I - MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE

1. LE SITE D'ETUDE

Le Groenland, province danoise indépendante est situé entre l'océan Atlantique et l'océan Arctique. Cette île couvrant $1.8.10^6$ km^2 est recouverte d'une épaisse calotte de glace (Inlandis) provenant de l'accumulation des précipitations neigeuses au cours du temps. Au point culminant (3240 m) se trouve Summit (72°20'N, 38°45'W) où la température moyenne annuelle est de -31°C. (Legrand et al., 1994).

Ce site du Groenland central est unique puisque les différents événements neigeux se déposent les uns après les autres au cours du temps sans que les strates ainsi formées ne se mélangent. De cette façon, l'archivage n'est pas perturbé par les déplacements physiques de la neige due à son écoulement vers les bords (Figure I.1) .

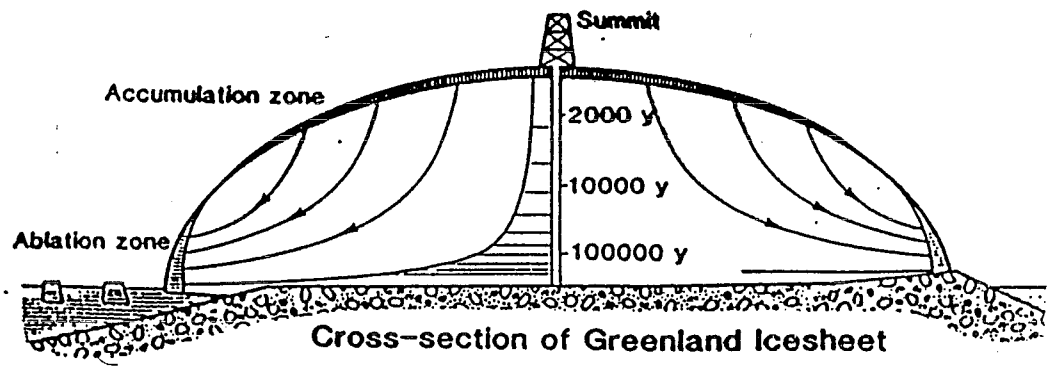


Figure I.1 : Coupe transversale d'une calotte idéalisée

L'exploitation de (GISP-II) et (GRIP) implantés sur ce site, a permis d'accéder à un grand nombre d'informations comme la température, la circulation atmosphérique et la composition chimique concernant l'atmosphère passée (jusqu'à -250 000 ans). Les signaux archivés dans d'autres forages profonds notamment à Dye 3 ou à Camp Century ont suggéré la possibilité de changements climatiques rapides pendant la dernière période glaciaire. Sur GISPII et GRIP, comme les couches annuelles ont pu être identifiées et analysées sur 90 % de

la profondeur totale du forage (- 110 000 ans), la rapidité des événements climatiques a pu être confirmée sans équivoque.

Associée aux programmes de forage profond, une collecte d'échantillons d'air, de neiges fraîches et de neiges archivées a été conduite à partir de 1989 sur un troisième site appelé camp atmosphérique (ATM) (figure I.2) afin de consolider les interprétations des données de GISPII et GRIP. L'objectif d'ATM vise en effet à mieux comprendre les processus impliqués dans le cycle des espèces atmosphériques depuis leur source jusqu'à leur archivage dans la glace

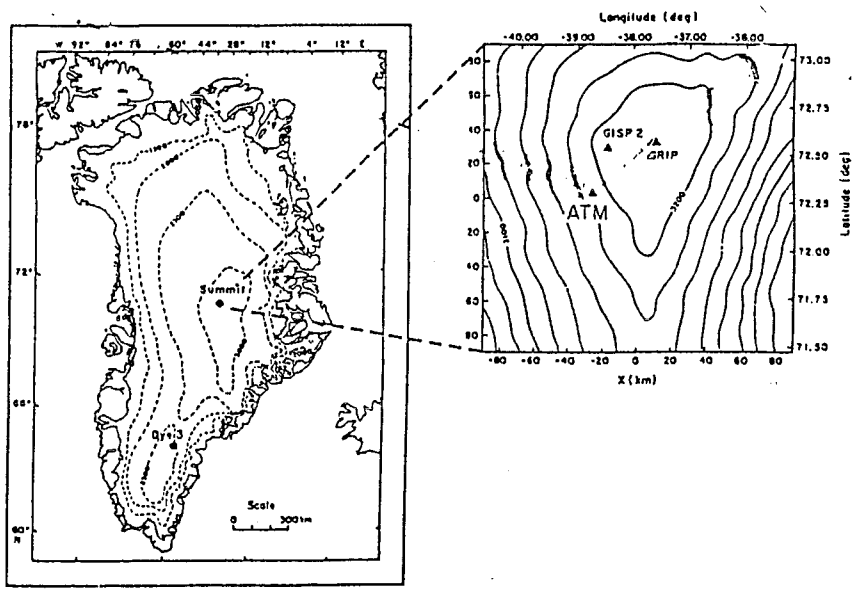


Figure I.2 : Carte indiquant la localisation des camps de forage et des sites de prélèvement de ATM à Summit

A partir de 1994, ce camp installé à environ 30 km au Sud-Sud Ouest GISP-II a continué à être exploité dans le cadre d'un programme international TAGGSI avec la participation de nombreuses équipes (tableau I.1).

Tableau I.1 : Les différentes équipes impliquées dans le programme Européen TAGSSI

Equipe	Laboratoire	Espèces étudiées	Prélèvements
JL. Jaffrezo	LGGE (France)	Ions majeurs Acides organiques	Air, Neiges fraîches Brouillard, Puits
M. Legrand	LGGE (France)	Acides carboxyliques	Air
H. Cachier	CFR (France)	Carbone suie et carbone total	Air, Puits
P. Masclet	LESAM (France)	Aérosol organique	Air, Puits
C.F. Boutron	LGGE (France)	Métaux trace	Air, Puits
JL. Colin A. Gaudichet	LISA (France)	Aérosol minéraux	Air, Neiges fraîches Puits
W. Maenhaut	University of Gent (Belgique)	Aérosol multiélémentaire (Impacteur)	Air
R. Hillamo	Finnish Meteorological Institute (Finlande)	Aérosol (Impacteur)	Air
D. Wagenbach	University of Heidelberg (Allemagne)	^{222}Rn	Air
P. Wahlin	National Environmental Research Institute (Danemark)	Aerosol minéral total (en automatique)	Air
B. Stauffer	University of Bern (Suisse)	H_2CO, H_2O_2	Air

Ces études portant souvent sur des éléments traces de l'archivage de la composition atmosphérique nécessitaient un environnement local non contaminant. Ainsi plusieurs dispositions ont été prises concernant la mise en place de l'infrastructure comme l'utilisation de l'énergie solaire. En outre, afin d'éviter une contamination par l'activité du camp atmosphérique situé en amont, les sites d'échantillonnage ont été mis en place en fonction de la direction des vents dominants pendant les campagnes de collecte, qui avaient lieu uniquement pendant l'été.

La compréhension de l'archivage des espèces atmosphériques nécessite l'étude complète de la fonction de transfert air-neige, qui inclue notamment l'ensemble des processus

susceptibles de modifier le signal atmosphérique lors du dépôt ou après le dépôt (effet post-dépots). Les effets post-dépositionnels comparativement aux processus de dépôt, dépendent fortement des conditions météorologiques locales régnant sur le site. Or, les observations sur le terrain suggèrent que les effets post-dépots restent limités sur ce site (Jaffrezo et al., 1995). En effet, contrairement à Dye 3, la température en été à Summit n'excède pas 0 °C. La fonte de la surface neigeuse est donc inexistante et limite ainsi le mélange des couches correspondant à des événements différents. De plus en dépit de la présence de vent, la topographie de la surface neigeuse sur une micro échelle ne présente pas de sastrugi important (rides marquées résultant de l'action du vent sur la surface du site). Ainsi, ce relief de la surface neigeuse se révèle trop faible pour induire des phénomènes de filtration de l'air par les couches supérieures du manteau neigeux (« wind pumping ») (Cunningham and Waddington, 1993). En revanche, d'autre effet post-dépositionnels, qui affectent principalement des espèces volatiles et/ou réactives peuvent se produire. Par exemple, des phénomènes de diffusion de la phase gazeuse dans le manteau ont été mis en évidence pour H_2O_2 (Fuhrer et al., 1996), HCHO (Staffelbach et al., 1991), les acides carboxyliques légers (Legrand et al., 1996), HNO_3 (Wolff, 1996)et HCl (De Angelis and Legrand, 1995). Ceci conduit alors à un affaiblissement du signal de ces espèces gazeuses archivées dans les neiges mais des réactions chimiques peuvent également se produire. Ainsi, dans les premiers mètres du névé, une photochimie impliquant HCHO ou HNO_3 peut se développer (Hoffman, 1996). Cependant, à des profondeurs plus importantes les seules réactions connues sont la destruction de H_2O_2 en fonction du temps (Sigg and Neftel, 1991) ou celles impliquant CO_2 (Delmas, 1993).

Un dernier type de processus post dépôt est relatif au déplacement physique de la neige sous l'action directe du vent comme le drift (saltation des flocons neigeux à la surface du site) ou la neige soufflée (« blowing snow »). Ces phénomènes affectent l'ensemble des espèces archivées dans la neige y compris les espèces non volatiles et non réactives dérivées des sels marins, des poussières, ou du carbone suie. Ce processus est amplifié par l'existence de faibles taux de précipitation, fréquemment observés pendant la saison hivernale (Dibb, 1992, Jaffrezo et al., 1994).

Outre les informations fournies dans le cadre de l'étude de la fonction de transfert air-neige, l'exploitation des neiges archivées dans des puits peu profonds présente un grand

intérêt. Comme les couches de neiges ne sont pas encore tassées sous l'effet du poids du manteau neigeux, on peut accéder à une résolution temporelle très fine. En effet, sur le site, l'accumulation annuelle relativement élevée (25 g. $H_2O.cm^{-2}.an^{-1}$) (Legand and Mayewski, 1996) permet une analyse détaillée des profils verticaux et favorise ainsi l'identification des saisons.

2. LA COLLECTE DES ECHANTILLONS

Dans le cadre de la collecte des échantillons d'aérosols, de neiges fraîches et de neiges archivées à Summit, il est indispensable d'éviter une contamination des échantillons par le matériel de prélèvement ainsi que lors de leur conditionnement et de leur manipulation au laboratoire. Dans ce but, le matériel utilisé a subi un protocole de lavage rigoureux, essentiel pour l'analyse des composés traces. Les lavages et manipulations des échantillons se sont déroulés en salle à atmosphère contrôlée de classe 100, équipée de zones de contamination minimale (les hottes à flux laminaires). Le matériel utilisé lors du prélèvement, du stockage et du traitement des échantillons est en Polyéthylène ou en Téflon (carottier, entonnoir, flacons) . Il est lavé suivant une procédure adaptée à chaque type de matériaux en utilisant des réactifs de haute pureté (HCl Prolabo Normapur™ et Normatom™, H_2SO_4 Prolabo Normatom ™, Eau Milli-Q™) (annexe I.1). Pour valider ce protocole, trois flacons ont été remplis à la fin du cycle de lavage d'Eau Milli-Q™. Ces flacons ont fait l'objet d'analyses élémentaires identiques à celles effectuées sur les échantillons prélevés sur le site. Les résultats indiquent des concentrations élémentaires inférieures aux limites de détection des éléments étudiés assurant ainsi l'absence de contamination par le matériel de prélèvement.

C'est également dans cet environnement ultra-propre que les filtres en polycarbonate Nuclépore™ de porosité 0.4 µm et de diamètre de collection de 27 mm, utilisés pour la collecte des aérosols et la filtration des neiges, ont été montés par clipage. Ces filtres sont alors directement utilisables sur les têtes de filtration et sur les supports d'analyse de la fraction insoluble. L'ensemble de ce matériel a été envoyé au Groenland sous double emballage scellé. Il a été récupéré de la même façon après les prélèvements effectués sur le terrain par les membres du LGGE.

2.1. Le prélèvement des aérosols

Le suivi en continu des concentrations d'aérosols s'est effectué à ATM de mai à juillet 1995. En 1994 et 1995 le camp était situé à 12 km au Sud-Sud-Ouest de GISPII. Les échantillons sont prélevés par filtration totale d'air, ce qui permet une collecte globale de la matière particulaire en suspension (particules de diamètre inférieur à 10 µm). La tête de prélèvement, contenant le filtre, est reliée à une pompe de type Novair, fonctionnant avec un débit moyen de 1.7 $m^3.h^{-1}$. Celle-ci est reliée à un compteur de type Gallus, dont la valeur, après correction de la pression et de la température locale, fournit le volume d'air filtré, dans les conditions atmosphériques standard. Les filtres sont changés approximativement toutes les 48 heures. Afin de ne collecter que l'aérosol total en suspension, les prélèvements sont stoppés lors de tempêtes de neige ou d'événements de brouillard fréquents en été (Borys et al., 1988). Ceci conduit à des volumes filtrés sur le terrain compris entre 14 et 38 m^3 et fournit ainsi une masse globale suffisante sur le filtre, compatible avec les limites de détection des méthodes d'analyse utilisées.

Lors de la campagne de l'été 1995, une modification du montage de la tête de prélèvement a été effectuée afin d'homogénéiser la charge particulaire à la surface du filtre. En effet, l'observation en Microscopie Electronique à Transmission (MET) d'échantillons de neige de campagnes précédentes a révélé que la répartition des particules sur ces filtres se faisait sous forme d'alternances de zones particulaires plus ou moins chargées (figure I.3) dues probablement à la déformation du filtre le long de la grille de contre-pression au cours de la filtration.

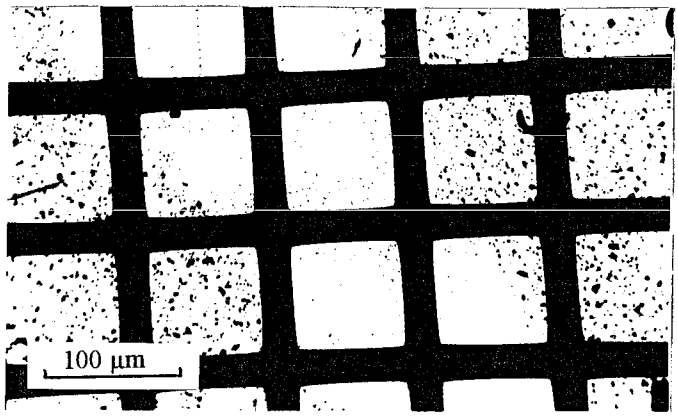


Figure I.3: Observation au MET à très faible grandissement de la grille de microscopie d'un échantillon du puits ATM91.

Or cette absence d'homogénéité de la répartition particulaire à la surface du filtre pose le problème de la représentativité des résultats obtenus par la microscopie électronique a transmission. Ce problème sera traitée dans les paragraphes suivants. Afin d'éviter ce phénomène, des préfiltres Whatman en cellulose ont été insérés entre la grille de contre-pression et le filtre. La taille de ces préfiltres a été ajustée au laboratoire au diamètre de la tête de prélèvement en utilisant un ciseau en céramique afin d'éviter toute contamination.

La mise en essai de ce montage, au laboratoire, m'a permis d'effectuer une filtration de l'air ambiant pendant plusieurs heures et de vérifier que le dépôt était homogène sur la surface du filtre. Par ailleurs, j'ai pu constater par une observation au microscope électronique l'absence totale de fibres de cellulose, provenant du préfiltre, sur le filtre d'échantillonnage. Ainsi, ces préfiltres ont été utilisés lors de cette campagne à Summit. Ils étaient systématiquement changés en même temps que les filtres. 32 échantillons d'aérosols ont été collectés pendant cette période à Summit (annexe I.2).

2.2. Le prélèvement des neiges fraîches

La collecte s'est effectuée de façon événementielle de mai à juillet 1995 (annexe I.2). Le système de collecte est constitué d'un entonnoir en Polyethylène de 24 cm de diamètre d'ouverture auquel est adapté un flacon de 1 litre, également en Polyéthylène. 4 précipitations neigeuses ont été collectées dans l entonnoir installé à 1 m de la surface du sol. Le collecteur est refermé entre les différents événements afin de ne pas recueillir de dépôt sec. Les 4 précipitations suivantes ont été prélevées à même la surface du sol. Après prélèvement, ces huit échantillons de neige fraîche ont été conservés gelés jusqu'à leur filtration et leur analyse au laboratoire. Deux échantillons n'ont pu être exploités car la quantité d'eau collectée lors de la fonte de la neige était trop faible (<15 ml). Le volume d'eau des six autres échantillons analysés varient de 150 à 630 ml.

2.3. Le prélèvement des neiges archivées des puits ATM 91 et ATM 92

Le premier puits (ATM 91) échantillonné pendant l'été 1991 et le second (ATM 92) échantillonné pendant l'été 1992 ont été creusés manuellement avec une pelle en PVC à l'écart de la station de prélèvement, à respectivement 2,5 km au SSE et à 4 km SSE de ATM, par un

opérateur ganté et revêtu d'une combinaison ultra-propre. Avant l'échantillonnage, celui-ci retaille sur plusieurs centimètres le mur de prélèvement avec des plaques de Plexiglas. Pour l'ensemble des prélèvements le long de ce mur, un carottier en Teflon™ d'une quarantaine de cm de long et d'un diamètre d'environ 4-5 cm, a été réalisé au laboratoire (G. Agogné, G. Malingre). Il est enfoncé manuellement, perpendiculairement au mur de prélèvement Chaque prélèvement neigeux est introduit dans un flacon de 1 litre en Polyéthylène™. Afin que l'échantillon analysé soit représentatif d'une couche de neige, au moins deux flacons de 1 litre ont été remplis. Ces flacons sont emballés dans deux sacs plastiques successifs et restent congelés jusqu'à leur filtration au laboratoire.

Pendant l'été 1991, le puits ATM 91 a été creusé jusqu'à une profondeur de 2 mètres environ. Il est recouvert de planches en contre-plaqué recouvertes de feuilles de Polyéthylène afin d'empêcher l'incidence de la lumière. On creuse de la même façon un second puits dans la direction du soleil à cinquante centimètres en face du premier puits de prélèvement (Jaffrezo et al., 1994). Ceci permet l'observation des différentes strates de neiges. Sur le premier puits ATM 91, 33 échantillons prélevés chacun dans 3 flacons de 1 litre ont été collectés (annexe I.2).

La campagne de terrain suivante, pendant l'été 1992, a permis de creuser un second puits de prélèvement ATM 92, jusqu'à une profondeur de 4 m. L 'échantillonnage du puits 92 s'est effectué entre 2 m et 4 m de profondeur (annexe I.2). Les 40 échantillons ont été ainsi recueillis à intervalles réguliers de 4 cm. Chaque échantillon a été collecté dans deux flacons de 1 litre

Les deux puits ATM 91 et ATM 92 ayant une année de dépôt en commun, le raccordement des profils chimiques développé dans le chapitre suivant a permis la reconstruction d'une séquence continue couvrant les dépôts de l'été 1987 à l'été 1991, que l'on appellera le puits ATM 9192.

3. L'ACQUISITION DES DONNEES

Le traitement analytique effectué sur les échantillons d'air, de neige fraîche et d'aérosol est schématisé sur le tableau I.2 :

Tableau I.2 : Le traitement analytique des échantillons prélevés

Aerosol			Analyse globale élémentaire	*Spectrométrie de Fluorescence X*
Neiges	Insoluble		- Analyse globale élémentaire - Granulométrie - Minéralogie	- *Spectrométrie de Fluorescence X* - *Microscopie Electronique à Transmission associé à un analyseur d'image semi-automatique* - *Microscopie Electronique à Transmission associé à un système de micro-diffraction et de micro-analyse chimique*
	Soluble	acidifié	Analyse globale élémentaire	- *Spectrométrie d'Absorption Atomique Four* - *Spectrométrie d'Emission Atomique de Plasma d'Argon à Couplage Inductif*
		non acidifié	pH	*pH mètre*

Avant d'être analysés, les échantillons neigeux (neiges fraîches et archivées) sont au préalable filtrés, afin de séparer les fractions insoluble et soluble. Les échantillons de neige du puits ATM 91 ont été immédiatement fondus et filtrés sur le terrain, sur une membrane en polycarbonate Nuclépore™ de porosité 0.4 µm et de diamètre 28 mm sous hotte à flux laminaire. Une fraction du filtrat a été récoltée dans des flacons ultra-propres en Polypropylène de 60 ml, préalablement acidifiés par 100 µl d'acide nitrique Normatom™ afin d'obtenir un pH voisin de 1 dans la solution finale. Une autre fraction non acidifiée du filtrat a été conservée. La filtration de chacun des échantillons du puits ATM 92 et des neiges fraîches a été effectuée au laboratoire de façon similaire, avec le matériel décrit figure I.4. Les volumes d'eau fondue de chaque échantillon varient entre 0.7 et 1.4 litre pour ATM 91 et entre 0.4 et 0.8 litre pour ATM 92.

soulignent ces auteurs, la filtration effectuée immédiatement après la fonte est nécessaire pour éviter toute modification de la distribution soluble/insoluble par d'éventuels processus d'échange et d'absorption. Cette méthode reste la plus employée jusqu'à présent pour l'étude de la fraction insoluble et soluble (Losno et al., 1993).

Afin, de vérifier que le protocole de filtration utilisé était non contaminant, une analyse préliminaire a été effectuée. La source de contamination au cours de la filtration peut provenir d'une part du matériel utilisé, et d'autre part des filtrations successives des échantillons pouvant induire un effet de mémoire. Pour évaluer la contamination liée au matériel, une expérience a été réalisée en filtrant 250 ml d'eau Milli-Q^{TM}. Une fraction aliquot de 60 ml du filtrat ainsi obtenu est analysée afin de déterminer la concentration élémentaire en Al, traceur du matériel minéral. Cette expérience est réalisée trois fois afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Les résultats obtenus figurent dans le tableau I.3. Ils donnent des valeurs inférieures à la limite de détection sauf pour un échantillon. Cependant, cette valeur ne dépasse pas 10 % de la concentration mesurée pour nos échantillons (chapitre suivant). Par conséquent, la contamination n'est pas significative puisque l'incertitude analytique est comprise entre 10% et 20% suivant les éléments.

Tableau I.3 : Les concentrations élémentaires en Al obtenues pour les trois filtrats lors du premier test. Chaque filtrat est obtenu après filtration de 250 ml d'eau Milli-Q ^{TM}. Entre chaque filtrat, la tête de filtration est rincée et séchée

	Concentration en aluminium (µg/l) ldd=0.05 µg/l
filtrat 1	< ldd
filtrat 2	0.23
filtrat 3	< ldd

D'autre part, afin de s'assurer de l'absence d'un effet de mémoire entre deux échantillons filtrés l'un après l'autre, une seconde expérience a été conduite. Une première filtration a été effectuée par le passage d'une solution très concentrée en aluminium (10 µg/l), dont le filtrat n'est pas conservé. Ensuite, l'eau Milli-Q^{TM} est filtrée afin de recueillir le filtrat qui sera analysé. Cette expérience est renouvelée trois fois afin de vérifier sa reproductibilité. Les résultats, indiqués dans le tableau I.4, montrent des valeurs inférieures à la limite de

détection, excepté pour un échantillon. Ce dernier test n'est pas complètement probant, ce qui nécessitera lors des filtrations l'utilisation régulière de blancs pour s'assurer de l'absence de contamination due à un effet de mémoire.

Tableau I.4 : Les concentrations élémentaires en Al obtenues pour les trois filtrats lors du second test. Chaque filtrat est obtenu après filtration de 250 ml d'eau Milli-Q ™. Auparavant, le système de filtration a été utilisé pour le passage d'une solution concentrée en Na, Al et Fe (C : 10µg/l). Entre chaque filtrat, la tête de filtration est rincée et séchée.

	Concentration en aluminium (µg/l) ldd=0.05µg/l
filtrat 1	< ldd
filtrat 2	0.43
filtrat 3	< ldd

3.1. L'analyse élémentaire globale des filtres d'aérosol et de neige fondue

3.1.1. Principe de la SFX

Cette méthode d'analyse présente plusieurs avantages : l'échantillon ne nécessite aucune préparation préalable et l'analyse est non destructive. La Spectrométrie de Fluorescence X (Siemens SRS 303) est basée sur la mesure d'intensité du rayonnement X issu d'une transition électronique des couches profondes d'un atome, en général K et L, spécifique de cet atome. Cette transition est provoquée par un photon incident X d'énergie suffisante pour arracher un électron des couches internes. L'atome revient rapidement à son état fondamental grâce à la transition d'un électron des couches externes vers la couche interne. Cette transition s'accompagne d'une perte d'énergie potentielle qui réapparaît en un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux couches. Deux types de source primaire ont été utilisés : un tube Rhodium pour la détermination élémentaire en Na, Mg, Al, Si, et S et un tube Cuivre pour K, Ca, Ti, et Fe.

3.1.2. Détermination de la concentration élémentaire du matériel particulaire

L'analyse élémentaire des filtres obtenus par filtration d'air totale pour les aérosols et par filtration des neiges fondues a été effectuée selon la procédure décrite par Quisefit et al., (1994). Les conditions d'analyse sont fournies en annexe I.3. Le temps de comptage, la tension et l'intensité d'alimentation ont été choisis afin d'optimiser la sensibilité de l'appareil et d'obtenir des limites de détection de l'ordre de la dizaine de nanogrammes sur le filtre pour chacun des éléments.

L'analyse quantitative des échantillons repose sur l'hypothèse selon laquelle l'échantillon constitue une couche mince (Elichegaray et al., 1981), c'est-à-dire que l'intensité de fluorescence est directement proportionnelle à la masse élémentaire de l'échantillon. L'existence de cette proportionnalité, qui est applicable pour nos échantillons dépend de la composition et de la masse globale de l'échantillon et de l'élément analysé. L'étalonnage s'effectue à partir de plusieurs filtres, sur lesquels on dépose des quantités connues de solutions étalons de concentrations croissantes. Cette gamme de filtres étalons utilisée au début des analyses a permis d'étalonner deux perles de verre dont la composition élémentaire initiale, correspond au moment de sa fabrication à des standards géologiques. Ces perles, peu évolutives dans le temps, moins fragiles et moins sensibles à la contamination ont permis d'étalonner chaque série d'analyses. Deux des 10 positions du passeur sont ainsi occupées par les perles servant à l'étalonnage. En outre, bien que la SFX soit installée en salle blanche et que l'appareil soit soigneusement nettoyé, le contrôle d'une éventuelle contamination des échantillons lors de l'analyse a été effectué. Pour ce faire, un filtre vierge a été systématiquement inclus à la fin de chaque set d'analyse. Aucune contamination des échantillons n'a été mise en évidence ce qui a permis leur exploitation pour des analyses ultérieures en microscopie.

3.2. L'analyse élémentaire globale de la fraction soluble des neiges

3.2.1. Le principe de la Spectrométrie d'Absorption Atomique Four (SAAG) et de la Spectrométrie d'Emission Atomique de Plasma d'Argon à Couplage Inductif (l'ICP-AES).

Ce mode d'analyse élémentaire nécessite que les éléments soient à l'état d'atomes libres. A cette fin, l'échantillon est porté à une température de plusieurs milliers de degrés, pour que l'élément présent dans l'échantillon passe sous forme de gaz à l'état atomique. L'élément est dosé en mesurant son absorption (SAAG) ou son émission (ICP-AES). Cette valeur est proportionnelle à la quantité d'atomes présents à l'état gazeux du fait des températures élevées imposées à l'échantillon. Ces températures peuvent atteindre des températures voisines de 9000 °K dans le cas de l'utilisation d'une torche a plasma et rendent émissifs tous les éléments même s'ils sont présents dans l'échantillon de départ sous forme de combinaisons réfractaires qui affaiblissent le signal. Les concentrations élémentaires en aluminium, fer et sodium dissous ont été mesurées au laboratoire dans une salle ultra-propre, sur un spectromètre d'absorption atomique (UNICAM 939 FS90) équipé d'un four graphite et couplé à un passeur d'échantillons automatique. Dans le cas de l'aluminium, la formation de carbures réfractaires peut se produire. Cet artefact est alors évité par dépôt d'une couche d'oxyde de tantale sur la surface intérieure du tube graphite servant de four. Les concentrations en magnésium et potassium solubles proviennent d'analyses effectuées sur un ICP AES (PERKIN ELMER OPTIMA 3000) installé dans une salle blanche à Jussieu.

3.2.2. Détermination de la concentration élémentaire globale par SAAG

Le dispositif de passeur automatique permet l'injection de volumes reproductibles dans le tube graphite. Les programmes thermiques d'analyse (Annexe I.4) ont été optimisés pour un volume d'échantillon de 20 µl, qui s'est avéré être le plus reproductible . Au cours de ces programmes, l'atomisation est suivie systématiquement d'une étape de nettoyage, sous flux d'argon, à une température supérieure à la température d'atomisation, afin d'annuler un possible effet de mémoire entre deux échantillons successifs. Deux méthodes de calibration peuvent être utilisées pour le dosage par SAAG : la méthode des ajouts dosés, où les étalons proviennent d'une dilution de l'échantillon et la méthode par la calibration externe, plus rapide, où les étalons proviennent d'une dilution d'une solution mère monoélémentaire. Pour chacun des éléments analysés (Al, Fe, Na), la méthode des ajouts dosés a été testée sur un échantillon

afin de vérifier l'absence d'interférences dues à la matrice de l'échantillon. En effet, la production d'atomes libres dans le four peut être modifiée par la présence d'autres espèces présentes dans la matrice de l'échantillon. C'est le cas lors de la formation de composés stables, comme des chlorures associés au fer ou à l'aluminium, qui sont volatils lors de l'atomisation. Ainsi, pour vérifier l'absence d'interférences, dues notamment aux chlorures présents dans l'échantillon, les résultats obtenus par la méthode des ajouts dosés ont été comparés à ceux fournis par la méthode de calibration par des étalons externes. Aucune interférence n'ayant été observée, les échantillons ont été calibrés par des étalons externes au cours de chaque série d'analyse (20 positions pour le passeur). Un contrôle d'une contamination des échantillons lors de l'analyse a été également effectué. Ainsi, un aliquot d'Eau Milli-Q est systématiquement installé à la fin de la série d'analyse. Les résultats n'ont indiqué aucune contamination pendant le temps que dure l'analyse.

Les concentrations pour la fraction soluble de l'aluminium ainsi déterminées pour les échantillons du puits ATM 91 compris entre 0 et 2m ont pu être comparées à celles mesurées par ICP-MS 2 ans auparavant sur les mêmes échantillons (Colin, Com. Pers). Compte-tenu des incertitudes analytiques pour chacunes des techniques, les valeurs sont très proches entre elles avec toutefois l'existence d'un léger biais systématique (Figure I.5).

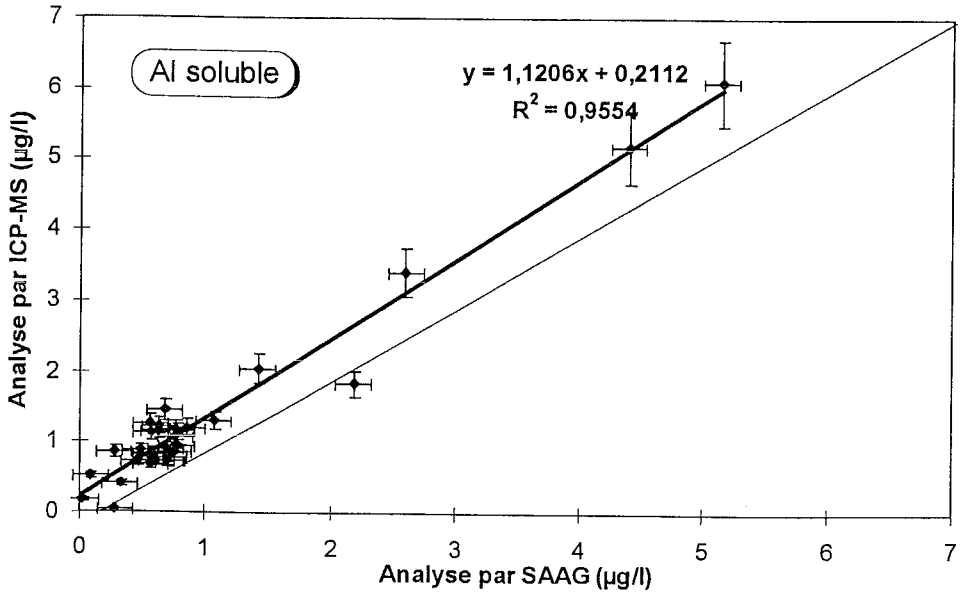


Figure I.5 : La concentration en aluminium soluble obtenue pour les échantillons analysés par SAAG (nos mesures) et par ICP-MS (Colin, communication personnelle) 2 ans auparavant.

Ceci indique, d'une part, que l'acidification de la fraction soluble récoltée dans les flacons ultra-propres a permis de conserver le filtrat sans que celui-ci n'évolue au cours du temps ; d'autre part, que le protocole d'analyse en absorption atomique, c'est-à-dire la mise au point du programme thermique et l'utilisation d'une cuvette tantalisée, se trouve ainsi validé.

Cependant, les blancs de terrain associés aux premiers échantillons (ATM 91) révèlent une contamination provenant probablement d'une attaque du flacon en polypropylène par l'acide nitrique concentré, introduit dans les flacons avant la collecte. En revanche, les échantillons ATM 92 présentent pour l'aluminium des valeurs de blanc de terrain mais aussi de filtration inférieures à la limite de détection, liées au changement du protocole et à l'introduction dans les flacons d'un acide moins concentré. Je n'exposerai donc, par la suite, que les résultats relatifs à la seconde partie du puits (de 2 à 3.5 m) lorsque l'aluminium soluble sera impliqué dans les calculs. Pour le fer et le sodium, en revanche, les concentrations des blancs mesurés par l'absorption atomique four indiquent des valeurs inférieures à la limite de détection et nous permettent d'étudier la solubilité de ces éléments sur la totalité du puits ATM 9192.

3.2.3. Détermination de la concentration élémentaire globale par ICP-AES

Cette analyse est multiélémentaire ; chaque élément est caractérisé par plusieurs raies. Le choix de la raie est basée sur sa sensibilité et sur l'absence d'interférence avec des raies associées à d'autres éléments. Dans ce cadre deux longueurs d'ondes ont été sélectionnées pour chaque élément afin de vérifier les résultats obtenus. Les paramètres d'analyse (puissance du plasma, flux du nébuliseur...) (annexe I.5) ont été optimisés pour abaisser le seuil de détection des éléments (Desboeufs, 1997).

Les concentrations en Mg, K, et Ca ont été déterminées par un étalonnage externe réalisé à partir d'une solution mère multiélémentaire. Un contrôle de l'étalonnage est effectué régulièrement et n'indique aucune dérive de la calibration au cours des heures nécessaires à l'analyse. L'absence de contamination des échantillons lors de l'analyse a également été testée. Ainsi, une aliquote d'eau Milli-Q est systématiquement analysée à la fin de la série d'analyses.

Les résultats n'ont, là encore, indiqué aucune contamination pendant le temps que dure l'analyse.

3.2.4. Le pH de la neige fondue

La composition d'une gouttelette d'eau dans l'atmosphère dépend de la nature chimique du noyau ($(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, NaCl,...), de l'absorption de gaz (CO_2, SO_2, NO_x, HNO_3, HCl, Acides organiques, NH_3) de la coagulation ou de l'impaction avec des aérosols (NaCl, H_2SO_4, particules terrigènes). Lors de la fusion d'un échantillon de neige, l'eau obtenue contient non seulement les ions provenant de la dissociation des impuretés contenues dans la précipitation, mais aussi des protons et du bicarbonate provenant de la dissociation partielle du gaz carbonique atmosphérique :

$$CO_{2\ gaz} \Leftrightarrow CO_2\,,\ H_2O \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

Afin de limiter les échanges entre le CO_2 atmosphérique et la neige fondue, l'ensemble du matériel de filtration, l'échantillon de neige fondue, ainsi qu'un pH-mètre, ont été introduits dans une boîte à gant préalablement purgée de l'air ambiant. L'enceinte est alors remplie d'azote et le flux de gaz est stoppé pour permettre l'ouverture du flacon et la filtration de l'échantillon. Immédiatement après la filtration, le pH du substrat est alors mesuré dans la boîte à gant. En supposant que sous atmosphère d'azote le CO_2 est entièrement dégazé, nous appellerons cette valeur le pH « hors CO_2 ». Le pH a également été mesuré à l'air ambiant pour certains échantillons. Les valeurs mesurées à intervalles de temps réguliers sur une vingtaine de minutes conduisent à des fluctuations non significatives de l'ordre de quelques centièmes d'unité pH. Par conséquent, la valeur mesurée « hors CO_2 » n'apparaît pas significativement différente de celle mesurée à l'air ambiant.

3.3. La détermination des caractéristiques granulométrique et minéralogique du matériel minéral particulaire

3.3.1. Le principe de la microscopie électronique

Le Microscope Electronique à Transmission (JEOL 100 CX II) a été utilisé pour étudier les caractéristiques individuelles du matériel particulaire dans les neiges : la minéralogie et la granulométrie. Une analyse a été exceptionnellement effectuée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) afin d'identifier une espèce de diatomée présente à la surface du filtre. Le MET est caractérisé par l'obtention d'une image virtuelle d'un objet sur un écran fluorescent, obtenue par transmission d'un faisceau d'électrons à travers l'échantillon, puis à travers une lentille de focalisation. L'image obtenue est alors une image projetée de l'objet étudié, dont l'opacité dépendra de son épaisseur. Ce mécanisme de formation de l'image empêche donc l'étude d'échantillons massifs par MET. Une très bonne résolution est cependant obtenue, conduisant à l'observation détaillée de particules de l'ordre du dixième de micron. Le MET est équipé également d'un système de micro-analyse élémentaire, basé sur la sélection en énergie des rayons X émis durant le bombardement de l'échantillon par le faisceau électronique. L'intensité des rayons est mesurée par un détecteur solide (diode de silicium dopée au lithium). Ceci permet l'identification des principaux éléments constitutifs de la particule analysée ($Z>10$). Les conditions d'analyse pour le MET sont fournies en annexe I.6. Pour le MEB, l'image provient de l'arrachement des électrons à la surface de la particule par un faisceau incident qui balaye l'ensemble de la surface. Ces électrons secondaires sont collectés par un détecteur, qui envoie leur signal à un tube cathodique, où l'image est reconstruite. L'image obtenue est tridimensionnelle, caractérisant la topographie de l'objet étudié.

Afin de rendre le filtre en polycarbonate conducteur à l'impact du faisceau électronique, et donc de permettre son observation au Microscope Electronique, le filtre, préalablement analysé par SFX, est recouvert d'une fine couche de carbone par une métallisation sous vide. Puis les particules sont transférées directement sur la grille en cuivre de microscopie, par dissolution de la membrane, par du chloroforme, sous aspiration sous vide (Gaudichet et al., 1986). Cette procédure a, au préalable, été appliquée sur un filtre vierge afin d'évaluer une contamination éventuelle pouvant intervenir lors de cette étape de préparation. Son analyse chimique ainsi que son observation par microscopie révèlent une quantité de matière négligeable.

3.3.2. L'étude du matériel particulaire

3.3.2.1. La composition minéralogique

L'identification minéralogique d'une particule repose sur l'association de plusieurs informations de nature morphologique, cristallographique et chimique. L'information morphologique, au delà de celle évidente de la forme, reste limitée. En effet, ces données morphologiques sont descriptives et dans une certaine mesure subjectives. L'aspect morphologique que j'ai exploité se réduit donc à la forme qui lorsqu'elle est sphérique permet de caractériser sans ambiguïté les particules de combustion. Une des fonctions du MET permet d'analyser la structure des particules par micro-diffraction électronique. On peut de cette façon différencier sans ambiguïté les minéraux cristallins des particules amorphes tels que les verres, ou la silice biogénique qui ne diffractent pas. D'autre part, la symétrie des diagrammes d'interférences, obtenus par micro-diffraction, permet de distinguer les phyllosilicates (symétrie pseudo-hexagonale), des autres groupes de silicates tels que les feldspaths (autres symétrie)

Lors de la micro-analyse chimique, l'intensité des pics pour les différents éléments, obtenus par le détecteur, conduit à une analyse élémentaire semi-quantitative de la particule. Le matériel présent sur le filtre est considéré comme une cible mince. Ainsi l'intensité du rayonnement mesuré dépend de l'élément mais aussi de l'épaisseur de l'échantillon. Afin de s'affranchir de ce dernier paramètre, on utilise la méthode dite des rapports de pics en prenant le silicium comme élément de référence (méthode de Cliff et Lorimer, 1975).Les résultats sont exprimés en pourcentage relatif de poids d'oxyde des éléments. Cependant, l'intensité de réponse de certaines particules particulièrement fines, ou de petite taille, est trop faible pour pouvoir être exploitée lors de la détermination de leur composition.

L'association des caractéristiques morphologiques, des données concernant la symétrie du réseau cristallin et de l'analyse chimique semi-quantitative permet, par comparaison avec les données de la littérature, l'identification minéralogique de l'espèce. Cependant, les limitations dues à la taille des particules m'ont contrainte à analyser uniquement les particules de diamètre supérieur à 0.3 µm. Pour 5 % des particules analysées, l'identification s'est avérée impossible du fait de compositions chimiques résultant de la superposition de plusieurs particules, ou bien

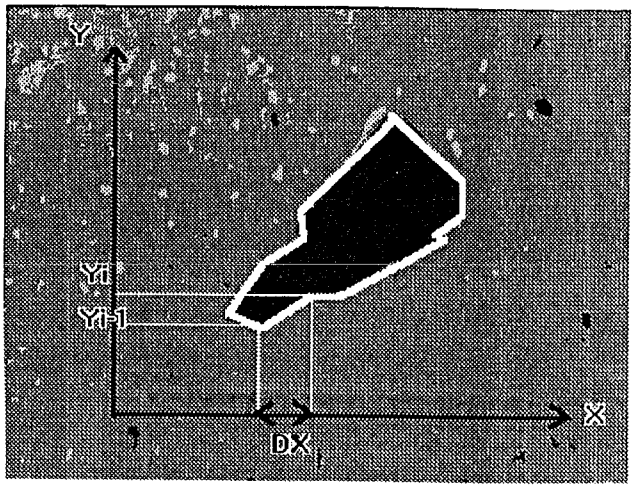
d'une composition chimique non conforme aux données de la littérature. Pour les 95 % restant, il est clair que les compositions minéralogiques obtenues ne correspondent pas exactement aux compositions fournie par les données de la littérature. Cependant, celles-ci sont variables. Par conséquent, la similarité des compositions chimiques avec la littérature repose sur de larges tendances comme la présence ou l'absence de certains oxydes ou encore les rapports entre certains oxydes élémentaires. Ceci m'a permis de référencer des espèces minérales dont la composition minérale la plus fréquemment rencontrée correspond à une composition proche de celle de la littérature (annexe I.7).

La représentativité des résultats dépend de la reproductibilité des observations par champ (zone à l'intérieur de laquelle les particules ont été dénombrées), autorisant ainsi une extrapolation à l'ensemble de l'échantillon. Ceci entraîne la nécessité d'appliquer un protocole d'observation rigoureux, en terme d'analyse de champs. Les champs peuvent être choisis par un balayage systématique d'un ou de plusieurs carreaux qui composent la grille de microscopie ou par un déplacement aléatoire sur cette grille (balayage par champs au hasard). Cette dernière alternative est plus adaptée à l'hétérogénéité des particules provenant de la filtration de l'échantillon neigeux couplée à une concentration élevée en particules. Cette surface d'observation sera de forme circulaire, afin de pouvoir appliquer la règle qui consiste à ne comptabiliser, ou analyser, que les particules dont le point le plus bas se trouve à l'intérieur du champ (annexe I.8). Un autre paramètre concerne le nombre total de particules dénombrées, qui doit être suffisamment important pour être représentatif de l'échantillon. Gaudichet et al. (1986) ont obtenu des résultats minéralogiques représentatifs à partir de l'analyse individuelle de particules dont le nombre total variait entre 50 et 100, sur des échantillons de neiges de l'Antarctique, couvrant une gamme de concentration particulaire très variable. Pour une meilleure représentativité de l'analyse minéralogique de nos échantillons, le nombre minimum a été fixé entre 150 et 200.

L'étude statistique appliquée à l'identification minéralogique nous permet de déterminer l'abondance relative des différentes espèces minérales exprimée en pourcentage par rapport au nombre total de particules identifiées.

3.3.2.2. La distribution granulométrique

Le MET a été associé à un analyseur d'images. Ceci nécessite d'abord une numérisation de l'image virtuelle à l'aide d'une caméra. Cette image numérisée peut être ainsi traitée à l'aide d'un logiciel semi-automatique (SAISAM), qui a été conçu spécifiquement pour permettre la mesure « manuelle » du diamètre de chaque particule. Ce traitement en temps réel est caractérisé par l'interaction entre l'opérateur et le microscope, qui peut, à mesure du comptage, distinguer les grands types de particule sur la base de critères morphologiques ou cristallographiques. Dans ce cas, la distribution granulométrique peut être établie de manière sélective par grand type de particule. Le traçage à l'écran de la particule permet de déterminer sa taille. Ce tracé est commandé par des outils (contour d'objet ou modélisation par des formes géométriques). Pour une plus grande précision, les dimensions des particules sont définies à partir du tracé du contour de l'objet. La reproductibilité de ce tracé est bonne puisque sa variabilité n'excède pas 3 %. Cette procédure nous permet d'accéder à la mesure d'un diamètre équivalent à une surface (figure I.6), que nous appellerons par la suite diamètre effectif.



i-1 : extrémités du segment tracé
Y_i: ordonnée du point i exprimé en unité réelle
Y_{i-1}:ordonnée du point i-1 exprimé en unité réelle
DX_i: différence des abscisses entre les points tracés.

La surface (*S*) est définie ainsi : $S = \sum_i (DX_i \times (Y_i + Y_{i-1})/2)$

Le diamètre effectif (*D*)se déduit de la surface (*S*) : $D = \sqrt{4.S/\pi}$

Figure I.6 : Définition du diamètre effectif mesuré par l'analyseur d'image semi-automatique.

Les mesures du diamètre effectif sont exprimées en unités réelles, après qu'un calibrage préalable ait été effectué à l'aide d'un graticule. Un graticule est une grille de microscopie quadrillée, dont la distance entre les lignes est parfaitement connue, ce qui permet une comparaison avec la distance obtenue à l'aide du calibrage. Ainsi, pour chaque grandissement utilisé, on associe la grandeur mesurée expérimentalement à une grandeur du graticule exprimée en microns. Le diamètre effectif est donc, suite à cette calibration, converti automatiquement en microns.

La représentativité des résultats impose d'appliquer le même protocole en terme de champs et de nombre de particules que celui appliqué pour l'analyse minéralogique. Pour l'analyse granulométrique, le nombre de particules a été arbitrairement fixé à 500 environ. En outre, l'hétérogénéité relativement large de la taille des particules impose de travailler à plusieurs grandissements.

Les grandissements sont choisis d'après une observation préalable au microscope. Cette dernière semblait indiquer, pour les échantillons les plus chargés, une grande hétérogénéité de la taille des particules (Figure I.7). Ceci impose de réaliser deux grandissements pour l'étude de la granulométrie de ces échantillons (annexe I.9). Par souci d'homogénéité des protocoles de mesure entre tous les échantillons, deux grandissements ont été cependant utilisés pour les échantillons les moins chargés, alors qu'un seul aurait suffit à assurer le dénombrement des particules (Figure I.8).

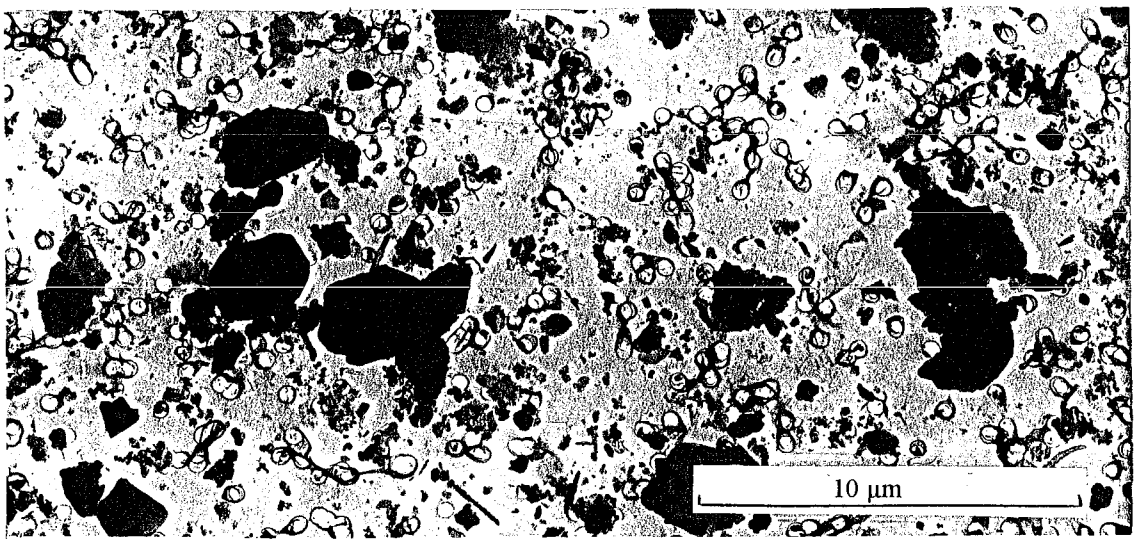


Figure I.7 : Observation au MET à faible grandissement d'un échantillon très chargé en particules

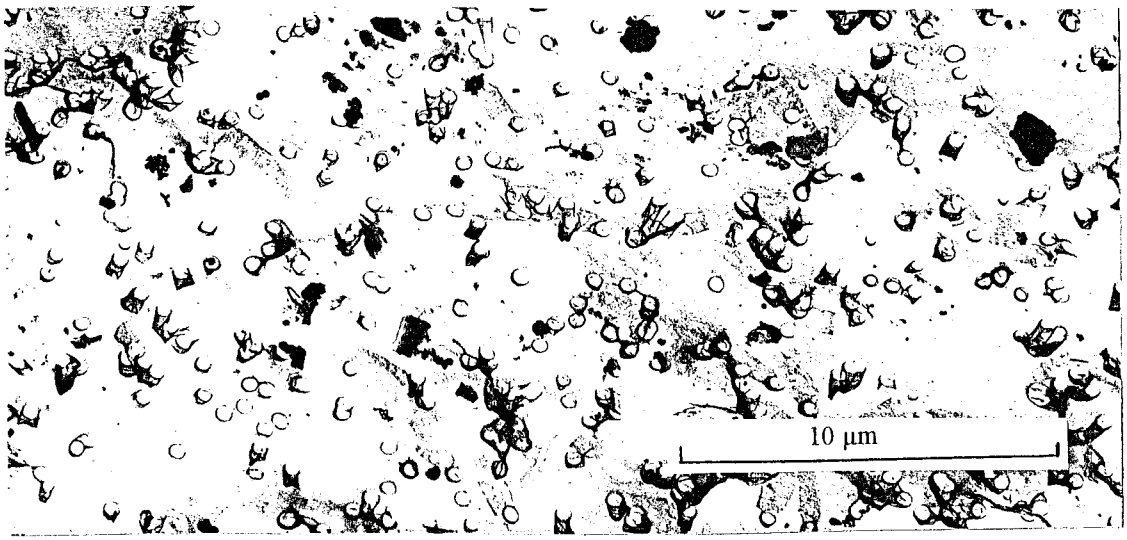


Figure I.8 : Observation au MET à faible grandissement d'un échantillon peu chargé en particules

En effet, si l'observation à faible grandissement présente l'avantage d'analyser une surface de grande taille pour chaque champ, elle ne permet pas en revanche une bonne visualisation, et donc une bonne mesure de la taille des particules les plus fines. A l'opposé, l'observation à fort grandissement privilégie les petites particules, mais ceci sur une surface de champ, qui est faible. Cependant, le comptage effectué pour deux grandissements sur un même échantillon introduit le risque de compter deux fois la même particule. Pour éviter cela, on considère une taille minimum pour les faibles grandissements et une taille maximum pour les forts grandissements. Ainsi, seules les « grosses » particules de diamètre supérieur à 2 µm ont été dénombrées à faible grandissement, alors qu'à fort grandissement, seules les particules inférieures à 2 µm ont été prises en compte. De plus, le comptage obtenu pour chaque grandissement correspond à des surfaces totales de champ différentes suivant les grandissements. Pour un échantillon, ces deux comptages ont donc été ramenés à une surface totale de champ équivalente pour chaque grandissement, afin d'obtenir une distribution granulométrique en nombre, couvrant un large intervalle de diamètre (0.08 µm à 14 µm).

Afin de vérifier le protocole ainsi choisi, plusieurs analyses granulométriques (analyse 1, 2, 3) (figure I.9) ont donc été effectuées pour un même échantillon.

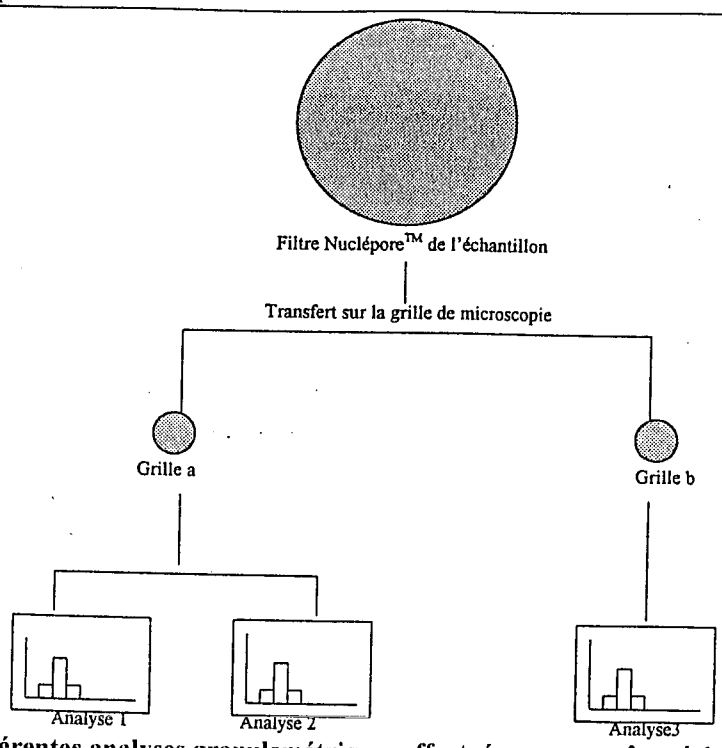


Figure I.9 : Les différentes analyses granulométriques effectuées sur un même échantillon

Les résultats obtenus entre les différentes analyses sont reportés dans les chapitres suivants.

Le comptage granulométrique nous fournit plusieurs résultats dont la concentration numérique exprimée en nombre de particules par ml, comme indiqué ci-dessous :

$$C = \frac{n.s}{v_f.S} \qquad (1)$$

C : Concentration numérique en particules par ml

s : Surface totale de filtration en μm^2

S : Surface totale observée par microscopie en μm^2

n : Nombre total de particules totales dénombrées sur S

v_f: Volume de filtration (ml)

La distribution granulométrique en nombre de chaque échantillon est également déterminée. Cette distribution est déduite de l'ajustement des données brutes par un programme de déconvolution (Gomes et al., 1990a). Ce programme génère une population de type log-normal qui est justifiée pour les aérosols terrigènes (Blifford and Gillette, 1971). Elle est ensuite comparée à nos données brutes jusqu'à ce que l'écart avec la population log-normale soit minimisé. Les paramètres obtenus sont la médiane du mode granulométrique

associée à son écart type, ainsi que la proportion relative de chaque mode. Un exemple de distribution observée et ajustée est indiquée sur la figure I.10.

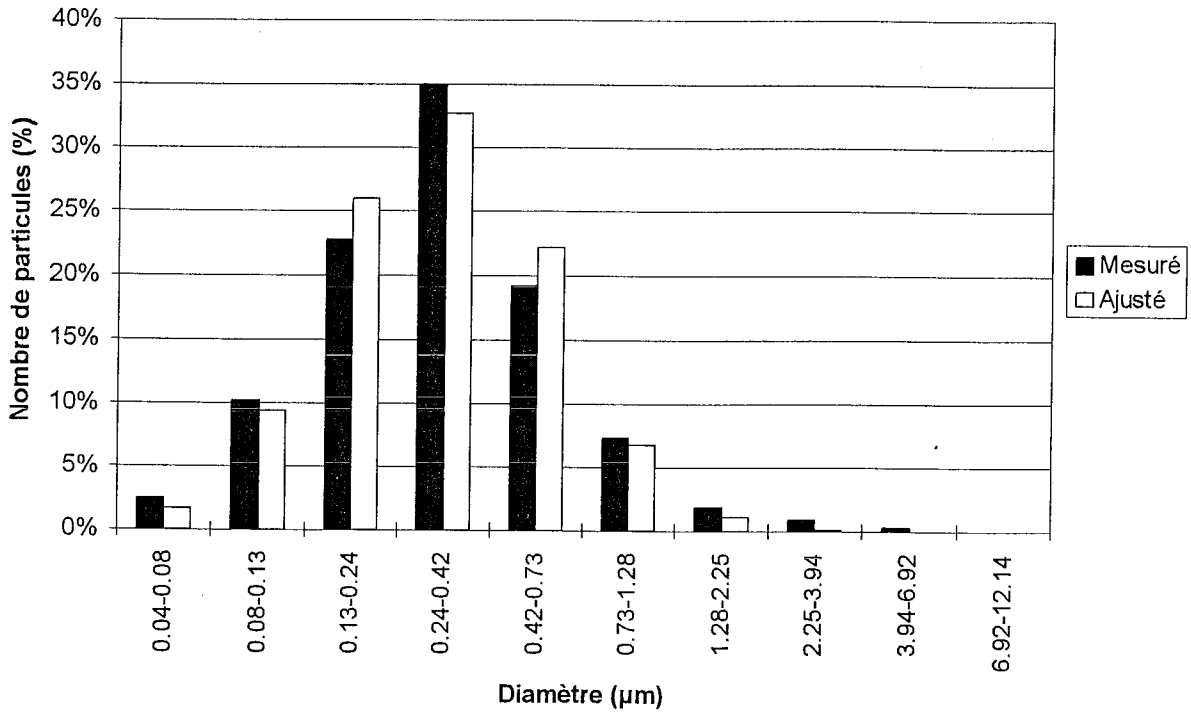


Figure I.10 : Exemple d'une répartition granulométrique mesurée sur un échantillon (printemps 1991) et de celle obtenue après justement selon une distribution log-normale.

Ce comptage permet, en outre, de déterminer les paramètres massiques (concentration massique et distribution granulométrique en masse de l'échantillon). En effet, à chaque particule dénombrée de diamètre effectif (D_{eff}), est associée une masse (m_i), calculée en considérant que la plupart de ces particules sont minérales. Par conséquent, la densité utilisée lors du calcul aura pour valeur la densité moyenne d'un aérosol minéral ($\rho = 2.5\ g.cm^{-3}$).La forme des particules est non sphérique et le calcul de la masse nécessite de prendre en compte un facteur de forme. Bergametti et al. (1992) ont ajusté la distribution granulométrique en masse d'un aérosol saharien déduite du comptage par la microscopie électronique en transmission et celle obtenue par impacteur en cascade. Le calcul de la masse à partir de la mesure du diamètre obtenue par la microscopie fait intervenir la valeur la densité moyenne d'un aérosol minéral et la forme des particules supposée sphérique. L'ajustement de la distribution ainsi obtenue suggère un facteur de correction de 1/8 . Ce facteur n'a pas pu être

contraint par des pesées compte tenu de la faible quantité de matière présente sur les filtres, qui reste de l'ordre de quelques centaines de nanogrammes. Nous avons pris une forme pour les particules correspondant à 1/8 de sphère. La masse de chaque particule est calculée selon :

$$m_i = \frac{1}{8}\rho.\frac{4}{3}.\pi.\left(\frac{D_{eff}}{2}\right)^3 \qquad (2)$$

m_i : masse de la particule (pg)

ρ : densité moyenne de l'aérosol minéral : 2.5 $g.cm^{-3}$

D_{eff} : Diamètre effectif (μm)

La concentration massique d'un échantillon, qui provient du comptage et de la conversion du nombre de particules en masse, a donc été déterminée de la façon suivante :

$$c_m = \frac{m_t}{v} \times \frac{s}{S} \qquad (3)$$

c_m : Concentration massique (pg/ml)

m_t : somme des masses des particules dénombrées sur la surface totale observée (pg)

v : Volume de neige filtrée (ml)

s : Surface de filtration (μm^2)

S : Surface totale observée (μm^2).

La distribution granulométrique en masse est déduite de la masse totale calculée pour chaque intervalle de taille. Toutes les données sont ensuite ajustées suivant une courbe log-normale pour obtenir la distribution granulométrique en masse en fonction du diamètre effectif.

Les résultats granulométriques *en nombre* reflètent l'abondance relative des petites particules alors que les résultats granulométriques *en masse* reflètent davantage l'abondance relative des grosses particules, qui sont en outre les moins nombreuses. Par conséquent, il est nécessaire de vérifier que le protocole de comptage, utilisé pour établir la distribution granulométrique en nombre, puisse fournir des résultats massiques représentatifs. La

concentration et la distribution granulométrique en masse ont été déterminées pour l'ensemble des analyses décrites figure I.9 et exploitées chapitre II. Compte-tenu des incertitudes introduites par le calcul de la masse d'une particule (hypothèses sur la valeur de la densité et la forme de la particule), il a été nécessaire de comparer ces résultats en masse obtenus par le dénombrement en microscopie à d'autres techniques d'analyse globale. Ainsi, pour un même échantillon, la concentration massique en particules a été comparée à la concentration élémentaire obtenue par la Spectrométrie de Fluorescence X qui est présentée au chapitre II . La distribution granulométrique en masse a été confrontée à celle obtenue par impacteur en cascade (Maenhaut et al., 1996 ; Maenhaut, 1997) sur des échantillons comparables. Dans ce dernier cas, il est impératif d'établir à partir de nos mesures la distribution granulométrique en masse en fonction *du diamètre aérodynamique.* Ainsi, si l'on imagine une particule de même masse (m_i) mesurée par impacteur en cascade, la masse s'exprimera en fonction du diamètre aérodynamique (D_{aer}) par la relation :

$$m_i = \rho.\frac{4}{3}.\pi.\left(\frac{D_{aer}}{2}\right)^3 \qquad (4)$$

m_i : masse de la particule (pg)

ρ : densité moyenne de l'aérosol minéral : 2.5 $g.cm^{-3}$

D_{aer} : Diamètre aérodynamique (μm)

En identifiant les relations (2) et (4), on obtient :

$$\frac{D_{eff}}{2} = D_{aer} \qquad (5)$$

Pour nos échantillons, la distribution granulométrique en masse, exprimée en fonction du diamètre aérodynamique, peut être ainsi directement comparée aux données de la littérature relatives aux mesures par impacteur en cascade.

3.3.2.3. La sélection des échantillons

Les analyses par la microscopie sont longues et nécessitent une sélection des échantillons. Ceux-ci sont choisis en fonction de la variabilité des concentrations élémentaires de l'aérosol minéral le long du puits. Comme il sera montré dans le chapitre suivant, la variation des concentrations indiquent outre une variabilité saisonnière, l'existence d'une variabilité interannuelle. Ceci devrait être pris en compte dans le choix des échantillons sélectionnés. Or, Fisher and Wagenbach (1996) observent une grande variabilité de la quantité de neige précipitante d'un site à l'autre le long d'une ligne est ouest du Groenland central. Cette différence spatiale lié à une différence du taux de précipitation induit à elle seule une variabilité des concentrations pour l'ensemble des espèces associées. En outre, Mayewski et al (1990a) précisent que quelque soient les espèces, une différence de concentration supérieure environ d'un facteur 2 peut être interprétée indépendamment de la quantité précipitante. Or nos échantillons présentent un maximum de concentration entre les années qui n'excède jamais cette valeur. Par conséquent, les échantillons ont été sélectionnés indépendamment de la variabilité interannuelle qui est probablement liée à une différence de la quantité de neige précipitante d'une année sur l'autre. Finalement, deux échantillons de printemps (1991 et 1989), et deux échantillons d'hiver (1990-1991 et 1989-1990), ont fait l'objet d'une analyse individuelle des particules. La datation de ces échantillons est développée dans le chapitre suivant.