

Un long chemin: De la calotte du Groenland aux analyses de Zurich

leur dosage au spectromètre de masse par accélérateur à l'EPF de Zurich.

De l'arctique au laboratoire de l'EAWAG

Les carottes de glace prélevées au Groenland sont découpées en portions de 55 cm de long, dont une part correspondant au maximum à un quart de la section transversale est conservée dans un sac en plastique scellé. Ces parts de cylindres sont alors transportées dans des caisses en polystyrène vers Dübendorf où elles sont stockées dans une chambre froide à -20°C en attendant d'être traitées (Photo 1). Quelques portions de glace sont ensuite découpées à la scie à ruban en sous-échantillons de petite taille (Photo 2) qui permettront une analyse chronologique de meilleure résolution. Avant le traitement à proprement parler, chaque sous-échantillon est tout d'abord rincé à l'eau distillée pour éliminer tout reste éventuel de boue de forage ou toute autre contamination extérieure. Ces échantillons de glace sont ensuite placés dans des bécchers et pesés avant de subir l'ajout d'une quantité bien déterminée de carrier ^9Be (Photo 3). La glace est alors mise à fondre dans un four à micro-ondes traditionnel (Photo 4) puis versée au goutte-à-goutte sur un échangeur de cations qui retient les ions de béryllium (Photo 5). L'échangeur de cations renfermant les ions de béryllium peut alors être conservé pendant plusieurs mois en attendant la poursuite du traitement.

Dans l'étape suivante, les ions de béryllium sont élués de l'échangeur de cations avec une solution d'acide puis mis en présence d'ammoniaque pour former un précipité d'hydroxyde de béryllium $[\text{Be}(\text{OH})_2]$ qui sera ensuite séparé du reste puis remis en solution par ajout d'acide. Pour que le béryllium livre des ions négatifs dans la source ionisante du spectromètre de masse par accélérateur, il doit être associé à un métal conducteur. Nous utilisons à cet effet de l'argent fourni par une solution de nitrate d'argent. Le béryllium et l'argent réagissent en formant un précipité d'hydroxyde. Pour l'analyse au spectromètre, le $\text{Be}(\text{OH})_2$ doit encore être oxydé. Pour ce faire, les échantillons sont brièvement pré-séchés sous une lampe à UV puis placés à 850°C dans un four à moufle (Photo 6) dans lequel le $\text{Be}(\text{OH})_2$ s'oxyde en l'espace de deux heures en BeO . Dans une dernière étape, les échantillons sont pressés dans des cibles de cuivre à travers un orifice de 1 mm de diamètre (Photo 7). Au bout de 24 heures, les échantillons sont enfin prêts (Photo 8) à être analysés au spectromètre de masse par accélérateur (Photos 9 et 10).

Les indices laissés dans les archives naturelles permettent de retrouver la trace de changements survenus par le passé au niveau de l'environnement planétaire. C'est pour suivre leur piste que nous nous sommes lancés dans l'étude détaillée d'une carotte de 3 km de long prélevée dans les glaces du Groenland. Couche après couche, la glace est soumise à des analyses comprenant notamment un dosage de béryllium 10 (^{10}Be), un radionucléide de grande importance pour les paléoclimatologues. L'étude des teneurs en ^{10}Be permet en effet de reconstituer l'évolution climatique d'époques très reculées de l'histoire de la Terre. Près de 10 000 échantillons de glace ont transité par le laboratoire de l'EAWAG au cours des dernières années pour y être préparés en vue de leur analyse par spectrométrie de masse par accélérateur à l'EPFZ/PSI.

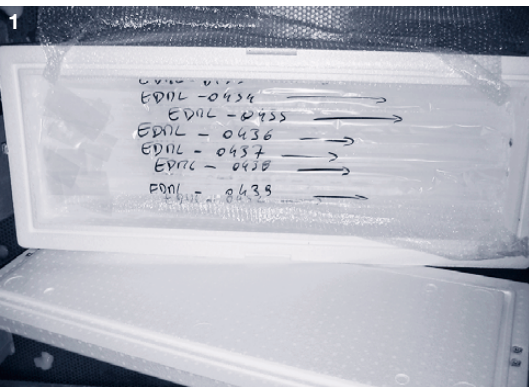
Près d'un million d'atomes de béryllium 10 (^{10}Be) se déposent chaque année avec les précipitations sur chaque cm^2 de la surface terrestre. Ces atomes de béryllium sont stockés couche après couche dans les glaces polaires. Si on considère une quantité moyenne globale de précipitations de 1 m par an, on peut estimer que 1 kg de glace renferme environ 10 millions d'atomes de ^{10}Be . A première vue, ce chiffre semble énorme, mais 10 millions d'atomes de béryllium 10 ne pèsent en définitive qu'environ 10^{-15} g. Cette quantité équivaut à une seule

goutte d'eau pour l'ensemble du lac de Constance. Le dosage de quantités aussi infimes pose un véritable défi à la chimie analytique. Accompagnant le développement de la spectrométrie de masse par accélérateur, une méthode élégante de préparation des échantillons a été établie à l'EAWAG (voir encadré). Le présent article a pour ambition de donner un aperçu des manipulations de routine effectuées dans ce cadre au laboratoire et de décrire comment les atomes de béryllium 10 sont extraits de la carotte de glace et préparés en vue de

Extraction et dosage du ^{10}Be

La méthode classique de dosage des radionucléides est basée sur leur décomposition radioactive. Cette démarche n'est cependant pertinente que si les radionucléides étudiés ont un temps de demi-vie suffisamment court. Il faut en effet qu'un nombre suffisant d'atomes se soit décomposé pendant une période de mesure raisonnable de quelques jours à quelques semaines pour que le dosage s'effectue avec une marge d'erreur acceptable. Et c'est bien là le problème du béryllium 10. Sa demi-vie est de 1,5 millions d'années, ce qui est bien trop long. Cela signifie en effet que sur les 10 millions d'atomes de ^{10}Be que compte un kg de glace, seuls 5 atomes se désintègrent en une année. Le dosage du béryllium 10 par la technique de comptage des décroissances radioactives est par conséquent voué à l'échec.

La spectrométrie de masse constitue une bonne alternative au comptage classique. Cette technique se sert du fait que la plupart des éléments sont présentes sous la forme de plusieurs isotopes de masses différentes. C'est également le cas du béryllium qui compte un isotope radioactif de masse atomique 10, le ^{10}Be , et un isotope non radioactif de masse atomique 9, le ^9Be . La spectrométrie de masse permet de déterminer le rapport entre deux isotopes, dans notre cas, le rapport isotopique $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$, ce qui permet de calculer assez facilement le nombre d'atomes de ^{10}Be présents dans un échantillon. Mais comme les échantillons de glace ne renferment que des quantités infimes de béryllium 9, on leur rajoute une quantité connue de cet isotope avant l'analyse (en général 0,2 mg). Le ^9Be ajouté joue un rôle de carrier et assure une extraction totale des quelques atomes de ^{10}Be intrinsèques à la glace en même temps que les atomes de ^9Be .



Photos: EAWAG



De l'EAWAG au dosage sur l'Hönggerberg

Nos échantillons sont caractérisés par des rapports isotopiques particulièrement faibles, de l'ordre de 10^{-13} , qui ne sont pas mesurables avec les spectromètres de masse classiques car ils se situent dans le domaine du bruit de fond qui constitue leur limite de détection. En conférant aux ions une très haute énergie, en appliquant une différence de potentiel d'accélération de plusieurs millions de volts au lieu de quelques milliers dans les processus classiques, il devient possible au niveau du détecteur non seulement de compter chacun des atomes, mais aussi de les identifier à partir de leur masse et de leur numéro atomique. C'est le seul moyen de permettre au détecteur de distinguer correctement les atomes, rares, de béryllium 10, au sein de la multitude d'autres atomes qui lui parviennent. La mesure en elle-même ne prend qu'une quinzaine de minutes. Ces spectromètres de masse à haute énergie ont besoin pour fonctionner d'une unité centrale d'accélération et sont donc appelés spectromètres de masse par accélérateur. L'un des premiers exemplaires au monde de ce type d'appareils est installé dans les locaux de l'EPF de Zurich sur le Hönggerberg et géré conjointement par cette EPF et par l'Institut Paul Scherrer. La partie centrale du spectromètre, un accélérateur tandem, a été construit dans les années 60 et a longtemps été utilisé à des fins de recherche fondamentale en physique atomique et nucléaire.

Au cours des 15 dernières années, près de 10 000 échantillons ont été préparés à l'EAWAG et analysés par le spectromètre de masse par accélérateur. Ce travail a permis d'étudier près de 5 km de carotte de glace et de déterminer la concentration en béryllium 10 des quelque 100 000 dernières années. Les quatre articles qui suivent (pages 8 à 18) montrent comment ces données brutes sur les concentrations en ^{10}Be peuvent être utilisées pour décrypter les évolutions climatiques et environnementales du passé.



Silvia Bollhalder (à gauche) et Irene Brunner (à droite) sont techniciennes au sein de l'équipe «Traceurs radioactifs» du département «Eaux superficielles» de l'EAWAG. Elles y sont notamment responsables des manipulations de routine de préparation des échantillons de glace.

Coauteurs: M. Vonmoos et J. Beer

