Il apparaît qu'une partie des données publiées précédemment sont erronées et trop élevées, probablement par suite de problèmes de contamination aussi bien durant le prélèvement que pendant l'analyse.

NEW VALUES OF TRACE METAL CONTENT OF SNOW IN ANTARCTICA, GREENLAND,
AND DEVON ISLAND

A B S T R A C T

In this paper, we present new detailed data on the trace metal content of more than 200 shallow polar snow samples collected at various depths in numerous locations mainly in Antarctica and Greenland.

The samples were collected in ultraclean plexiglass or teflon tubes from the walls of hand dug pits, using stringent contamination free techniques controlled by severe blank tests. They were then analysed for Na, Mg, K, Ca, Fe, Al, Mn, Pb, Cd, Cu, Zn and Ag in clean room conditions by flameless atomic absorption, after a preconcentration step (by non boiling evaporation in teflon bulbs) which includes dissolving any solid particles by concentrated nitric and hydrofluoric acids. The overall precision on the measured concentrations is of the order of 10 % for all the metals except Pb (20 %) and Cd (35 %), using 95 % confidence limits.

The data obtained are compared with those published previously in the literature. Part of these previous data are shown to be erroneously too high, probably because of contamination problems both during field collection and analysis.

NEUE WERTE DES SPURENMETALLGELIALTS VON SCHNEE IN DER ANTARKTIS,
IN GRÖNLAND UND AUF DER DEVON INSEL

Z U S A M M E N F A S S U N G

Diese Arbeit enthält neue, detaillierte Angaben des Spurenmetallgehalts von über 200 Schneeproben aus verschiedenen Tiefen in der Nähe der Oberfläche von Grönland und der Antarktis.

Die Proben wurden auf ihren Gehalt an Na, Mg, K, Ca, Fe, Al, Mn, Pb, Cd, Cu, Zn und Ag mit flammenfreier Atomabsorption analysiert, nachdem alle festen Bestandteile mit Säure aufgelöst und die Proben unter dem Siedepunkt verdunstet waren. Die Genauigkeit der Konzentrationsmessungen ist etwa 10 %, außer für Pb (20 %) und Cd (35 %) im Konfidenzbereich 95 %.

Die Daten wurden mit früheren Veröffentlichungen verglichen, von denen einige, vermutlich wegen Verschmutzung bei der Probenentnahme, verfälschte, zu hohe Werte angeben.

INTRODUCTION

Un effort important a été consacré au cours des années récentes à l'étude du contenu en métaux traces des couches de neige et de glace successives déposées dans les grandes calottes glaciaires polaires de l'Antarctique (hémisphère sud) et du Groenland (hémisphère nord). L'un des objectifs poursuivis est de déterminer si les teneurs actuelles en métaux (notamment Pb, Cd, Cu, Hg, Zn, Ag . . .) de la basse atmosphère dans les régions éloignées de chacun des deux hémisphères sont ou non significativement influencées par la pollution globale, en comparant les concentrations de ces métaux mesurées dans les couches de neige les plus récentes avec celles mesurées dans les couches de neige ou de glace déposées il y a plusieurs siècles au début de l'ère industrielle (Boutron et Delmas 1980).

Il n'y a cependant actuellement que très peu de données fiables disponibles sur les teneurs en métaux des neiges polaires, l'extrême pureté de ces neiges rendant leur analyse particulièrement difficile et délicate. Les problèmes de contamination des échantillons sont critiques aussi bien au stade du prélèvement sur le terrain qu'à celui de l'analyse en laboratoire: ils ne peuvent être résolus que grâce au recours à l'utilisation systématique de "laboratoires sans poussières" ("salles blanches") de haute performance et à la mise au point de techniques de prélèvement non contaminantes originales. Les problèmes analytiques sont également particulièrement ardu, étant donné les concentrations très faibles à mesurer (de l'ordre de 10^{-9} g/g à 10^{-12} g/g dans les régions centrales de l'Antarctique pour les métaux les plus abondants): une préconcentration, très délicate, des échantillons est indispensable pour l'analyse de nombreux métaux malgré la très grande sensibilité de certaines techniques analytiques modernes (spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme et activation neutronique à très haut flux).

Dans cet article, issu de la première partie d'un travail de thèse récent (Boutron 1978) nous présentons les résultats détaillés de l'analyse de douze métaux (Na, Mg, K, Ca, Fe, Al, Mn, Pb, Cd, Cu, Zn et Ag) par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme après préconcentration en laboratoire sans poussière, dans plus de 200 échantillons de neige prélevés à différentes profondeurs en différents sites de l'Antarctique, du Groenland et de l'île de Devon (Nord-Est Canadien). Pour l'interprétation de ces résultats, le lecteur se reportera à d'autres articles déjà parus (Boutron et Lorius 1979a; Boutron 1979b, c, d, e; Boutron et Martin 1980).

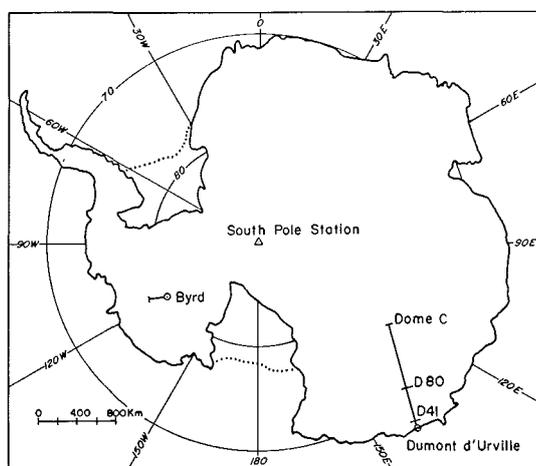
SITES ET TECHNIQUES DE PRELEVEMENT

1.1. SITES DE PRELEVEMENT

1.1.1. ANTARCTIQUE (FIGURE 1)

Au cours des campagnes d'été organisées en Antarctique de 1971 à 1976 principalement dans le cadre du "Programme International de Glaciologie Antarctique" (I. A. G. P.), plus de deux cents échantillons de neige de l'ordre de 800 g chacun, ont été prélevés en surface le long de deux axes géographiques étendus et en plusieurs sites dans des puits atteignant cinq mètres de profondeur. Nous ne donnerons dans cette première partie qu'une vue d'ensemble des prélèvements effectués; le lecteur se reportera aux tableaux 3 à 14 de la troisième partie pour une description plus complète.

Fig. 1: Antarctique: sites de prélèvement.



1.1.1.1. Axe Dumont d'Urville-Dôme C

Environ soixante échantillons de surface représentant au moins une année d'accumulation ont été prélevés en vingt sites le long d'un axe de 1070 km s'étendant de la station Dumont d'Urville (66° S, 139° E, au bord de la mer) jusqu'au Dôme C (75° S, 124° E, altitude 3240 m, à 1070 km de la mer) dans l'Antarctique de l'Est. Ces prélèvements ont été effectués au cours des campagnes d'été 1971—1972, 1972—1973 et 1974—1975.

1.1.1.2. Axe à partir de la station de New Byrd

Au cours de l'été austral 1973—1974, vingt échantillons de surface représentant au moins une année d'accumulation ont été prélevés dans l'Antarctique de l'Ouest par Ian Whillans et son groupe (Ohio State University) en six sites le long d'un axe de 160 km s'étendant de la station New Byrd (80° S, 119° W, altitude 1530 m, à 670 km de la mer) jusqu'au point 79° $\frac{1}{4}$ S, 112° $\frac{1}{2}$ W (altitude 1822 m).

1.1.1.3. Station du Pôle Sud

Au cours du mois de décembre 1974, un échantillonnage continu comprenant 13 échantillons de 40 cm de hauteur chacun a été réalisé entre la surface et 5,19 m de profondeur dans un puits creusé au Pôle Sud géographique (90° S, altitude 2880 m, distance à la mer 1274 km) dans le "secteur scientifique" à 5 km au Nord-Est de la station Amundsen-Scott. Les couches de neige échantillonnées représentent les années 1950 à 1974. Cet échantillonnage a été complété par le prélèvement de 16 échantillons successifs de 3 cm de hauteur entre la surface et 48 cm de profondeur dans un puits annexe creusé à proximité (étude détaillée de la couche de neige déposée pendant les années 1973 et 1974).

1.1.1.4. Dôme C

En janvier 1975, un double échantillonnage continu de 2 × 13 échantillons de 40 cm de hauteur chacun a été effectué entre la surface et 5,35 m de profondeur dans un puits creusé au Dôme C (74° E, 124° S, altitude 3240 m, distance à la mer 1070 km); il recouvre les couches de neige déposées de 1914 à 1974. 14 échantillons successifs

de 2,2 cm de hauteur ont d'autre part été prélevés entre la surface et 31 cm de profondeur dans un puits annexe creusé à quelques dizaines de mètres du puits principal.

1.1.1.5. Balise D 80 de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C

Un double échantillonnage continu de 2×11 échantillons de 40 cm de hauteur a été effectué entre la surface et 4,58 m de profondeur dans un puits creusé en décembre 1972 à la balise D 80 (70° S, 135° E, altitude 2430 m, distance à la mer 433 km) de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C. Les couches de neige échantillonnées représentent approximativement dix années (1962 à 1972). 19 échantillons de 8 cm de hauteur chacun ont d'autre part été prélevés entre la surface et 1,75 m de profondeur dans un autre puits situé à quelques dizaines de mètres du puits précédent.

1.1.1.6. Balise D 41 de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C

16 échantillons de 8 cm de hauteur chacun ont été prélevés entre la surface et 1,75 m de profondeur en décembre 1975 dans un puits creusé à la balise D 41 (67° S, 139° E, altitude 975 m, distance à la mer 43 km) de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C.

1.1.2. GROENLAND (FIGURE 2)

Au cours de la campagne d'été 1974 de l'"Expédition Glaciologique Internationale au Groenland" (E. G. I. G.), plus de 20 échantillons de neige de surface couvrant exactement une année d'accumulation ont été prélevés en 7 sites le long d'un axe Est-Ouest de 400 km allant de la balise "T1" ($69^\circ 44'$ N, $48^\circ 03'$ W, altitude 1680 m, à 120 km de la côte Ouest) jusqu'à la balise "T46" ($71^\circ 10'$ N, $36^\circ 20'$ W, altitude 3100 m, à 400 km de la côte Est).

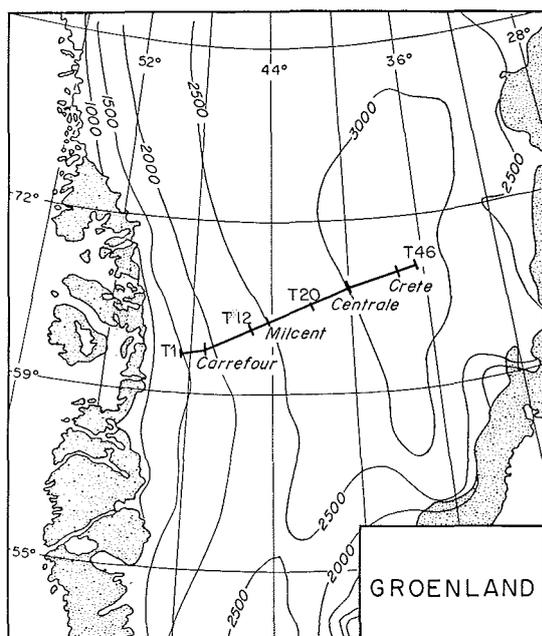
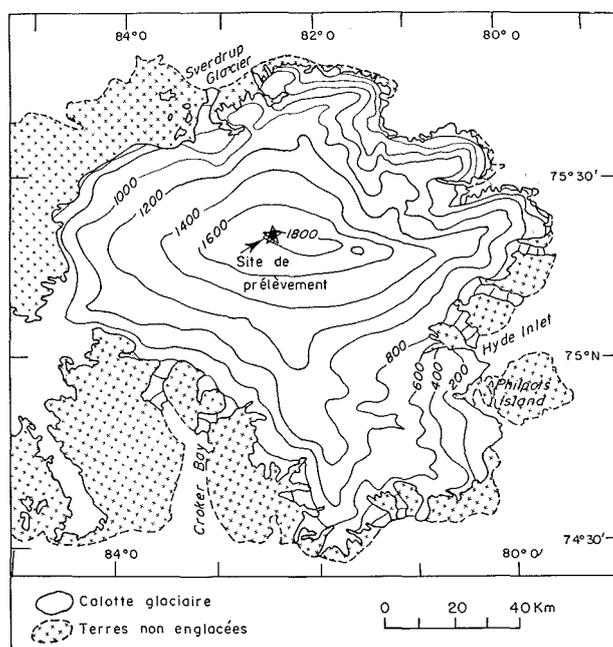


Fig. 2: Groenland: sites de prélèvement.

Fig. 3: Ile de Devon (nord-est canadien): sites de prélèvement.



1.1.3. ILE DE DEVON (FIGURE 3)

Au cours de l'été 1973, quelques échantillons de neige de surface couvrant environ 1 an d'accumulation ont été prélevés à l'île de Devon, par W. S. B. Paterson et son groupe, dans le cadre du Polar Continental Shelf Project, Department of Energy, Mines and Resources, Canada. Le site de prélèvement (75° 20' N, 82° 30' W, altitude 1830 m) est situé à proximité du point culminant de la calotte de glace qui recouvre 31 % (15.570 km²) de cette île faisant partie des îles de la reine Elisabeth au nord-est du Groenland.

1.2. TECHNIQUES DE PRELEVEMENT

Pendant de nombreuses années, les prélèvements de neige polaire de surface ou de faible profondeur (jusqu'à quelques dizaines de mètres) ont été effectués à l'aide de carottiers métalliques du type "SIPRE" actionnés soit manuellement soit mécaniquement. Aucune précaution n'était prise pour éviter une éventuelle contamination des échantillons. Les valeurs très élevées (voir par exemple Matveev 1970) des concentrations mesurées sur ces échantillons ayant été progressivement remises en cause et ayant été attribuées en particulier à une contamination pendant le prélèvement, des techniques de prélèvement "non contaminantes" furent alors proposées sous l'impulsion de C. Patterson (Murozumi et al 1969) et E. Picciotto (voir par exemple Vosters 1971).

Nous avons adopté et amélioré la technique développée par ces derniers auteurs: le prélèvement est effectué par enfoncement dans la neige de tubes en matières plastiques inertes (plexiglass en général) ayant subi un nettoyage très poussé dans des laboratoires sans poussières, par des opérateurs vêtus de vêtements spéciaux pour laboratoires sans poussières.

1.2.1. TUBES DE PRÉLÈVEMENT

La plupart de nos prélèvements ont été effectués à l'aide de tubes (diamètre 8×9 cm, longueur 40 cm), biseautés à l'une de leurs extrémités pour faciliter leur pénétration dans la neige, et munis de bouchons vissés. Les premiers tubes de ce type que nous avons fait fabriquer étaient en téflon PTFE (Gafflon [Plastic omnium] ou Soreflon [Ugine Kuhlman]). Cette matière a dû être abandonnée par la suite, à la fois à cause de son prix très élevé et à cause de sa fragilité (phénomènes d'ovalisation des tubes lors de leur enfoncement dans la neige), au profit du plexiglass. Ce dernier matériau joint à une grande solidité un contenu en impuretés très faible et une excellente inertie chimique.

Afin de permettre des échantillonnages très fins et réguliers, quelques tubes en plexiglass de section rectangulaire (dimensions intérieures: section 2×20 cm, hauteur 20 cm), munis de bouchons, ont aussi été fabriqués par déformation à chaud de tubes cylindriques.

1.2.2. NETTOYAGE DES TUBES DE PRÉLÈVEMENT

Il est réalisé dans notre laboratoire sans poussières à l'intérieur d'enceintes sans poussières à flux laminaire. Il comprend les étapes suivantes :

- 1) Lavage à l'éther (élimination des graisses d'usinage), à l'alcool, puis à l'eau du robinet,
- 2) Rinçage avec de l'eau ultrapure (produite par passage à travers cinq colonnes successives de résines échangeuses d'ions à lit mélangé, voir Boutron, 1978, et Boutron et Martin, 1979 f.), puis séjour d'1/2 journée dans un bac en polyéthylène rempli d'eau ultrapure.
- 3) Rinçage avec de l'eau ultrapure, puis séjour d'environ 2 heures dans un bac en polyéthylène rempli d'acide nitrique Merck "Suprapur" dilué environ 4 fois avec de l'eau ultrapure,
- 4) Rinçage avec de l'eau ultrapure, puis séjour d'1/2 journée dans un bac en polyéthylène rempli d'acide fluorhydrique Merck "Suprapur" dilué environ 4 fois,
- 5) Rinçage avec de l'eau ultrapure, puis séjour d'une journée dans un bac en polyéthylène rempli d'eau ultrapure,
- 6) Rinçage avec de l'eau ultrapure, puis séchage,
- 7) Emballage sous double gaine soudée en polyéthylène, puis stockage dans des containers isothermiques en PVC.

1.2.3. PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS SUR LE TERRAIN

On choisit un site de prélèvement situé, en remontant le vent dominant, à plusieurs centaines de mètres des sources de contamination possibles (camp, véhicules à chenilles, avions, etc. . .). Un puits, de 1 à 5 m de profondeur selon les cas, est creusé avec des pelles métalliques, en n'utilisant aucun moyen mécanique (scie à chaîne, etc.); les déblais sont placés sous le vent du puits.

Les opérateurs enfilent alors, par dessus leurs vêtements, des habits spéciaux en nylon (surveste, surpantalon et surbottes) qui ont été nettoyés par une firme spécialisée selon le schéma de nettoyage des vêtements pour pièces sans poussières (nettoyage dans une pièce sans poussières de classe 100 à l'aide de solvants organo-fluorés). Ils mettent également un masque de chirurgien, ainsi que des surgants en nylon enduits de PVC ayant subi le même nettoyage que les tubes de prélèvement. Une tranche de neige d'environ 20 cm d'épaisseur est ensuite enlevée (voir Figure 4, A) sur toute la hauteur du puits le long de la face située au vent, à l'aide de pelles en

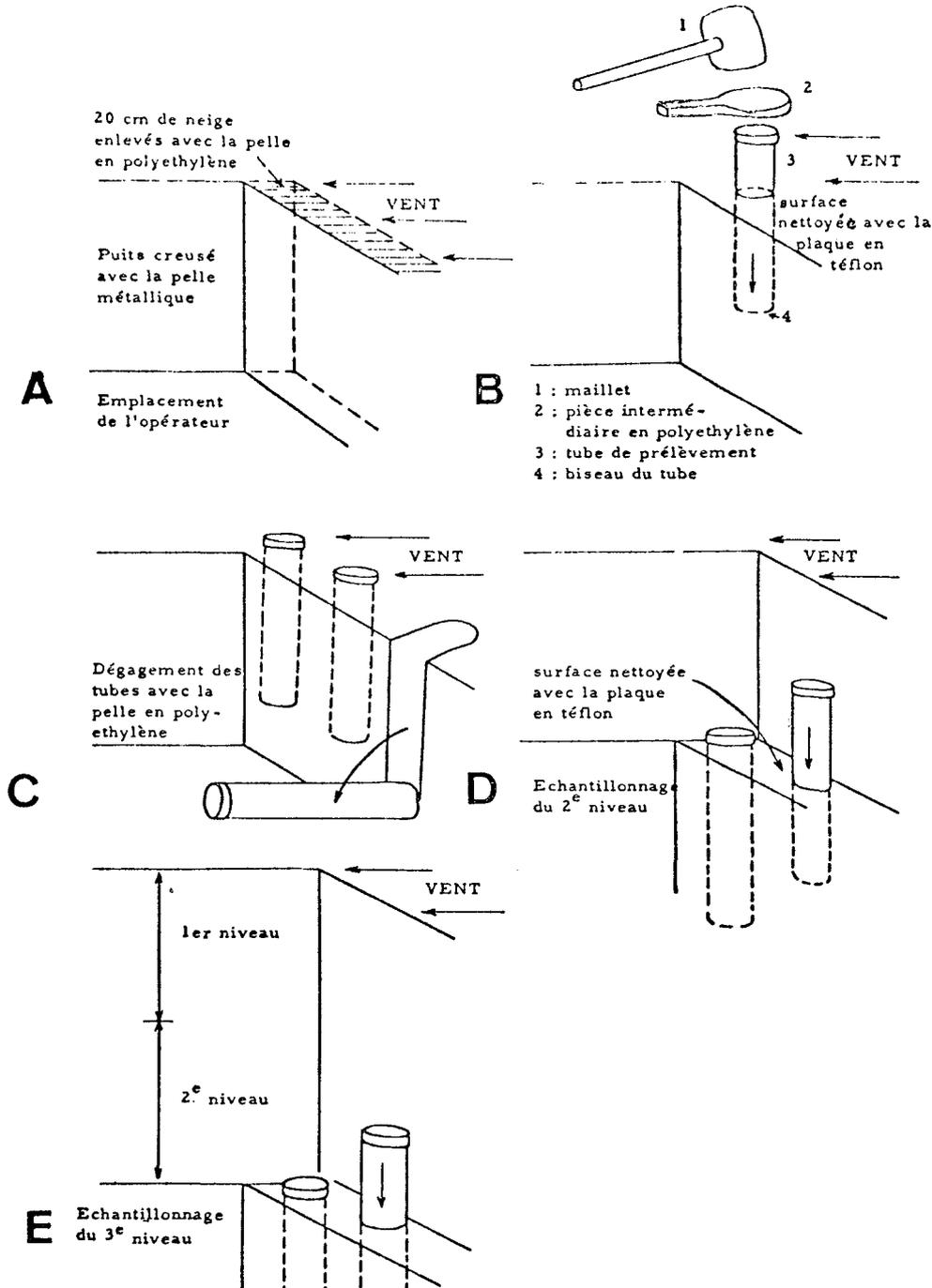


Fig. 4: Technique non contaminante de prélèvement d'échantillons de neige polaire de surface à l'aide de tubes en plexiglass ultranettoyés.

polyéthylène ayant subi le nettoyage décrit en 1.2.2., de façon à éliminer la neige éventuellement contaminée par les pelles métalliques.

Les tubes de prélèvement correspondant au premier niveau de prélèvement sont alors enfoncés verticalement vers le bas, après que le bouchon inférieur du tube ait été enlevé, parallèlement à la paroi du puits, à environ 20 cm en arrière de la face nettoyée précédemment à l'aide des pelles en polyéthylène, Figure 4, B. La surface horizontale à partir de laquelle les tubes sont enfoncés a été préalablement nettoyée en la raclant avec une plaque en téflon PTFE ayant subi le nettoyage décrit en 1.2.2. Les tubes sont enfoncés à l'aide d'un maillet en bois, une pièce spéciale en cipsarene (polyéthylène noir), semblable à une raquette, étant intercalée entre le maillet et le bouchon supérieur du tube. Ils sont ensuite dégagés avec une pelle en polyéthylène (Figure 4, C) et les bouchons inférieurs sont revissés. Les tubes sont alors remis dans une double gaine étanche en polyéthylène.

Les niveaux suivants sont ensuite échantillonnés comme le montre la Figure 4 D et E, la surface horizontale de départ étant à chaque fois nettoyée avec une plaque en téflon.

Les prélèvements ainsi réalisés permettent donc l'échantillonnage des couches de neige par niveaux successifs de 40 cm de hauteur, la hauteur des tubes étant de 40 cm. Un échantillonnage plus fin peut être réalisé en enfonçant ces mêmes tubes cylindriques horizontalement, ce qui permet d'obtenir des échantillons dont la hauteur est égale au diamètre des tubes soit 8 cm. Il faut cependant remarquer que ce processus privilégie les couches situées au niveau du milieu du tube. Un échantillonnage encore plus détaillé, et régulier, a pu être enfin réalisé dans certains sites en enfonçant horizontalement des tubes spéciaux de section rectangulaire 2×20 cm.

1.3. ESTIMATION DE LA CONTAMINATION APPOURTEE AUX ECHANTILLONS PAR LE PROCESSUS DE PRELEVEMENT

Chaque série de tubes ayant servi au prélèvement des échantillons de neige a été accompagnée de tubes "blancs" auxquels on a fait subir la même histoire (nettoyage, transfert sur le terrain, ouverture dans le puits de prélèvement, etc.) que les autres tubes, mais qui n'ont pas été remplis de neige.

Dans l'une des enceintes sans poussières, ils ont été ouverts à l'une de leurs extrémités, puis remplis de 1000 ml d'eau ultrapure, refermés, et agités pendant environ 1/2 heure de façon à entraîner les impuretés éventuellement présentes sur les parois. Les 1000 ml d'eau de rinçage ainsi obtenus sont alors préconcentrés (voir 2^e partie) jusqu'à 2,5 ml environ sans addition d'acide, puis analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme. Le tableau 1 compare, pour chacune des séries de prélèvements, la quantité d'impuretés ainsi mesurée dans cette eau de rinçage à la composition de l'eau mesurée avant le rinçage, ainsi qu'à la quantité d'impuretés présente dans un échantillon de neige antarctique typique.

Pour les tubes nettoyés après 1972, on ne constate pas de différence significative entre la composition de l'eau ultrapure mesurée avant le rinçage et celle mesurée après. Les valeurs obtenues restent de plus toujours très inférieures à la quantité d'impuretés présentes dans un échantillon de neige.

Pour les tubes nettoyés en 1970 et 1971 (utilisés pour certains prélèvements de surface le long de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C), on observe par contre des quantités assez élevées de Mn, Al, Cd et Zn dans l'eau de rinçage. Nous pensons cependant que ceci n'a pas conduit à une contamination des échantillons de neige correspondants. Il est en effet raisonnable de penser que les impuretés présentes sur les parois des tubes de prélèvement sont beaucoup plus efficacement enlevées par l'eau de rinçage

Tableau 1: Estimation de la contamination apportée par la technique de prélèvement: comparaison de la composition de l'eau ultrapure avant et après rinçage de tubes "blancs"

Série d'échantillons à laquelle appartient le tube "blanc"	Type de tube	Année de nettoyage	Na	Mg	K	Ca	Fe	Al	Mn	Pb	Cd	Cu	Zn	Ag
Masses dans l'eau ultrapure après rinçage du tube blanc (en 10 ⁻⁹ g)														
Axe Dumont d'Urville-Dôme C	Teflon	1970	301	28	32	35	86	101	12	2	83	2	54	0,1
	Plexiglass	1971	238	265	6,2	34	43	235	5	2	1	2	28	0,1
	Plexiglass	1972	97	48	1,7	10	10	22	2,2	2	0,5	2	3,5	0,1
Puits 5 m balise D 80	Plexiglass	1972	38	18	1,1	5	5	39	0,7	2	0,3	2	2,1	0,1
Axe Byrd	Plexiglass	1973	47	26	1,7	11	25	42	0,6	2,8	0,47	2	4,7	0,1
Puits 5 m Pôle Sud	Plexiglass	1974	45	44	2,7	45	18	53	1,0	3,0	1,3	2	10,5	0,1
Puits 5 m Dôme C	Plexiglass	1974	24	10	0,6	11	19	16	0,5	2	0,3	2	2,2	0,1
Masses en 10 ⁻⁹ g														
Eau ultrapure avant rinçages			24	32	0,8	14	14	21	0,5	1,8	0,35	2	2,4	0,1
Contenu en impuretés type d'un échantillon de neige prélevé dans un tube (Dôme C, couche de neige située entre 15 et 53 cm de profondeur, voir Tableau 4)			7900	1460	321	288	537	377	12	17	4,1	22	7,7	3,4

Contenu en métaux traces des neiges polaires

des tubes "blancs" que par un échantillon de neige à l'état solide, et que les valeurs du Tableau 1 ne représentent que des limites supérieures de la contamination apportée aux échantillons de neige par la technique de prélèvement.

PRECONCENTRATION ET ANALYSE DES ECHANTILLONS EN LABORATOIRE SANS POUSSIÈRES

2.1. LE LABORATOIRE SANS POUSSIÈRES

La nécessité de contrôler la contamination en particules de l'air des laboratoires destinés à l'analyse de très faibles traces s'est imposée depuis une dizaine d'années seulement, notamment dans le domaine de l'analyse des neiges polaires, sous l'impulsion de C. Patterson (Murozumi et al 1969, Patterson et al 1976a), et E. Picciotto (voir par exemple Vosters 1971). Dans ce dernier domaine, les valeurs extrêmement élevées trouvées dans des travaux plus anciens (voir par exemple Brocas et al 1967; Matveev 1970), ont été expliquées par des contaminations multiples notamment au stade de l'analyse qui était alors effectuée dans des laboratoires classiques.

On trouvera un panorama des diverses possibilités d'installation de laboratoires sans poussières dans Zief et al, 1976, Patterson et al, 1976a, et Murphy 1976. La solution que nous avons adoptée consiste en une installation à deux échelons: laboratoire sans poussières à flux non laminaire, et à l'intérieur de ce laboratoire, enceintes sans poussières à flux laminaire; l'ensemble est alimenté en courant électrique secouru.

2.1.1. LABORATOIRE SANS POUSSIÈRES À FLUX NON LAMINAIRE

Cette pièce de dimensions 5,22 m × 3,40 m est alimentée en air dépoussiéré à 0,5 μ par 5 ultrafiltres (610 × 610 × 292 mm) du type Sofiflra AA 506 (efficacité 99,99% au D. O. P.), placés au niveau du faux plafond, et alimentés en air préfiltré (prefiltres Sofiflra MN 705). Le débit maximum possible est de 6800 m³/heure. La surpression par rapport à l'extérieur est de l'ordre de 5 mm d'eau. Les murs sont revêtus de peinture Epoxy, le faux plafond et le sol étant en PVC; le mobilier est revêtu de résines synthétiques. L'accès à la pièce se fait par 2 sas successifs, en surpressions croissantes par rapport au reste du bâtiment. Le nettoyage du sol est réalisé à l'aide d'un aspirateur Sodera X 100; le rejet de l'air à la sortie de l'aspirateur s'effectue à travers un ultrafiltre. Le personnel est équipé de vêtements spéciaux pour pièces sans poussières réalisés en Nomex nettoyés à intervalles réguliers par une firme spécialisée.

2.1.2. ENCEINTES SANS POUSSIÈRES À FLUX LAMINAIRE

Fabriquées par Platec (modèle HPV 725 modifié), elles sont équipées chacune de deux ultrafiltres spéciaux à cloisonnement papier (de façon à éliminer la contamination [Al et Zn notamment] due au cloisonnement aluminium classique), munis de joints en silastène (élimination de la contamination par les particules des joints en mousse habituels). La ventilation est assurée dans chacune d'elles par trois turbines (deux pour l'alimentation et une [réalisée en PVC] pour l'extraction) à débit réglable. Un système d'électrovannes dans le faux plafond permet soit d'extraire en totalité l'air de chacune des enceintes sur le toit du laboratoire, soit de le recycler partiellement ou en totalité dans la pièce.

La zone de travail de chaque enceinte (200 × 60 cm; hauteur 75 cm) est constituée uniquement de matériaux inertes non émissifs de particules (Formica, plexiglass et polypropylène), à l'exclusion de toute partie métallique; elle est fermée sur l'avant par une baie plexiglass coulissante. Le nettoyage est effectué à l'aide d'alcool.

2.1.3. RÉPARTITION DE L'INSTALLATION ANALYTIQUE

Les enceintes ont été réservées aux parties les plus délicates de ce travail: nettoyage et séchage des tubes de prélèvement et des flacons, préconcentrations, fabrication des étalons. Le spectrophotomètre d'absorption atomique est placé par contre directement dans la pièce.

2.2. PRECONCENTRATION DES ÉCHANTILLONS ET SOLUBILISATION DES PARTICULES CONTENUES DANS LA NEIGE

2.2.1. NECESSITÉ D'UNE PRECONCENTRATION

Le tableau 2 compare les concentrations typiques à mesurer au centre de l'Antarctique (neige de surface) et les ordres de grandeur des concentrations minimales mesurables par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme déterminées avec notre appareillage.

Tableau 2: Comparaison des concentrations à mesurer au centre de l'Antarctique (échantillons de surface) et des concentrations minimum détectables par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme

Elément	Concentration dans la neige (1) (en 10^{-12} g/g)	Concentrations minimum mesurables par absorption atomique sans flamme (2) (en 10^{-12} g/g)	Rapport colonne 3 /colonne 2
Na	7600	100	0,01
Mg	1300	40	0,03
K	440	250	0,6
Ca	340	250	0,7
Mn	18	150	8
Fe	820	250	0,3
Al	860	1000	1
Pb	47	400 (3)	9
Cd	6	10 (3)	2
Cu	46	800	20
Zn	62	20 (3)	0,3
Ag	5,4	50	10

- (1) Échantillon prélevé entre 6 et 46 cm de profondeur à la station du Pôle Sud (voir Tableau 4).
 (2) Spectrophotomètre Perkin Elmer 303 avec four graphite HGA 70; échantillons de 50 μ l. Valeurs déterminées dans le cadre de ce travail.
 (3) avec lampes sans électrodes.

Pour obtenir une précision correcte, les concentrations à mesurer en absorption atomique doivent être égales à environ cinq fois au moins les concentrations minimales détectables. Il apparaît ainsi que seuls Na, Mg et à la rigueur Fe et Zn seraient mesurables directement sans préconcentration, malgré les sensibilités extrêmement élevées de la spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme. Une préconcentration d'un facteur au moins égal à 50 est donc indispensable, notamment pour permettre la détermination de Cu, Pb, Mn et Ag.

2.2.2. CHOIX DE LA TECHNIQUE DE PRECONCENTRATION

De nombreuses techniques de préconcentration ont été décrites (se reporter par exemple à la revue faite par Zief et al [1976]).

Nous avons choisi la préconcentration par évaporation calme dans des ballons en téflon pour deux raisons essentielles: 1. l'expérience acquise précédemment dans ce

domaine (Boutron et al 1972; Boutron 1972); 2. cette technique permet une solubilisation des particules solides (notamment silicates et alumino-silicates) présentes dans la neige, par adjonction à la fin de la préconcentration d'acides fluorhydrique et nitrique, et permet donc l'analyse de toutes les impuretés présentes dans la neige.

2.2.3. APPAREILLAGE DE PRÉCONCENTRATION

Nous avons élaboré deux dispositifs indépendants permettant la préconcentration simultanée de deux échantillons. Chacun de ces dispositifs comprend :

- un ballon en téflon PTFE (Soreffon, marque commerciale Ugine Kuhlman) fabriqué selon nos plans par Viennot (Issy les Moulineaux): diamètre intérieur 157 mm, diamètre extérieur 165 mm; col court de diamètre intérieur 92 mm, muni d'un filetage femelle (pas 2 mm) correspondant au filetage mâle des tubes de prélèvement,
- un dispositif de chauffage du ballon par circulation d'un fluide Lauda Ultratherm 330 SCB (Triaryldiméthane) dans une calotte semi-hémisphérique à double paroi en pyrex calorifugée extérieurement par un container en téflon rempli de laine de verre,
- un ultrathermostat Lauda (modèle NB-HT pour le premier dispositif et NBS-HT pour le deuxième) muni d'un thermomètre à contact, d'un relais électronique R 10 et d'un relais de sécurité R 30 (contrôlant tout dépassement de température et toute diminution du niveau du fluide). Cet ultrathermostat, situé en dehors de l'enceinte sans poussières, et relié à la calotte à double paroi en pyrex par des tuyaux en téflon annelés, assure le chauffage et la circulation du fluide.

Le petit matériel de laboratoire utilisé (micropipettes, béchers, pissettes, flacons, etc. . . .) est exclusivement en téflon, polyéthylène ou polypropylène, de façon à minimiser les problèmes de contamination ou de pertes par adsorption. Son nettoyage est similaire de celui effectué pour les tubes de prélèvement.

2.2.4. SCHEMA D'UNE PRÉCONCENTRATION (FIGURE 5)

Le tube placé sous double gaine polyéthylène soudée contenant l'échantillon de neige, est sorti de la chambre froide (-15°C), pesé, puis laissé environ 1 heure à température ambiante (ceci évitera toute condensation conduisant à un ruissellement d'eau sur l'extérieur du tube lorsqu'il sera sorti des gaines en polyéthylène). Le tube est alors sorti de sa double gaine, et transféré dans l'enceinte sans poussières; après dévissage du bouchon situé à l'opposé du biseau, il est vissé verticalement sur le col du ballon placé dans sa calotte chauffante. L'échantillon de neige glisse dans le ballon, et fond en environ $\frac{3}{4}$ d'heure. Le tube est dévissé, remis sous sa double gaine, puis pesé et la préconcentration commence, après prélèvement d'une aliquote de 30 ml destinée à d'autres analyses éventuelles, qui est immédiatement gelé dans un flacon en polyéthylène.

L'échantillon (masse m_1 comprise entre 600 et 1000 g) est évaporé jusqu'à une masse m_2 de l'ordre de 10 g (durée: de 9 à 12 heures selon m_1); la température de l'échantillon passe de 0°C à la fin de la fusion à 80°C environ 1 h 30 après, pour décroître ensuite régulièrement jusqu'à 60°C . Ceci correspond à une température du fluide de chauffage d'environ 180°C .

Le ballon est sorti de sa calotte chauffante et les m_2 g sont pipetés dans un flacon en polyéthylène pour pesée. Un aliquot m_3 g (en général 4 g) est prélevé et immédiatement gelé dans un flacon en polyéthylène; il est notamment destiné à l'analyse de Al et SO_4 . Il sera désigné comme le "concentrat B".

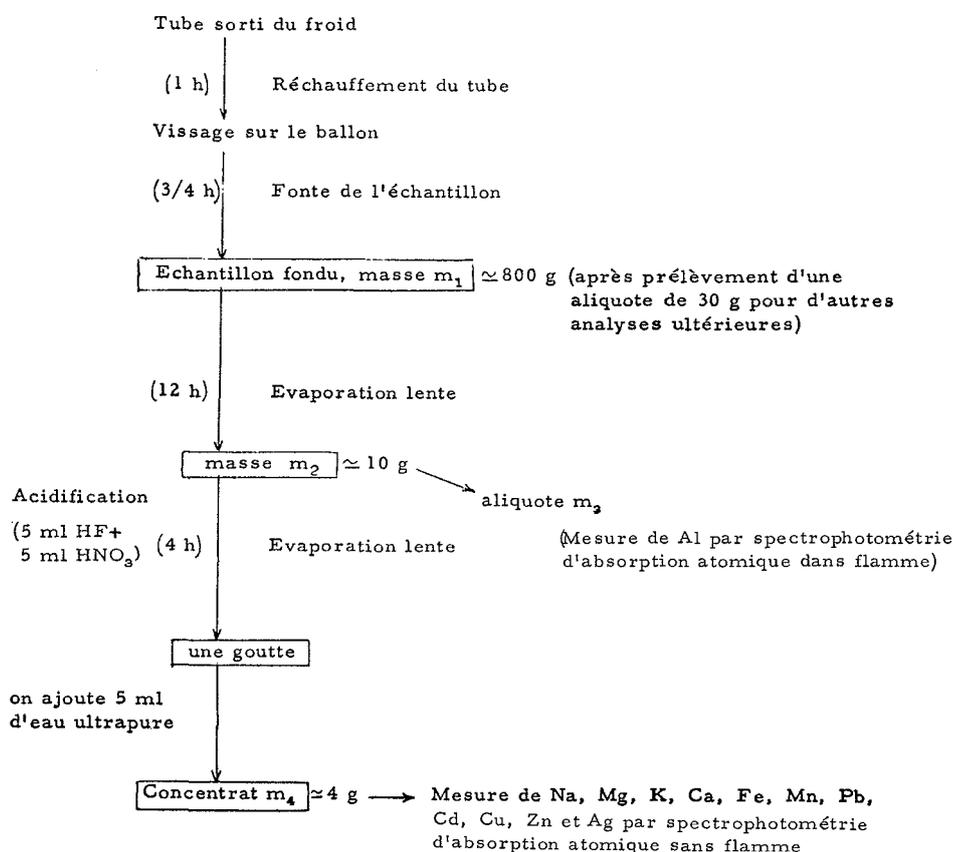


Fig. 5: Processus de préconcentration des échantillons de neige polaire par évaporation calme dans des ballons en téflon en laboratoire sans poussières.

Les $(m_2 - m_3 - \epsilon)$ g qui restent (ϵ désignant les pertes [gouttes] dans le flacon servant à la détermination de m_2) sont alors transférés à nouveau dans le ballon en téflon, et on ajoute 5 ml d'acide fluorhydrique Suprapur MERCK et 5 ml d'acide nitrique Suprapur MERCK. L'évaporation est poursuivie (durée: de l'ordre de 3 heures) à température réduite (environ 50°C , correspondant à 110°C pour le fluide de chauffage), jusqu'à obtention d'une goutte jaune d'environ 7 à 8 mm de diamètre (volume de l'ordre de 100 à 200 μl).

Le ballon est sorti de sa calotte, et on ajoute 5 ml d'eau ultrapure. Après avoir reposé environ quinze minutes, le concentrat ainsi obtenu (appelé "concentrat C"), masse m_4 de l'ordre de 4 g, est transféré dans un flacon de polyéthylène immédiatement gelé.

2.3. ANALYSE DES CONCENTRATS PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME

Na, Mg, K, Ca, Fe, Mn, Pb, Cd, Cu, Zn et Ag sont alors mesurés, dans le laboratoire sans poussières, par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (spectro-

photomètre Perkin Elmer 303 équipé d'un four graphite Perkin Elmer HGA 70 avec dispositif d'interruption du flux d'argon sur le concentrat "C" (préconcentré avec solubilisation par HF et HNO₃); Al est par contre mesuré sur le concentrat "B" (préconcentration sans adjonction d'acide).

2.4. ETALONNAGE DU PROCESSUS DE PRECONCENTRATION

Pour un élément donné, soient :

- C_{initiale} : concentration dans l'échantillon initial de masse m₁
 C_{intermédiaire} : concentration dans l'aliquot "B" de masse m₃ (avant acidification)
 C_{finale} : concentration dans l'aliquot "C" de masse m₄ (après acidification)
 K₁ : concentration dans l'acide fluorhydrique (densité 1,13: donc 5 ml pèsent 5,65 g)
 K₂ : concentration dans l'acide nitrique (densité 1,40: donc 5 ml pèsent 7 g)

On obtient, d'après le schéma de la préconcentration et en supposant qu'il n'y ait aucun phénomène de pertes ou de contamination, les relations théoriques suivantes :

$$C_{\text{initiale}} = \frac{m_4 m_2}{m_1 (m_2 - m_3 - \varepsilon)} C_{\text{finale}} - \frac{5,65 K_1 + 7 K_2}{\frac{m_1}{m_2} (m_2 - m_3 - \varepsilon)}$$

$$C_{\text{initiale}} = \frac{m_2}{m_1} C_{\text{intermédiaire}}$$

qui permettent de calculer les concentrations dans l'échantillon initial à partir respectivement des concentrations C_{intermédiaire} (pour Al) et C_{finale} (pour les autres éléments) mesurées par spectrophotométrie d'absorption atomique. En fait, et surtout à ces concentrations extrêmement basses, des phénomènes très complexes de pertes (notamment par adsorption sur les parois du ballon en téflon) ou de contamination peuvent se produire durant l'évaporation. Il est donc indispensable de procéder à un étalonnage de l'ensemble du processus de préconcentration pour pouvoir estimer quantitativement ces phénomènes. Cet étalonnage permettra aussi de déterminer les concentrations K₁ et K₂, difficilement accessibles à une mesure directe, de chacun des éléments dans les acides utilisés.

Il a été réalisé à l'aide de quatre vingt échantillons artificiels de 1000 ml, fabriqués par dilution de solutions étalons de chaque métal avec de l'eau ultrapure, et comprenant simultanément, dans des rapports de concentration proches de ceux rencontrés en moyenne en Antarctique, les douze métaux étudiés. Le lecteur se reportera à un article déjà paru (Boutron and Martin 1979f.) pour une description complète de cet étalonnage, du calcul statistique de l'équation des courbes d'étalonnage obtenues pour chaque métal par la technique des variances variables, et de l'estimation statistique des incertitudes sur les concentrations ainsi mesurées dans les échantillons de neiges polaires par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme après préconcentration.

2.5. PRECISIONS

Dans les cas les plus défavorables (échantillons prélevés au centre de l'Antarctique, ou les concentrations des métaux sont particulièrement faibles), la précision relative sur les concentrations mesurées est, en utilisant des limites de confiance de 95 %.

de l'ordre de 10 % pour tous les métaux sauf Pb (20 %) et Cd (35 %). Pour ce dernier métal, la médiocre précision obtenue provient essentiellement de la mauvaise précision de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme, et non pas du processus de préconcentration.

Dans de nombreux cas (sites où les concentrations à mesurer ne sont pas aussi faibles qu'au centre de l'Antarctique: zones côtières de l'Antarctique, Groenland, île de Devon), les précisions relatives obtenues sont cependant bien meilleures.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les tableaux 3 à 14 reprennent l'ensemble des résultats obtenus, ainsi que les paramètres géographiques des sites de prélèvement (distance de la mer, altitude) et les accumulations moyennes à chacun de ces sites, et les âges estimés des échantillons considérés.

3.1. REPRESENTATIVITE DES ECHANTILLONS PRELEVES EN SURFACE LE LONG DES AXES GEOGRAPHIQUES ETENDUS ET A L'ILE DE DEVON

A la plupart des sites de prélèvement de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C, ainsi qu'au Groenland et à l'île de Devon, nous ne disposons que de quelques échantillons prélevés entre la surface et 40 cm de profondeur (tubes de prélèvement de 40 cm de hauteur [voir 1.2.1] enfoncés verticalement à partir de la surface), et dans certains cas entre 40 et 80 cm de profondeur (tubes enfoncés verticalement à partir du niveau 40 cm). L'intervalle de temps intégré par chaque échantillon dépend donc de l'accumulation annuelle de neige au site de prélèvement.

3.1.1. AXE DUMONT D'URVILLE-DOME C

On trouvera dans le tableau 3 les valeurs de l'accumulation moyenne annuelle à chaque site de prélèvement. Elles ont été obtenues (voir par exemple Lambert et al 1977) par différentes méthodes passées en revue dans Lorius, 1977:

- Balises D 33, D 41, D 42, D 45, D 50, D 66, D 72, D 80, D 100, D 120 et Dôme C: détermination de l'accumulation moyenne annuelle depuis Janvier 1955 par mesure de la radioactivité β globale des couches de neige successives.
- Balise D 10: détermination de l'accumulation moyenne annuelle depuis Janvier 1965 par la même méthode.
- Balises D 23, D 40, D 46, D 54, pour lesquelles on ne dispose pas de mesure de la radioactivité β de la neige: détermination de l'accumulation moyenne annuelle de 1971 à 1976 par lectures de l'émergence des balises.
- Balise D 89 et D 110. On ne dispose en ces sites d'aucune détermination de l'accumulation. Les valeurs adoptées dans le tableau 3 ont donc été obtenues par interpolation linéaire des accumulations mesurées aux balises les plus proches.

Il faut cependant rappeler que l'accumulation annuelle peut varier de manière très importante d'une année à l'autre; de plus les couches de neige annuelles déposées subissent, dans certains sites, des remaniements très importants par suite du vent (formation de sastruggis), ce qui rend difficile une datation précise des couches. On ne peut donc obtenir, à partir des valeurs de l'accumulation moyenne annuelle, qu'un ordre de grandeur de la représentativité temporelle des échantillons: dans les zones de fortes accumulations, l'ensemble des échantillons analysés en chaque site représente environ au moins une année d'accumulation; dans les zones éloignées de la mer où l'accumulation est beaucoup plus faible, le seul niveau d'échantillonnage réalisé peut représenter par contre plusieurs années.

Tableau 3: Axe Dumont d'Urville-Dôme C, échantillons de surface: concentrations mesurées

Balise	Distance de la côte (km)	Altitude (m)	Accumulation (g H ₂ O cm ⁻² an ⁻¹)	Niveau de prélèvement (1)	Date de prélèvement	Masse de l'échantillon (g)	Concentrations mesurées														
							Na	Mg	K (10 ⁻⁹ g/g)	Ca	Fe	Al	Mn	Pb	Cd (10 ⁻¹² g/g)	Cu	Zn	Ag			
D 10	5	273	15,3	1	19/02/73	871	449	35,6	14,9	11,1	4,70	4,78	64	471	23	355	588	26			
				1		1082	393	30,6	13,4	8,6	3,58	78									
				1		1025	463	38,3	13,2	12,4	0,53	0,58	14	88	8,4	62	96	6,1			
				1		862	479	40,1	13,6	11,2	2,20	5,61	31	184	7,8	169	187	14			
D 23	16	582	44,9	1	9/11/72	794	82	8,03	3,06	3,95	0,61	0,28	19	71	4,8	140	26	8,3			
				1		756	87	7,17	3,94	4,31	1,01	0,89	24								
				2		932	237	23,0	8,24	7,84	0,49	0,29	21	112	20	199	62	3,5			
				2		943	267	25,7	9,13	9,19	2,01	2,61	89								
D 33	26	727	14,2	1	10/02/73	599	316	26,9	11,0	10,3	0,83	0,26	19	58	16	51	≤ 1	19			
				1		616	286	31,3	10,6	11,4	1,45	23									
				2		984	140	18,8	4,93	6,77	0,41	0,47	12	41	11	45	41	≤ 1			
				2		912	124	21,6	4,71	6,37	1,53	1,32	38								
D 40	33	848	46,5	1	9/02/72	877	138	14,5	5,06	5,09	3,47	0,65	30	56	36	58	11	19			
				2		913	17,8	2,94	0,75	1,59	2,31	0,33	26	38	22	37	44	≤ 1			
D 42	53	1095	29,7	1	13/11/72	709	67,1	9,00	2,46	3,67	1,96	0,26	28	81	39	71	98	3,1			
				1		618	84,7	10,9	4,08	3,64	2,35	46									
				2		894	93,4	13,2	3,40	4,07	0,69	0,25	20	76	28	603	285	≤ 1			
				2		564	71,9	8,31	5,50	5,47	3,81	0,61	63								
D 45	83	1408	43,7	1	27/01/73	899	45,1	6,44	1,94	1,98	2,34	1,21	52	47	4,6	67	229	≤ 1			
				2		852	20,1	9,63	7,66	18,3	4,09	0,81	145	33	12	70	540	≤ 1			
D 46	93	1452	54,7	1	14/11/72	757	32,8	3,67	3,88	2,26	2,29	0,75	109								
				2		732	20,2	2,91	7,97	1,81	1,91	0,49	73								

D 50	133	1728	22,0	1	15/11/71	707	154	15,2	6,84	5,32	4,87	2,84	82	135	16	180	560	14	
				2		717	19,2	2,71	1,67	2,19	5,77	0,57	90	90	38	47	344	6	
D 53	163	1906	35,4	1	23/01/73	940	27,9	3,61	1,32	1,28	0,91	1,20	24	47	4,7	39	107	≤ 1	
				2		971	23,4	5,41	2,31	1,44	2,74	3,75	47	160	5,8	138	349	8	
D 54	173	1935	26,2	1	28/11/71	894	20,1	3,18	1,26	1,37	1,82	0,35	23	74	64	84	79	≤ 1	
				2		787	3,5	1,38	0,22	0,57	1,22	0,30	21	45	15	34	8	≤ 1	
D 59	223	2221	31,1	1	20/11/72	827	9,5	1,55	0,65	0,93	1,07	0,33	24	87	2,0	48	113	4	
				1		694	9,4	1,52	0,87	1,20	3,81	0,69	20						
				2		770	14,6	2,10	0,99	1,40	1,80	0,35	31	72	90	211	102	≤ 1	
				2		777	14,0	1,77	1,45	1,14	1,16	0,52	30						
D 66	293	2320	21,0	1	30/01/72	845	9,7	3,13	0,81	0,67	1,56	0,99	32	49	7,0	77	253	12	
				1		813	10,8	1,82	0,68	0,67	0,48	0,87	19	32	1,0	18	44	≤ 1	
D 72	353	2360	23,2	1	25/12/71	802	7,2	2,15	0,44	0,49	0,29	0,57	66	38	2,8	29	78	2	
				2		741	4,9	1,20	0,44	0,81	3,41	0,56	17	97	44	13	339	12	
				1	1/12/72	777	8,7	1,41	0,43	0,30	0,31	0,66	14	24	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	
				1		724	8,4	1,73	1,07	0,89	1,05	1,05	24						
				2		893	7,3	1,04	0,34	0,43	0,40	0,41	9	14	≤ 1	4	≤ 1	≤ 1	
2	858	7,1	1,42	0,75	0,56	0,49	0,85	11											
D 80	433	2430	22,3	1	26/12/71	828	8,5	1,40	0,39	0,43	0,83	0,82	22	65	9,6	50	124	13	
				1		844	11,8	2,65	0,55	0,58	2,80	0,90	70	82	15	166	521	19	
				1	10/12/72	889	8,9	1,35	0,35	0,62	0,84	0,60	26	55	11	25	88	17	
				1		901	18,5	1,33	1,96	1,28	0,56	2,69	7						
				1		903	9,9	1,20	0,50		0,55	1,22	15						
D 89	523	2631	17,4	1	30/12/71	778	7,3	2,70	0,76	0,53	0,91	0,99	19	59	5,8	44	55	2	
				2		714	3,9	1,96	0,34	0,41	1,00	0,61	32	41	9,0	28	230	6	
D 100	633	2810	12,6	1	02/01/72	762	5,3	1,19	0,41	0,52	3,50	0,44	51	76	71	31	199	6	
				1		753	3,4	2,79	0,66	0,32	1,04	1,81	61						
				1		726	4,4	3,41	0,32	0,50	0,97	2,01	18						
D 110	733	2960	10,4	1	09/01/72	786	15,5	4,17	1,21	0,85	2,79	2,35	54	53	6,9	58	284	14	
				1		786	12,2	2,59	0,73	0,67	1,13	1,31	22	28	6,8	39	89	6	
				1		770	15,6	3,24	0,58	0,57	2,94	3,17	39						
D 120	833	3010	8,2	1	11/01/72	715	12,8	1,85	0,89	0,67	6,16	0,48	86	41	38	32	57	9	
				1		748	11,3	4,96	0,77	0,33	1,89	2,28	37						

(1) 1 = 0-40 cm; 2 = 40-80 cm.

Tableau 4: Dôme C et station du Pôle Sud, échantillons de surface: concentrations mesurées

Lieu de prélèvement	Niveau de prélèvement (cm)	Date de prélèvement	Masse de l'échantillon (g)	Concentrations mesurées											
				Na	Mg	K	Ca	Fe	Al	Mn	Pb	Cd	Cu	Zn	Ag
				(10^{-9} g/g)						(10^{-12} g/g)					
Dôme C	13-53	03/01/75	639	12,4	2,28	0,48	0,45	0,84	0,59	18	27	6,4	34	12	5,3
	13-53	03/01/75	625	11,4	1,80	0,43	0,53	0,78	0,57	20	30	7,3	35	34	4,4
	13-53	03/01/75	640	11,7	1,87	0,87	0,23	0,76	1,06	35	42	6,0	36	46	8,2
	13-53	03/01/75	669	12,5	1,95	1,12	0,98	0,64	1,08	27	—	—	—	—	—
	13-53	03/01/75	668	12,3	1,87	1,41	1,11	0,55	1,63	29	—	—	—	—	—
Pôle Sud	6-46	18/12/74	658	7,59	1,30	0,44	0,34	0,82	0,86	18	47	5,8	46	62	5,4
	6-46	18/12/74	664	7,88	1,47	0,41	0,37	0,84	0,85	18	32	1,8	48	73	5,5
	0-40	18/12/74	656	8,63	3,45	0,46	0,54	0,79	0,75	19	68	2,1	51	45	8,7
	6-46	18/12/74	692	7,80	1,20	0,32	0,63	0,70	1,22	12	—	—	—	—	—
	6-46	18/12/74	611	7,61	1,21	0,31	0,71	0,66	1,34	12	—	—	—	—	—

Tableau 5: Axe de raid partant de la station New Byrd, échantillons de surface: concentrations mesurées. Les prélèvements ont été effectués de Décembre 1973 à Février 1974

Distance de New Byrd (km)	Accumulation ($\text{g/cm}^2/\text{an}$) (1)	Profondeur de prélèvement (cm)	Masse de l'échantillon (g)	Concentrations mesurées											
				Na	Mg	K	Ca	Fe	Al	Mn	Pb	Cd	Cu	Zn	Ag
				(10^{-9} g/g)						(10^{-12} g/g)					
22	14	0-40	815	21,7	4,15	1,48	1,43	0,81	0,27	18	11	3,4	26	137	11,7
		0-40	729	20,5	4,28	1,59	1,42	0,73	0,29	17	18	2,8	82	154	11,5
50	16	0-40	778	14,8	3,61	1,03	1,26	0,64	0,53	20	32	3,3	52	30	9,8
		0-40	781	14,0	3,71	1,01	1,07	0,61	0,59	22	43	1,1	53	35	5,1
56	18	0-40	784	35,1	7,01	2,35	2,19	0,44	0,46	13	27	0,7	52	23	5,1
		0-40	738	51,6	10,0	3,49	2,98	0,66	0,45	14	30	3,4	87	95	8,8
83	15,5	0-40	753	20,6	4,43	1,25	1,33	0,75	0,58	16	31	2,8	84	75	11,1
		0-40	804	25,2	5,00	1,52	1,27	0,89	0,60	16	51	2,8	172	73	11,5
83	15,5	0-8	739	0,9	0,90	0,11	0,28	0,61	0,50	18	78	2,7	158	100	16,4
		8-16	668	21,2	4,83	1,55	1,54	1,15	0,96	28	87	2,8	172	109	14,0
		16-24	797	14,1	2,44	3,35	3,64	0,68	0,67	19	89	4,8	223	1830	13,6
		24-32	782	8,6	2,40	0,55	0,68	0,54	0,37	19	63	9,5	117	293	9,9
		32-40	771	4,4	1,41	0,46	0,53	1,21	0,49	19	87	5,8	313	165	18,5
		40-48	590	2,1	1,80	0,14	0,32	1,41	0,53	19	85	21	144	139	18,8
121	17	48-56	714	11,9	3,51	1,28	1,29	0,97	1,09	28	66	2,1	102	123	14,8
		0-40	786	25,0	4,98	1,41	1,60	0,62	0,53	16	54	2,1	84	144	9,5
160	25	0-40	754	20,7	4,47	1,15	1,53	0,50	0,47	16	43	2,2	78	27	12,0
		0-40	793	25,6	6,01	1,56	1,84	1,58	0,48	26	250	3,6	196	237	15,4
0-40		803	26,5	5,43	1,53	1,66	0,46	0,40	15	64	1,2	68	91	9,7	
40-80		732	11,0	3,04	0,93	0,92	1,18	0,53	21	61	11	109	211	18,4	
		40-80	772	10,6	2,91	1,05	0,87	1,27	0,48	18	70	29	89	192	16,6

(1) Ian Whillans, communication personnelle, voir paragraphe 3.1.2.

3.1.2. AXE À PARTIR DE LA STATION DE NEW BYRD

Les seules valeurs d'accumulation dont nous disposons (Whillans 1975) ont été obtenues par la mesure de la variation d'émergence de balises sur quelques années: l'accumulation moyenne annuelle est comprise entre 15 et 25 g H₂O cm⁻² an⁻¹. Ceci correspond à une couche de neige annuelle de 40 à 70 cm environ qui a été échantillonnée à l'aide d'un ou de plusieurs tubes, Tableau 5.

3.1.3. GROENLAND, AXE TI-T 46

La très grande régularité des couches de neige déposées ainsi que la facilité d'interprétation de l'étude stratigraphique effectuée dans les puits de prélèvement ont permis en chaque site l'identification précise des couches annuelles de neige avant la réalisation des prélèvements (Pourchet, communication personnelle). Ceux-ci ont alors été réalisés à l'aide d'un ou de plusieurs tubes plus ou moins remplis de façon à recouvrir exactement la couche annuelle déposée entre l'été 1973 et l'été 1974.

L'accumulation moyenne annuelle entre l'été 1959 et l'été 1974 a de plus été déterminée à l'aide des balises implantées en 1959 en chacun des sites de prélèvement, Tableau 13 (Pourchet, communication personnelle).

3.1.4. ILE DE DEVON

L'accumulation moyenne annuelle de 1965 à 1973 déterminée par mesure de la radioactivité β de la neige est de 22 g H₂O cm⁻² an⁻¹ (Koerner et al 1976). Chacun des deux niveaux étudiés dans ce travail (0—40 cm et 40—80 cm) représente donc approximativement une année d'accumulation.

3.2. DATATION DES ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS DANS LES PUIITS PROFONDS

En chacun des sites (Station du Pôle Sud, Dôme C, balises D 41 et D 80 de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C) où des prélèvements ont été effectués dans des puits de plusieurs mètres de profondeur, les couches de neige échantillonnées ont été datées par l'une ou plusieurs des méthodes suivantes (Lorius 1977): profils stratigraphiques, radioactivité β , teneurs en Deutérium, en Tritium et en particules. Ces méthodes permettent la caractérisation des couches saisonnières et de plusieurs horizons repères au cours des vingt cinq dernières années. La précision de ces datations est très variable d'un site à l'autre; elle est notamment fonction de la régularité des couches de neige et de l'importance de l'accumulation.

3.2.1. STATION DU POLE SUD

Les couches de neige étant très régulières et assez épaisses (accumulation moyenne annuelle: 8,5 g H₂O cm⁻² an⁻¹ ce qui correspond à environ 20 cm de neige) l'âge des échantillons prélevés jusqu'à 5,19 m de profondeur a pu être déterminé avec précision (Tableau 6) à partir de plusieurs profils stratigraphiques et à partir de la mesure de la radioactivité β des couches de neiges successives ainsi que de la teneur en Deutérium, en tritium et en particules. Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons prélevés dans le même puits de prélèvement que nos échantillons. Les résultats, partiellement publiés par Lambert et al, 1977 indiquent que les couches de neige déposées entre la surface et 5,19 m de profondeur correspondent aux années 1974 à 1950; la précision de la datation est de l'ordre de $\pm 0,5$ ans. L'accumulation annuelle varie très peu pendant la période de temps étudiée.

Les prélèvements détaillés entre la surface et 48 cm de profondeur (Tableau 7) ont été réalisés à quelques dizaines de mètres du site précédent; les couches de neige correspondantes ont pu être datées à partir d'un profil stratigraphique: elles corre-

Tableau 6: Station du Pôle Sud: concentrations mesurées entre la surface (Décembre 1974) et 5,19 m de profondeur (année présumée: 1950)

Profondeur (m)	Années présu- mées	Masse de l'échantillon	Concentrations mesurées												
			Na	Mg	K	Ca	Fe	Al	Mn	Pb	Cd	Cu	Zn	Ag	
0,00-0,40	1974-73	719	9,5	2,01	1,16	0,41	0,76	1,34	8	20	16,6	27	50	9,2	
0,40-0,80	1973-71	652	8,5	1,66	0,76	0,50	0,59	0,84	9	16	≤ 1	12	38	7,1	
0,80-1,20	1971-70	735	4,9	1,15	1,18	0,56	0,93	1,39	13	31	1,1	17	49	5,7	
1,20-1,59	1970-68	814	6,4	1,18	0,61	0,54	0,59	0,92	8	27	2,7	14	50	6,1	
1,59-1,98	1968-66	756	11,1	1,86	1,10	0,72	0,63	1,23	16	20	≤ 1	29	63	5,1	
1,98-2,37	1966-64	751	8,1	1,49	0,47	0,78	0,72	1,04	13	13	≤ 1	12	33	4,8	
2,37-2,77	1964-62	794	9,0	1,42	0,29	0,79	0,77	1,20	17	29	24	8	32	2,2	
2,77-3,15	1962-60	787	9,8	2,16	0,77	0,85	1,06	1,87	20	13	3,6	6	26	4,0	
3,15-3,54	1960-58	811	8,5	1,40	1,29	1,02	1,74	2,55	21	26	284	14	40	4,0	
3,54-3,94	1958-57	892	8,4	1,88	0,62	0,69	0,52	0,92	11	11	6,4	12	33	3,8	
3,94-4,34	1957-55	833	5,2	0,91	0,26	0,54	0,51	0,97	12	9	13,1	8	27	4,5	
4,34-4,69	1955-53	830	9,9	1,67	0,50	0,74	0,63	1,00	22	11	15,2	3	118	3,6	
4,69-5,19	1953-50	879	4,9	0,96	0,09	0,42	0,36	0,88	11	8	≤ 1	2	20	3,3	

Tableau 7: Station du Pôle Sud: étude détaillée de la variation des concentrations en fonction de la profondeur entre la surface (Décembre 1974) et 48 cm de profondeur. Le site de prélèvement est situé à quelques dizaines de mètres de celui où ont été prélevés les échantillons du Tableau 6

Profondeur (cm)	Années	Masse de l'échan- tillon (g)	Concentrations mesurées					Mn (10 ⁻¹² g/g)
			Na	Mg	Ca (10 ⁻⁹ g/g)	Fe	Al	
0-3	1974	204	2,9	1,10	2,24	2,41	2,81	95
3-6		194	2,9	1,27	2,07	2,24	2,47	79
6-9		176	6,8	1,42	1,83	0,82	0,69	40
9-12		199	7,4	1,57	1,27	0,73	0,59	6
12-15		177	8,3	1,41	1,16	0,55	0,43	34
15-18		187	13,7	1,52	1,17	0,51	0,45	29
18-21		190	9,9	1,52	1,33	0,45	0,45	18
21-24		189	5,0	1,15	0,78	0,37	0,48	29
24-27		153	0,41	0,62	0,81	1,01	0,44	32
27-30		162	0,10	0,59	0,75	0,52	0,39	20
30-33	1973	176	3,7	0,98	0,89	0,99	0,76	26
33-36		166	4,5	1,07	0,67	0,78	0,75	24
36-39		162	9,2	1,63	1,08	0,73	0,96	26
39-42		185	12,6	2,17	1,18	0,62	0,85	25
42-45		178	4,5	1,03	0,44	0,96	0,83	23
45-48		137	1,9	0,83	0,49	2,79	0,76	30

spondent exactement aux deux années 1973 et 1974 (surface = été austral 1974 à 1975; 30 cm = été austral 1973-1974; 48 cm = été austral 1972-1973).

3.2.2. DOME C

La synthèse (Petit, communication personnelle) des résultats des mesures effectuées entre la surface et 2,06 m de profondeur (radioactivité β , teneurs en Deutérium, Tritium et particules) a permis de dater les couches correspondantes (années 1974 à

Tableau 8: Dôme C: concentrations mesurées entre la surface (Janvier 1975) et 5,35 m de profondeur (année présumée: 1914)

Profondeur (m)	Années présu- mées	Masse de l'échantillon (g)	Concentrations mesurées												
			Na	Mg	K	Ca	Fe	Al	Mn	Pb	Cd	Cu	Zn	Ag	
			(10 ⁻⁹ g/g)						(10 ⁻¹² g/g)						
0,1 — 0,48	1974 — 71	670	17,9	2,77	1,06	1,00	1,24	1,14	18	41	19	62	47	6,0	
		639	15,9	3,90	1,66	1,22	1,30	1,68	25						
0,48 — 0,86	1971 — 68	668	17,0	2,82	0,93	0,99	1,36	1,25	29	25	25	72	45	6,8	
		680	18,6	3,38	1,26	1,49	1,89	1,23	30						
0,86 — 1,25	1968 — 63	609	21,7	3,93	0,62	0,94	0,91	0,78	14	30	19	69	43	7,6	
		683	21,4	3,93	1,03	1,23	1,25	2,24	25						
1,25 — 1,64	1963 — 58	697	26,1	4,32	0,75	1,51	1,16	0,88	17	28	8,9	50	31	4,0	
		651	25,4	5,44	0,05	2,00	1,37	1,09	32						
1,64 — 2,06	1958 — 55	708	23,5	3,31	1,11	1,32	0,88	0,97	14	27	6,8	80	36	6,6	
		666	24,8	4,85	1,08	2,74	2,17	1,45	31						
2,06 — 2,50	1955 — 50	690	24,8	3,61	1,40	1,55	1,46	1,81	22	15	1	45	34	2,9	
		678	24,0	4,46	1,74	2,22	1,77	1,90	37						
2,50 — 2,90	1950 — 47	671	23,7	3,71	1,57	1,53	1,57	1,70	20	47	6,7	44	54	22	
		723	26,6	4,20	1,86	2,02	1,76	2,14	28						
2,90 — 3,33	1947 — 41	662	21,7	3,52	1,13	1,36	1,22	1,37	21	21	6,1	39	35	14	
		696	21,0	3,59	1,47	1,54	1,02	1,56	21						
3,33 — 3,75	1941 — 35	738	17,4	2,57	1,88	1,47	2,42	3,06	30	23	3,3	52	74	7,2	
		779	14,7	4,57	1,81	1,39	2,08	3,83	33						
3,75 — 4,15	1935 — 30	754	16,1	2,78	2,05	1,52	2,25	3,66	29	20	8,3	38	26	6,5	
		841	16,5	3,02	2,63	1,80	2,09	5,67	38						
4,15 — 4,55	1930 — 26	788	21,2	3,41	1,45	1,47	2,11	1,93	22	18	4,8	41	27	6,6	
		723	19,5	3,55	1,33	1,56	2,17	4,59	20						
4,55 — 4,95	1926 — 18	849	16,2	2,48	1,12	1,27	1,47	1,39	22	24	16	29	32	2,1	
		788	15,0	2,57	1,08	1,30	1,23	1,02	21						
4,95 — 5,35	1918 — 14	790	19,8	3,11	1,25	1,24	1,28	0,95	22	26	2,7	34	38	0,2	
		731	20,3	3,69	1,78	1,29	1,32	1,51	21						

1955) avec précision (± 1 an). Au-delà de 2 m de profondeur, seules des données stratigraphiques sont disponibles. Leur interprétation est rendue difficile par la faible hauteur des couches de neige annuelles (quelques centimètres) et par les perturbations apportées à ces couches par le vent: la précision de la datation (voir Tableau 8) est de l'ordre de ± 5 ans à 5,35 m de profondeur (année 1914).

Les prélèvements détaillés entre la surface et 31 cm de profondeur (Tableau 9) ont été effectués en un site éloigné de quelques dizaines de mètres du précédent; ils ne peuvent être datés que très approximativement à partir d'un profil stratigraphique sommaire: l'été austral 1973—1974 serait situé à 7 cm de profondeur, l'été 1972—73 à 27 cm, et l'été 1971—1972 à 33 cm.

3.2.3. BALISE D 80 DE L'AXE DUMONT D'URVILLE-DOME C

Les échantillons prélevés entre la surface et 4,58 m de profondeur ont été datés (Tableau 10) à partir de l'étude stratigraphique réalisée dans le puits de prélèvement et des profils de radioactivité β (Lambert et al 1977) et de teneur en Tritium déter-

minés dans des carottes prélevées à une centaine de mètres de ce puits: ils recouvrent les couches de neige déposées de 1962 à 1972.

Les prélèvements réalisés entre la surface et 1,75 m de profondeur (Tableau 11) dans un puits éloigné de quelques dizaines de mètres du précédent ont été datés à partir de l'analyse de la composition en isotopes stables des couches déposées. Les mois de Décembre successifs correspondent aux valeurs maximales du rapport D/H (Lorius 1977). La surface correspondant à Décembre 1972, on en déduit les dates suivantes: 22 cm: Décembre 1971; 110 cm: Décembre 1970; 158 cm: Décembre 1969. Ces résultats sont en bon accord avec l'accumulation moyenne annuelle à la balise D 80 ($22,3 \text{ g H}_2\text{O cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ de 1955 à 1972, ce qui correspond à environ 60 cm de neige). Remarquons que l'accumulation de Décembre 1971 à Décembre 1972 est particulièrement faible (22 cm de neige). Ceci est cohérent avec les mesures de l'émergence des balises le long de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C qui indiquent que l'accumulation a été exceptionnellement faible pendant l'année 1972 (Pourchet, communication personnelle).

3.2.4. BALISE D 41 DE L'AXE DUMONT D'URVILLE-DÔME C

La datation des couches de neige analysées entre la surface et 1,76 m de profondeur (Tableau 12) a été obtenue à partir du profil très détaillé de radioactivité β effectué dans le puits de prélèvement de nos échantillons (Pourchet, communication personnelle): il permet d'attribuer les dates suivantes: surface = Janvier 1976; 105 cm = Janvier 1975; 170 cm = Janvier 1974.

3.3. CONCENTRATIONS MESUREES DANS DES ECHANTILLONS PRELEVES COTE A COTE A LA MEME PROFONDEUR EN UN SITE DONNE

3.3.1. ECHANTILLONS PRELEVÉS EN SURFACE

A la station du Pôle Sud, la couche de neige située entre 6 et 46 cm de profondeur a été échantillonnée à l'aide de 4 tubes enfoncés parallèlement à environ 10 cm l'un de l'autre, Tableau 4. Au Dôme C, la couche située entre 13 et 53 cm de profondeur a de même été échantillonnée à l'aide de cinq tubes enfoncés parallèlement à 10 cm l'un de l'autre, Tableau 4. Dans chacun de ces deux cas, nous avons calculé, pour chaque élément, les concentrations moyennes m et les écarts types σ correspondants: les rapports σ/m sont pour la plupart des éléments inférieurs à 25 %, montrant ainsi une dispersion faible des concentrations mesurées dans des échantillons pris côte à côte. Cette dispersion est d'ailleurs sans doute en partie liée à la précision des mesures. Aux autres sites où ont été effectués des prélèvements de surface, nous ne disposons que de deux échantillons au plus par niveau d'échantillonnage. L'examen des Tableaux 3, 5 et 13 suggère cependant à nouveau une faible dispersion des concentrations mesurées dans des échantillons prélevés côte à côte, le long de l'axe Dumont-d'Urville-Dôme C, le long de l'axe partant de la station New-Byrd et au Groenland.

3.3.2. SÉRIES D'ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS DANS DES PUIITS

Un double échantillonnage de 2×13 tubes enfoncés verticalement a été effectué au Dôme C entre la surface et 5,35 m de profondeur (Tableau 8); à chaque niveau de prélèvement, les deux tubes utilisés ont été enfoncés à environ 50 cm l'un de l'autre. Le Tableau 15 compare, pour chaque élément, les concentrations moyennes et les écarts types calculés à partir des concentrations mesurées pour chacune des deux séries de 13 échantillons; on y trouvera également la comparaison des résultats de l'analyse des 2×10 tubes prélevés dans les mêmes conditions entre 0,44 et 4,58 m

Tableau 9: Dôme C: étude détaillée de la variation des concentrations en fonction de la profondeur entre la surface (Janvier 1975) et 42 cm de profondeur. Le site de prélèvement est situé à quelques dizaines de mètres de celui où ont été prélevés les échantillons du Tableau 8

Profondeur (cm)	Années présumées	Masse (g)	Na	Mg	K (10 ⁻⁹ g/g)	Ca	Fe	Al	Mn (10 ⁻¹² g/g)
0 — 2,2	↑ 1974	223	4,3	1,71	0,49	3,34	0,89	1,16	20
2,2 — 4,4		222	6,3	1,91	0,59	1,21	0,99	1,25	31
4,4 — 6,6	↓ 7 cm	223	4,6	1,33	0,41	0,99	0,92	1,19	35
6,6 — 8,8		246	16	2,93	0,70	1,32	1,42	1,13	27
8,8 — 11	↑	238	6,6	1,40	0,43	1,14	0,75	0,94	28
11 — 13,2		255	5,2	1,43	0,40	0,96	0,81	0,96	29
13,2 — 15,4	↑	225	4,5	1,40	0,39	1,20	0,46	1,01	20
15,4 — 17,6		212	4,6	1,30	0,30	1,11	0,61	0,94	27
17,6 — 19,8	↓	251	6,1	1,33	0,32	0,98	0,94	0,82	40
19,8 — 22		269	5,3	1,04	0,33	0,91	0,33	0,77	17
22 — 24,2	↓	249	2,5	1,27	0,33	0,91	0,41	0,73	34
24,2 — 26,4		218	5,8	1,56	0,68	1,46	1,28	1,41	39
26,4 — 28,6	↓ 27 cm	264	18,6	2,78	1,17	1,70	0,86	1,59	28
28,6 — 31		251	20,7	3,02	0,99	1,88	0,90	1,19	26

Tableau 10: Balise D 80 de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C: concentrations mesurées entre la surface (Décembre 1972) et 4,58 m de profondeur (année présumée 1962)

Profondeur (m)	Années présumées	Masse de l'échantillon (g)	Concentrations mesurées											
			Na	Mg	K (10 ⁻⁹ g/g)	Ca	Fe	Al	Mn	Pb	Cd	Cu	Zn	Ag
0,02—0,44	1972	848	4,2	0,92	0,37	0,51	0,48	0,52	15	3	9,6	12	30	3,9
0,44—0,90	1971—70	834	3,9	0,68	0,42	0,49	0,51	0,91	19	52	1	18	29	1
		897	5,7	1,04	0,30	0,38	0,38	0,51	11	11	1,8	21	24	1,9
0,90—1,30	1969	893	3,2	1,00	0,57	0,65	0,81	1,50	19	104	17	17	74	2,3
		848	2,6	0,88	0,42	0,35	1,46	1,74	16	10	1	22	25	2,4
1,30—1,70	1968	969	7,7	1,63	0,94	0,81	1,23	1,72	16	1	1,8	21	32	2,4
		926	10,2	1,56	0,81	0,90	1,38	1,44	19	10	12	27	49	1,7
1,70—2,11	1967	864	8,5	2,21	1,57	1,78	2,28	2,31	29	260	57	30	15	6,0
		945	9,4	1,51	0,74	0,94	1,38	0,91	17	86	24	34	78	1,4
2,11—2,50	1966	832	4,4	0,87	0,53	0,55	0,63	0,68	13	58	27	9	54	1
		937	5,8	0,76	0,29	0,54	0,43	0,45	36	27	1,5	36	29	2,2
2,50—2,90	1966	859	2,6	0,58	0,17	0,23	0,24	0,32	9	3	15	9	26	1
		950	4,3	1,08	0,50	1,43	2,26	0,54	16	77	6,1	46	106	3,2
2,90—3,30	1965	888	3,2	1,32	0,86	0,76	1,00	1,13	22	49	11	8	82	2,1
		933	6,0	1,07	0,68	0,79	1,14	1,12	16	19	1,7	30	31	2,9
3,30—3,71	1964	947	4,8	1,12	0,67	0,67	0,74	1,02	14	4	35	26	44	1,1
		907	5,1	0,93	0,30	0,43	0,57	0,58	14	15	3,8	36	28	2,4
3,71—4,17	1963	914	3,6	1,42	0,35	0,45	0,59	0,72	24	15	1	9	293	1
		963	5,6	0,87	0,27	0,44	0,33	0,48	32	17	3,4	22	26	1
4,17—4,58	1962	933	3,5	0,93	0,48	0,62	0,64	1,43	27	26	33	1	48	2,0
		937	5,3	1,00	0,39	0,38	0,61	0,73	13	12	24	30	44	2,4

Tableau 11: Balise D 80 de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C: étude détaillée de la variation des concentrations en fonction de la profondeur entre la surface (Janvier 1973) et 174,5 cm de profondeur. Le site de prélèvement est situé à quelques dizaines de mètres de celui où ont été prélevés les échantillons du Tableau 10

Profondeur (cm)	Années présümées	Masse (g)	Na	Mg	K (10 ⁻⁹ g/g)	Ca	Concentrations mesurées							
							Fe	Al	Mn	Pb	Cd (10 ⁻¹² g/g)	Cu	Zn	Ag
2 — 10		689	6,1	0,66	0,34	0,71	0,52	0,77	19	24	8,7	13	37	7,4
10 — 19	1972 ↓	738	5,3	0,98	0,38	0,68	0,46	3,39	22	34	18	11	406	15,2
19 — 27,5	22 cm —	655	5,0	0,53	0,43	0,46	0,50	0,55	15	26	104	28	182	1
27,5 — 36		762	1,9	1,89	0,66	0,37	1,33	0,70	122	26	58	222	2084	1
36 — 44,5		703	1,7	0,29	0,18	0,28	0,73	0,70	17	7	17	14	31	2,0
44,5 — 54,5		817	4,0	0,67	0,98	0,68	0,87	1,89	30	5	3,0	27	30	7,1
54,5 — 63,5		824	6,4	0,80	0,64	0,52	0,58	0,45	17	8	6,5	13	46	2,3
63,5 — 72,5	1971	866	2,9	0,35	0,23	0,26	0,36	0,56	14	13	1	21	31	3,0
72,5 — 80		779	2,8	0,30	0,21	0,42	0,47	0,42	14	14	11	11	27	1
80 — 90		868	3,3	0,29	0,29	0,28	0,34	0,44	14	73	3,9	26	35	1
90 — 98,5		848	6,8	1,09	2,13	1,33	2,50	3,20	45	19	1,1	12	57	1
98,5 — 108,5		850	3,1	0,64	1,20	0,72	1,57	2,48	29	24	1	17	53	1
108,5 — 117	110 cm —	833	4,8	0,74	1,38	0,81	1,46	2,38	30	2	1,2	19	50	1,1
117 — 125,5		829	10,2	1,32	1,57	1,03	1,13	2,00	28	16	17	24	54	3,0
125,5 — 136	1970	832	5,5	0,61	0,52	0,39	0,44	0,66	16	28	1	94	45	2,6
136 — 144,5		734	2,7	2,14	1,04	0,85	1,01	2,57	23	86	9,0	91	325	16,6
144,5 — 156		811	2,6	2,23	0,45	0,28	0,65	1,57	17	68	1,7	132	222	11,8
156 — 164	158 cm —	691	2,9	0,74	0,87	0,49	0,94	1,69	28	157	5,0	129	279	1,9
164 — 174,5		724	10,8	1,86	2,26	1,20	1,92	2,40	44	163	1,6	90	249	21,0

C. Boutron

Tableau 12: Balise D 41 de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C: étude détaillée de la variation des concentrations en fonction de la profondeur entre la surface (Janvier 1976) et 176 cm de profondeur

Profondeur (cm)	Années présumées	Masse de l'échantillon (g)	Na	Mg	K (10 ⁻⁹ g/g)	Ca	Concentrations mesurées							
							Fe	Al	Mn	Pb	Cd (10 ⁻¹² g/g)	Cu	Zn	Ag
4 — 15	1975	754	16,1	2,86	0,88	3,17	1,38	0,97	22	246	14	74	335	13,3
15 — 26		646	3,5	3,28	0,20	1,57	0,36	0,50	13	119	2,9	40	113	11,0
20 — 30		746	4,2	6,83	0,29	1,46	0,65	1,45	25	201	1,4	45	140	11,5
26 — 35		747	4,4	1,60	0,23	1,58	1,37	0,25	33	104	19	49	345	7,0
35 — 44		768	5,6	1,58	0,20	2,14	0,18	0,24	12	43	1,6	24	40	3,3
44 — 52		821	4,7	1,31	0,17	0,99	0,22	0,27	9	34	1,2	36	71	5,5
52 — 61		787	4,4	1,32	0,18	0,99	0,20	0,23	10	28	1,8	36	34	2,1
61 — 70		852	7,1	1,42	0,25	1,18	0,84	0,24	23	64	13	34	203	1,7
70 — 80		785	6,9	1,41	0,26	1,03	0,17	0,30	9	42	3,1	29	89	3,4
85 — 95		824	212	23,7	5,98	9,74	0,49	0,38	14	32	43	23	238	4,3
120 — 128,5	1974	802	274	37,3	9,91	10,3	0,48	0,31	11	17	16	47	58	5,6
128,5 — 136		919	227	32,9	7,80	8,34	0,25	0,32	10	22	13	36	40	4,0
136 — 145		812	352	49,1	12,2	12,7	0,21	0,21	9	27	5,5	32	25	3,6
145 — 158		932	87	13,0	2,57	4,01	0,15	0,26	9	21	1,1	26	23	0,8
158 — 167		941	85	12,9	2,40	3,57	0,20	0,22	9	20	8,7	40	39	2,7
167 — 176		948	71	11,8	2,08	4,28	0,34	0,25	8	13	2,6	34	153	7,7

Contenu en métaux traces des neiges polaires

Tableau 13: Groenland, axe T 1—T 46: concentrations mesurées en surface

Balise	Station Scientifique	Profondeur (cm)	Date de prélèvement	Masse de l'échantillon (g)	Na	Mg	K (10 ⁻⁹ g/g)	Ca	Concentrations mesurées							
									Fe	Al	Mn	Pb	Cd (10 ⁻¹² g/g)	Cu	Zn	Ag
T 1		5—49	07/07/74	1044	25,3	8,96	8,03	22,6	23,7	29,8	438	128	5,2	40	303	7,8
		49—92		831	9,55	6,85	4,59	8,79	12,0	15,1	170	242	2,1	71	234	7,6
T 4	Carrefour	10—48	06/07/74	931	16,7	8,34	6,86	14,4	17,3	28,6	302	236	6,5	36	176	5,9
		48—86		633	4,25	4,93	1,97	2,95	3,64	2,36	95	256	12	50	168	7,5
		86—135		836	3,93	7,80	5,09	7,47	11,5	11,6	156	211	26	97	454	6,8
T 12		2—48	10/07/74	561	12,4	12,6	7,69	19,8	28,3	27,7	417	247	0,8	80	461	9,1
		48—92		868	2,98	5,13	1,33	2,95	4,84	2,97	90	199	4,1	38	228	8,0
T 20		10—55	15/07/74	700	6,63	9,37	4,89	15,3	14,9	12,6	247	277	85	48	170	7,5
		10—55		660	8,01	8,80	4,90	15,7	14,7	14,5	288	281	10	68	381	10,5
		55—100		731	4,83	12,8	1,62	2,75	4,02	1,68	133	323	5,5	58	1045	8,2
		55—100		771	4,10	6,24	1,50	3,31	2,53	2,34	89	222	3,1	34	129	7,6
T 31	Centrale	2—38	18/07/74	551	6,68	10,1	1,99	4,93	4,49	1,89	92	261	2,6	58	97	8,2
		2—38		548	6,41	6,97	2,10	6,52	4,95	2,91	113	221	0,7	61	442	6,8
		38—75		569	1,91	3,64	0,58	1,77	1,53	1,16	30	206	29	46	340	8,3
T 43	Crête	0—35	27/07/74	514	8,22	18,3	7,84	17,8	17,7	13,5	376	899	13	102	1519	10,8
		35—70		568	7,17	12,6	2,97	4,65	4,94	4,89	345	300	2,0	73	927	12,5
T 46		2—36	26/07/74	635	9,20	16,4	8,56	19,1	16,3	12,5	340	289	3,5	86	343	9,2
		2—36		642	9,36	11,1	9,07	21,9	17,6	19,1	389	338	33	74	214	7,7
		36—74		683	0,51	8,68	1,18	3,48	5,56	3,06	82	252	3,1	79	864	10,1
		36—74		647	0,54	2,93	0,91	2,72	4,82	3,01	129	164	3,5	49	181	8,4

Tableau 14: Ile de Devon: concentrations mesurées dans la neige de surface. Date de prélèvement: été 1973

Pro- fondeur (cm)	Masse (g)	Na	Mg	K (10 ⁻⁹ g/g)	Ca	Fe	Al	Mn	Pb	Cd	Cu (10 ⁻¹² g/g)	Zn	Ag
0-40	716	12,2	7,02	4,57	7,77	10,9	5,62	170	309	3,0	140	386	7,3
0-40	764	12,0	7,17	6,89	10,9	12,0	8,65	289	733	11,9	89	332	7,2
40-80	651	25,8	9,96	5,14	11,8	9,22	4,34	173	397	2,2	174	299	7,9
40-80	717	66,5	21,2	3,19	2,47	8,42	14,0	344	383	3,2	1178	2766	10,6

Tableau 15: Dôme C et Balise D 80 de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C: comparaison des résultats de l'analyse de séries d'échantillons prélevées aux mêmes profondeurs

Site	Profondeurs de prélèvement (m)	Nombre d'échantillons	Valeur moyenne m ou écart type σ	(10 ⁻⁹ g/g)							(10 ⁻¹² g/g)					
				Na	Mg	K	Ca	Fe	Al	Mn	Pb	Cd	Cu	Zn	Ag	
Dôme C	0-5, 35	13	m	20,6	3,25	1,26	1,32	1,49	1,61	22	26	9,7	50	40	7,1	
			σ	3,4	0,57	0,41	0,22	0,49	0,87	5	9	7,5	16	13	5,6	
	0-5, 35	13	m	20,3	3,93	1,44	1,68	1,65	2,30	28	-	-	-	-	-	
			σ	4,1	0,77	0,60	0,46	0,41	1,46	6	-	-	-	-	-	
Balise D 80	0,44-4,58	10	m	6,0	1,07	0,47	0,66	0,99	0,85	19	29	7,9	30	44	2,0	
			σ	2,2	0,26	0,20	0,35	0,63	0,45	8	28	9,0	8	28	1,1	
	0,44-4,58	10	m	4,5	1,18	0,66	0,70	0,87	1,17	19	57	19,7	15	90	1,7	
			σ	2,0	0,49	0,39	0,41	0,57	0,58	6	78	18,3	9	90	1,8	

de profondeur à la balise D 80 de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C (Tableau 10). Dans les deux sites, les concentrations moyennes et les écarts types calculés pour chacune des deux séries d'échantillons sont en bon accord.

3.4. Na, Al et Mn: COMPARAISON AVEC LES VALEURS OBTENUES PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE SUR DES ECHANTILLONS PRELEVES A COTE DE CEUX DE CE TRAVAIL

Parallèlement au prélèvement des échantillons de ce travail, des échantillons destinés à l'analyse par activation neutronique de Na, Al et Mn ont été prélevés aux mêmes profondeurs à quelques décimètres de distance de nos échantillons. Le tableau 16 compare à titre d'exemple les concentrations moyennes en Na, Al et Mn mesurées dans ce travail au Dôme C entre la surface et 2,50 m de profondeur (voir Tableau 8) aux concentrations déterminées par activation neutronique aux mêmes profondeurs

Tableau 16: Dôme C: analyse de la neige déposée entre la surface et 2,50 m de profondeur par deux méthodes analytiques différentes

Technique de mesure	Moyenne m et écart type σ	Na (10 ⁻⁹ g/g)	Al (10 ⁻⁹ g/g)	Mn (10 ⁻¹² g/g)
Absorption atomique après préconcentration (ce travail)	m	21,8	1,4	25
	σ	3,6	0,5	8
Activation neutronique sans préconcentration (Briat, communication personnelle)	m	24,5	1,8	36
	σ	2,4	0,4	14

(Briat, communication personnelle). L'analyse par activation neutronique a été effectuée directement sur l'échantillon fondu, sans préconcentration préalable.

On constate, pour les trois éléments considérés, un bon accord entre les résultats obtenus par activation neutronique et ceux de ce travail. Il faut cependant regretter que la comparaison n'ait pu porter que sur trois éléments.

3.5. COMPARAISON AVEC LES VALEURS PUBLIÉES PAR D'AUTRES GROUPES DE RECHERCHE

3.5.1. SÉLECTION DES RÉSULTATS ANALYTIQUEMENT CRÉDIBLES

De nombreux résultats d'analyse de neige ou de glace prélevés en Antarctique et au Groenland ont été publiés au cours des quinze dernières années. Nous ne retiendrons cependant pour cette comparaison que les valeurs dont on peut s'assurer, par la description donnée des techniques de prélèvement et d'analyse, qu'elles ont été obtenues sur des échantillons

- 1) non contaminés au niveau du prélèvement: ceci exclut toutes les valeurs mesurées sur des échantillons de neige prélevés avec des carottiers métalliques (par exemple du type „SIPRE“), notamment celles de Murozumi et al, 1972.
- 2) non contaminés pendant l'analyse: ceci exclut toutes les valeurs obtenues par des analyses faites sans utilisation de laboratoires sans poussières ou, à défaut, d'enceintes sans poussières.

Aucune valeur satisfaisant à ces deux conditions n'a été publiée avant 1969. Cette date marque le début de la prise de conscience, sous l'impulsion de C. Patterson et E. Picciotto, de la nécessité d'adopter des techniques de prélèvement et d'analyse non contaminantes. Notons cependant que seuls quelques groupes de recherche ont acquis l'équipement correspondant (laboratoires sans poussières essentiellement). Plusieurs autres ont poursuivi des analyses de neiges polaires dans des conditions conduisant à une très forte contamination des échantillons, aussi bien au stade du prélèvement qu'à celui de l'analyse; c'est le cas notamment des laboratoires soviétiques, qui ont publié encore très récemment (Matveev 1970; Doronin 1975; Vilenski et al 1976) des valeurs de concentrations supérieures de plusieurs ordres de grandeurs à celles obtenues dans des sites comparables par les équipes utilisant des laboratoires sans poussières et des techniques de prélèvement non contaminantes.

Nous avons donc été conduits à ne retenir que les valeurs publiées par les équipes suivantes:

- 1) Groupe de C. Patterson et D. Settle, California Institute of Technology: Murozumi et al 1969.
- 2) Groupe de E. Picciotto, M. Vosters et F. Hanappe, Université Libre de Bruxelles, valeurs publiées après 1969: Hanappe 1970; Vosters et al 1970; Vosters 1971.
- 3) Groupe de C. C. Langway, J. H. Cragin et M. M. Herron, State University of New York at Buffalo et U. S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, valeurs publiées après 1973: Langway et al 1974; Langway et al 1977; Cragin et al 1974, 1975; Herron et al 1977 a; Herron et al 1977 b.
- 4) Groupe de H. V. Weiss, K. K. Bertine, M. Koide et E. D. Goldberg, Scripps Institution of Oceanography et Naval Undersea Center, San Diego: Weiss et al 1971 a et b; Bertine et al 1971; Koide et al 1971; Weiss et al 1975; Weiss et al 1977; Weiss et al 1978.
- 5) Groupe de J. A. Warburton et G. O. Linkletter, Desert Research Institute, Reno, Nevada, valeurs publiées après 1973: Warburton et al 1973; Warburton et al 1977; Owen et al 1973.

6) Notre groupe, valeurs publiées après 1970: Boutron 1971; Echevin 1971; Boutron et al 1972; Briat 1974; Briat et al 1974; Boutron et al 1977.

Il faut noter que la plupart des résultats publiés par les groupes 3 et 4 se rapportent à des échantillons prélevés au Groenland. Remarquons d'autre part que les valeurs publiées pour l'Antarctique concernent presque uniquement les éléments présents à des concentrations élevées (10^{-9} g/g): Cl, Na, Mg, K, Ca, Fe et Al; pour les éléments présents à des concentrations plus faibles ($<10^{-9}$ g/g), on ne dispose par contre que de quelques déterminations de Mn, et de très rares déterminations de Pb et Ag.

3.5.2. RÉSULTATS OBTENUS DANS UN MEME SITE

Une telle comparaison directe n'est possible qu'aux stations du Pôle Sud et New Byrd en Antarctique, Tableau 3, 17 et à la station Milcent au Groenland, Tableau 18.

Tableau 17: Antarctique, stations du Pôle Sud et New Byrd: comparaison des valeurs obtenues dans ce travail avec celles publiées par d'autres auteurs

Station	Référence	Age des échantillons	Concentrations mesurées								
			Na	Mg	K Ca Fe (10^{-9} g/g)			Al	Mn	Pb	Ag (10^{-12} g/g)
Pôle Sud	Vosters, 1971 et Hanappe, 1970	1949-1952	12	2,8	5,0	3,3	4,1	—	84	—	—
	ce travail	1950-1953	4,9	0,96	0,09	0,42	0,36	0,88	11	8	3,3
	Warburton et al, 1973	1968-1970	—	—	—	—	—	—	—	—	0,37
	ce travail	1968-1970	6,4	1,18	0,61	0,54	0,59	0,92	8	27	6,1
New Byrd	Murozumi et al, 1969 (1)	1965-1966	19,5	1,7	1,5	1,2	—	—	—	4 à 2000	—
	Cragin et al, 1974	2500-12000 ans	28	2,4	3,5	3,3	—	1,5	—	—	—
	Warburton et al, 1973	1969	—	—	—	—	—	—	—	—	1,08
	ce travail (2)	1973-1974	21,1	4,22	1,54	1,43	0,77	0,28	18	15	11,6

(1) Echantillons prélevés à 215 km ENE de New Byrd

(2) Echantillons prélevés à 22 km de New Byrd

Tableau 18: Groenland: comparaison des concentrations mesurées dans ce travail à la balise T 12 avec celles déterminées par Herron et al, 1977a, à la station Milcent distante de 30 km

Site de prélèvement	Référence	Age des échantillons	Concentrations mesurées											
			Na	Mg	K Ca Fe (10^{-9} g/g)			Al	Mn Pb Cd Cu Zn Ag (10^{-12} g/g)					
Station Milcent (70°18'N, 44°35'W)	Herron et al, 1977a	1972-73	12,3	—	—	—	6,9	10,7	139	144	7,6	—	224	—
T 12 (1) (70°10'N, 45°20'W)	ce travail	1973-74	7,69	8,87	4,51	11,4	16,6	15,3	254	223	2,45	59	345	8,6

(1) La balise T 12 est située à 30 km à l'Est de la Station Milcent.

3.5.2.1. Station du Pôle Sud

A la station du Pôle Sud, les concentrations en Na, Mg, K, Ca, Fe et Al que nous avons déterminées dans la neige déposée entre 1950 et 1953 sont systématiquement plus faibles (facteurs 2 à 50) que celles publiées par Vosters 1971 et Hanappe 1970 pour la couche de neige déposée entre 1949 et 1952. Il faut noter que les couches de neige analysées et les sites précis de prélèvement ne sont pas exactement les mêmes. La connaissance de la variabilité des concentrations d'une couche déposée à une autre, Tableau 6 permet cependant de conclure que si les écarts observés n'apparaissent pas significatifs pour Na et Mg, ils le sont par contre pour K, Ca, Fe et Al.

Nous pensons que pour ces derniers éléments, ils reflètent les améliorations apportées, depuis les travaux de Vosters, Hanappe et Picciotto, en vue de minimiser encore les problèmes de contamination, aussi bien au stade du prélèvement qu'à celui de l'analyse. Les échantillons analysés par Vosters et Hanappe ont été prélevés selon un processus semblable au nôtre (tubes en plexiglass nettoyés enfoncés directement dans la neige par des opérateurs revêtus de combinaisons propres en plastique). Le nettoyage des tubes (lavage au détergent puis avec de l'acide nitrique dilué, terminé par un rinçage avec de l'eau distillée) était cependant moins élaboré que celui que nous avons effectué; nous ne savons pas s'il a été réalisé dans un laboratoire sans poussières. La contamination apportée par les tubes n'a d'autre part été testée que pour Mn, Fe et Ni; les quantités présentes sur les parois des tubes étaient négligeables pour ces éléments, par rapport à celles mesurées alors dans les échantillons de neige; nous n'avons par contre pas d'information pour les autres éléments. L'analyse de Na, Mg, K, Ca et Fe avait été effectuée par spectrophotométrie d'absorption atomique en flamme après une préconcentration par évaporation calme dans des ballons en quartz. Il faut cependant remarquer que le laboratoire sans poussières où ont été réalisées ces analyses était, bien que très en pointe au moment de sa construction, de performances nettement inférieures (1 particule de diamètre supérieur à 5μ par litre, Vosters 1971) à celles du laboratoire dont nous avons bénéficié (voir 2.1.). De plus le processus d'évaporation n'avait pas été étalonné de façon globale à l'aide d'échantillons artificiels de concentrations variables: seule une estimation de la contamination apportée à chaque étape de la préconcentration avait été donnée. Mn avait par contre été mesuré directement par activation neutronique de l'échantillon de neige à l'état solide dans son container de prélèvement, ce qui rendait très improbable une contamination pour cet élément au stade de l'analyse.

La concentration en Ag que nous avons mesurée dans la couche de neige déposée pendant les années 1968—1970 ($6,1 \cdot 10^{-12}$ g/g) est nettement plus élevée (un ordre de grandeur) que celle déterminée dans les mêmes couches annuelles par Warburton et al 1973 ($0,37 \cdot 10^{-12}$ g/g). Une explication possible à cette divergence pourrait résider dans le processus de préconcentration par résines échangeuses d'ions utilisé par ces auteurs: il ne permet l'analyse que de la fraction hydrosoluble de Ag. Or nous verrons plus loin que Ag serait d'origine continentale, ce qui laisse supposer qu'il est présent dans la neige essentiellement sous forme non hydrosoluble.

3.5.2.2. Station New Byrd

Nos résultats sont en bon accord avec ceux publiés par Murozumi et al 1969 et par Cragin et al 1974 pour des échantillons dont il faut remarquer qu'ils n'ont pas été prélevés exactement au même site que les nôtres (échantillons de Murozumi et al),

ou qu'ils correspondent à des couches de glace très anciennes (échantillons de Cragin et al).

La valeur que nous obtenons pour Ag est par contre à nouveau supérieure d'un ordre de grandeur à celle de Warburton et al, 1973, comme nous l'avons déjà observé à la station du Pôle Sud (3.5.2.1.).

3.5.2.3. Groenland, balise T 12 et Station Milcent

L'accord est excellent (Tableau 18) entre les concentrations que nous avons mesurées à la balise T 12, et celles obtenues tout récemment par Herron et al, 1977 a, à la Station Milcent distante de 30 km de la balise T 12. Notons que ces auteurs ont réalisé leurs analyses dans un laboratoire sans poussières très performant équipé d'enceintes sans poussières à flux laminaire.

3.5.3. ECHANTILLONS PRÉLEVÉS DANS DES SITES DIFFÉRENTS

Les comparaisons sont rendues difficiles par suite de la variété des sites de prélèvement (distance à la mer, altitude, accumulation) et des âges des échantillons étudiés.

3.5.3.1. Antarctique

En Antarctique, les valeurs en K, Ca, Fe et Mn que nous avons mesurées le long de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C sont en moyenne plus faibles que celles obtenues le long d'axes géographiques étendus semblables par Vosters 1971, et Hanappe 1970 (raid dans la Queen Maud Land) et Boutron et al 1972 (axe Mirny-Vostok). Les écarts sont particulièrement nets pour Mn (moyennes le long de l'axe Dumont d'Urville-Dôme C: $35 \cdot 10^{-12}$ g/g; le long de l'axe Mirny-Vostok: $118 \cdot 10^{-12}$ g/g; dans la Queen Maud Land: $250 \cdot 10^{-12}$ g/g). Les concentrations en Na et Mg sont par contre en bon accord.

Nous pensons que le désaccord avec les valeurs que nous avons publiées précédemment (Boutron et al 1972) le long de l'axe Mirny-Vostok s'explique par une contamination de ces derniers échantillons au stade des prélèvements, décrits en détail dans Boutron, 1971. Ils ont été effectués à l'aide de tubes en polyéthylène noir ("cipsarène") nettoyés dans un laboratoire normal avec des acides et de l'eau moins purs que ceux utilisés dans ce travail; ces tubes étaient enfoncés dans la neige par des opérateurs portant leurs vêtements habituels, à l'aide d'une masse, une planche étant utilisée comme intermédiaire. L'analyse des impuretés présentes sur les parois d'un tube "blanc" avait montré que ces parois étaient contaminées, ce qui avait été confirmé par la comparaison des concentrations mesurées à l'extérieur et au centre de l'un des échantillons: les concentrations mesurées dans la partie extérieure étaient beaucoup plus élevées que celles déterminées au centre. L'écart était particulièrement important pour K (respectivement 25,1 et $1,1 \cdot 10^{-9}$ g/g), Ca (14,7 et 2,4), Fe (64 et 0,8) et Mn (0,31 et 0,095). Les échantillons avaient donc été recarottés dans une enceinte sans poussières, de façon à n'analyser que leur partie centrale. On peut cependant penser que ce recarottage était insuffisant, la partie centrale des échantillons étant probablement elle aussi contaminée.

En ce qui concerne le désaccord avec les valeurs de Vosters 1971, et Hanappe 1970, le lecteur se reportera à la discussion du paragraphe 3.5.2.1.

3.5.3.2. Groenland

Nos valeurs sont en excellent accord avec les résultats de l'analyse de Na, Mg, K, Ca et Pb dans les couches de neige déposées en 1964—1965 à Camp Century ($77^{\circ} 10' N$, $61^{\circ} 08' W$) publiées par Murozumi et al 1969. Notons en particulier la similitude

des concentrations mesurées en Pb à Camp Century ($243 \cdot 10^{-12}$ g/g) et de la concentration moyenne obtenue dans ce travail ($209 \cdot 10^{-12}$ g/g).

Les valeurs moyennes déterminées par Weiss et al 1975, à Dye 3 ($65^{\circ} 11' N$, $43^{\circ} 50' W$; couches de neige déposées de 1966 à 1971) sont également comparables à celles que nous avons obtenues pour Mn (respectivement 250 et $255 \cdot 10^{-12}$ g/g) et Zn (1047 et 450). Nos valeurs sont par contre beaucoup plus faibles pour Cu (respectivement 851 et $63 \cdot 10^{-12}$ g/g) et Cd (639 et 12). Notons pour terminer qu'il n'existe à notre connaissance aucun résultat publié concernant l'île de Devon.

3.5.4. CONCLUSIONS

Les comparaisons que nous venons d'effectuer montrent l'excellent accord de nos valeurs avec celles publiées en Antarctique par Murozumi et al 1969, et Cragin et al 1974, et au Groenland par Murozumi et al 1969, et Herron et al 1977 a. Elles sont par contre plus faibles que la plupart des autres valeurs que nous avons passées en revue, notamment celles de Boutron et al 1972. L'explication de ces derniers désaccords réside probablement dans des problèmes de contamination des échantillons aussi bien au niveau du prélèvement qu'à celui de l'analyse, problèmes très délicats, semble-t-il, que Murozumi et al, Cragin et al et Herron et al ont le mieux maîtrisés notamment grâce à l'expérience croissante acquise au cours des dernières années dans plusieurs des laboratoires travaillant dans le domaine de l'analyse des neiges polaires.

Il faut remarquer cependant que ces comparaisons n'ont pu porter que sur quelques éléments, et qu'il n'y a malheureusement actuellement aucune comparaison possible en Antarctique pour Pb, Cd, Cu et Zn. Or ces éléments sont ceux qui sont présents aux concentrations les plus basses et sont donc les plus délicats à déterminer.

REMERCIEMENTS

Ce travail n'a pu être réalisé que grâce au concours financier des Terres Australes et Antarctiques Françaises, du Ministère de l'Environnement, et de l'Institut National d'Astronomie et de Géophysique, et au support logistique des Expéditions Polaires Françaises et de la Division of Polar Programs de la US National Science Foundation. Je souhaite également remercier Claude Lorius, Roger Chesselet et Serge Martin pour leur collaboration, ainsi que les nombreuses personnes qui ont participé aux prélèvements sur le terrain.

REFERENCES

- Bertine, K. K. and E. D. Goldberg, 1971: Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. *Science* 173, 233—235.
- Boutron, C., 1971: Contribution à la chimie des neiges de l'Antarctique. Détermination d'éléments traces au niveau ppb par spectrométrie d'absorption atomique. Thèse de 3^e cycle, Faculté des Sciences, Grenoble.
- Boutron, C., 1972: Concentration of dilute solutions at ppb level by non boiling evaporation in quartz and teflon. *Anal. Chim. Acta*, 61, 140—143.
- Boutron, C., M. Echevin and C. Lorius, 1972: Chemistry of Polar snows. Estimation of rates of deposition in Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 1029—1041.
- Boutron, C. and C. Lorius, 1977: Trace elements content in East Antarctica snow samples. In "Isotopes and Impurities in snow and ice" (Proceedings of the IUGG Grenoble Symposium, August—September 1975), IAHS Publication 118, 164—171.
- Boutron, C., 1978: Influence des aérosols naturels et anthropogéniques sur la géochimie des neiges polaires. Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble, France.
- Boutron, C. and C. Lorius, 1979a: Trace metals in Antarctic snows since 1914, *Nature* 277, 551—554.

- Boutron, C., 1979b: Past and present day tropospheric fallout fluxes of Pb, Cd, Cu, Zn and Ag in Antarctica and Greenland, *Geophys. Res. Lett.* 6, 159–162.
- Boutron, C., 1979c: Alkali and alkaline earth enrichments in aerosols deposited in Antarctic snows, *Atmospheric Environment* 13, 919–924.
- Boutron, C., 1979d: Composition of aerosols deposited in snow at the South Pole: time dependency and sources. Proceedings of the 9th International Conference on Atmospheric Aerosols, Condensation and Ice Nuclei, Galway, Ireland, 21–27 September 1977, Pergamon Press.
- Boutron, C., 1979e: Trace elements content of Greenland snows along an east-west transect. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1253–1258.
- Boutron, C. and S. Martin, 1979f: Preconcentration of dilute solutions at the 10^{-12} g/g level by non boiling evaporation with variable variance calibration curves. *Analytical Chemistry*, 51, 140–145.
- Boutron, C. and S. Martin, 1980: Sources of twelve trace metals in Antarctic snows determined by principal components analysis. *J. Geophys. Res.*, 85, 5631–5638.
- Boutron, C. and R. Delmas, 1980: Assessing global atmospheric pollution through trace elements measurements in polar ice sheets. *Ambio*, 9, 210–215.
- Brocas, J. and E. Picciotto, 1967: Nickel content of Antarctic snows: implications on the influx rate of extraterrestrial dust. *J. Geophys. Res.* 72, 2229–2235.
- Briat, M., 1974: Dosage du chlore, du sodium et du manganèse par activation neutronique dans le névé Antarctique: origine et retombées de ces éléments. Thèse de 3e cycle, Université Scientifique et Médicale de Grenoble.
- Briat, M., C. Boutron and C. Lorius, 1974: Chlorine and sodium content of East Antarctica firn samples. *Jour. Rech. Atmos.* 8, 895–901.
- Cragin, J. H., M. M. Herron, C. C. Langway and G. Klouda, 1974: Interhemispheric comparison of changes in the composition of atmospheric precipitation during the late Cenozoic era — Conference on Polar Oceans, Montreal, Mai 1974.
- Cragin, J. H., M. M. Herron and C. C. Langway, 1975: The chemistry of 700 years of precipitation at Dye 3, Greenland. U. S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory (USA CRREL), Research Report 341.
- Doronin, A. N., 1975: Chemical composition of snow near Vostok Station and along the axis Mirny-Vostok. *Bull. Sov. Antarct. Exp.* 91, 62–68.
- Echevin, M., 1971: Contribution à la chimie des neiges de l'Antarctique. Dosage d'éléments traces par activation neutronique. Thèse de 3e cycle, Faculté des Sciences, Grenoble.
- Hanappe, F., 1970: Contribution à la chimie des neiges antarctiques. Estimation du taux de déposition de matière extraterrestre. Thèse, Université Libre de Bruxelles.
- Herron, M. H., C. C. Langway, H. V. Weiss and J. H. Cragin, 1977a: Atmospheric trace metals and sulfate in the Greenland ice sheet. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 915–920.
- Herron, M. M., C. C. Langway, Jr., H. V. Weiss, P. Hurley, R. Kerr and J. H. Cragin, 1977b: Vanadium and other elements in Greenland ice cores. In "Isotopes and impurities in snow and ice" (Proceedings of the IUGG Symposium, Grenoble August-September 1975), IAHS Publication 118, 93–102.
- Körner, R. M. and H. Taniguchi, 1976: Artificial radioactivity layers in the Devon Island ice cap, Northwest Territories. *Can. J. Earth. Sci.*, 13, 1251–1255.
- Koide, M. and E. D. Goldberg, 1971: Atmospheric sulfur and fossil fuel combustion. *J. Geophys. Res.* 76, 7689–7696.
- Lambert, G., B. Ardouin, J. Sanak, C. Lorius and M. Pourchet, 1977: Accumulation of snow and radioactive debris in Antarctica: a possible refined radiochronology beyond reference levels. In "Isotopes and Impurities in Snow and Ice" (Proceedings of the IUGG Grenoble Symposium, August–September 1975), IAHS Publ. no. 118, pp. 146–158.
- Langway, C. C., M. Herron and J. H. Cragin, 1974: Chemical profile of the Ross Ice Shelf at Little America V, Antarctica. *J. Glaciology* 13, 431–435.

Langway, C. C., G. A. Klouda, M. M. Herron and J. H. Cragin, 1977: Seasonal variations of chemical constituents in annual layers of Greenland deep ice deposits. In "Isotopes and Impurities in Snow and Ice" (Proceedings of the IUGG Symposium, Grenoble August-September 1975), IAHS Publ. 118, pp. 302-306.

Lorius, C., 1977: Accumulation rates measurements on cold polar glaciers. In "Isotopic and temperature profiles in ice sheets", G. de Q. Robin Editor, Cambridge University Press.

Matveev, A. A., 1970: Chemical hydrology of regions of East Antarctica. *J. Geophys. Res.* 75, 3686-3690.

Murozumi, M., T. J. Chow and C. C. Patterson, 1969: Chemical concentration of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 1247-1274.

Murozumi, M. and H. Shimizu, 1972: Chemical constituents in the surface snow cover in the Mizuho Plateau, West Enderby Land area, East Antarctica 1970-71. JARE Data Reports of the Polar Research Center, Tokyo, 17, 132-134.

Murphy, T. J., 1976: The role of the analytical blank in accurate trace analysis. In "Accuracy in trace analysis: sampling, sample handling and analysis", Proceedings of the 7th IMR Symposium, October 7-11, 1974, Gaithersburg, Md, National Bureau of Standards Special Publication 422, pp. 509-539.

Owens, M. S. and J. A. Warburton, 1973: Analysis of iodine in Antarctic snows. *Antarctic Journal*, 343-344.

Patterson, C. C. and D. M. Settle, 1976a: The reduction of orders of magnitude errors in lead analysis of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the extent and sources of industrial lead contamination introduced during sample collecting, handling, and analysis. In "Accuracy in Trace analysis: sampling, sample handling and analysis", Proceedings of the 7th IMR Symposium, October 7-11, 1974, Gaithersburg, Md, National Bureau of Standards Special Publication 422, pp. 321-351.

Vilenski, V. D. and A. Z. Wikliskanskii, 1976: Chemical composition of East Antarctic snow cover. *Geokhimiia*, 11, 1683-1690, en Russe avec résumé en Anglais.

Vosters, M., 1971: Contribution à la chimie des neiges antarctiques. Composition et origine des aérosols atmosphériques. Thèse, Université Libre de Bruxelles.

Vosters, M., F. Hanappe and P. Buat-Menard, 1970: Determination of Cl, Na, Mg, K and Ca in firn sample 66-A-z from New Byrd Station, Antarctica. Comparison with work of Murozumi, Chow and Patterson. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 399-401.

Warburton, J. A. and L. C. Young, 1972: Determination of silver in precipitation down to 10^{-11} M by ion exchange and neutron activation analysis. *Anal. Chem.* 44, 2043-2045.

Warburton, J. A., G. O. Linkletter and L. G. Young, 1973: Silver concentrations in Antarctic snow and firn. *Antarctic Journal*, 342-343.

Warburton, J. A. and G. O. Linkletter, 1977: Precipitation-forming mechanisms and the chemistry of precipitation on the Ross Ice Shelf, Antarctica. In "Isotopes and Impurities in snow and ice" (Proceedings of the IUGG Grenoble symposium, August to September 1975), IAHS Publication 118, 88-94.

Weiss, H. V., M. Koide and E. D. Goldberg, 1971a: Mercury in a Greenland Ice Sheet: evidence of recent input by man. *Science*, 174, 692-694.

Weiss, H. V., M. Koide and E. D. Goldberg, 1971b: Selenium and sulfur in a Greenland Ice Sheet. *Science*, 1972, 261-263.

Weiss, H. V., K. K. Bertine, M. Koide and E. D. Goldberg, 1975: The chemical composition of a Greenland glacier. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1-10.

Weiss, H. V., M. Koide, K. K. Bertine and E. D. Goldberg, 1977: Summary of a suite of trace elements in the Greenland ice sheet. In "Isotopes and impurities in snow and ice" (Proceedings of the IUGG Symposium, Grenoble August-September 1975), IAHS Publication 118, 103-107.

Weiss, H. V., M. M. Herron and C. C. Langway, Jr., 1978: Natural enrichment of elements in snow. *Nature*, 274, 352—353.

Whillans, I. M., 1975: Effect of inversion winds on topographic details and mass balance on inland ice sheets. *J. Glaciol.* 14, 85—90.

Zief, M. and J. W. Mitchell, 1976: Contamination control in trace elements analysis. John Wiley and Sons.

Manuscrit reçu le 1 avril 1980.

Adresse de l'auteur: Dr. Claude Boutron
Laboratoire de Glaciologie du CNRS
2, rue Très-Cloîtres
38031 Grenoble-Cedex, France