Dépôts de métaux lourds sur le manteau neigeux alpin français : cartographie de flux et identification des sources ; impact de la météorologie et du relief

Audrey Veysseyre

▶ **To cite this version:**

Audrey Veysseyre. Dépôts de métaux lourds sur le manteau neigeux alpin français : cartographie de flux et identification des sources ; impact de la météorologie et du relief. Environnement et Société. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2000. Français. NNT : . tel-00761372

HAL Id: tel-00761372
https://theses.hal.science/tel-00761372

Submitted on 5 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

TS 00/GRE1/0124/D
double

B.U.S. GRENOBLE
D 052 138049 1

A RECHERCHE SCIENTIFIQUE

LABORATOIRE
DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE
DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

DEPOTS DE METAUX LOURDS SUR LE MANTEAU NEIGEUX ALPIN FRANCAIS

Cartographie de flux et identification des sources

Impact de la météorologie et du relief

Audrey VEYSSEYRE

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Géophysique, Géochimie, Géomécanique

Date de la soutenance: 21 septembre 2000

Composition du jury :

M.	Freddy ADAMS	Rapporteur
M.	Claude BOUTRON	Directeur de thèse
M.	Laurent CHARLET	Président
M.	Christian ELICHEGARAY	Examinateur
M.	Christophe FERRARI	Co-directeur de thèse
M.	Alain VERON	Rapporteur

BIBLIOTHÈQUE SCIENCES GRENOBLE UNIVERSITAIRE

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement - CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 - Fax (33) 04.76.82.42.01
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

T800/GRE1/0124
DOUBLE

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

LABORATOIRE
DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE
DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

DEPOTS DE METAUX LOURDS SUR LE MANTEAU NEIGEUX ALPIN FRANCAIS

Cartographie de flux et identification des sources

Impact de la météorologie et du relief

Audrey VEYSSEYRE

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Géophysique, Géochimie, Géomécanique

Date de la soutenance: 21 septembre 2000

Composition du jury :

M.	Freddy ADAMS	Rapporteur
M.	Claude BOUTRON	Directeur de thèse
M.	Laurent CHARLET	Président
M.	Christian ELICHEGARAY	Examinateur
M.	Christophe FERRARI	Co-directeur de thèse
M.	Alain VERON	Rapporteur

BIBLIOTHÈQUE SCIENCES GRENOBLE UNIVERSITAIRE

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement - CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 - Fax (33) 04.76.82.42.01
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

10022685

Dans l'optique de fournir un cadre scientifique aux politiques de réduction des émissions de polluants atmosphériques (Convention de Genève sur la pollution transfrontière et à longue distance) ce travail se propose d'établir une cartographie de dépôts de métaux lourds dans le massif alpin français.

Pour ce faire, l'intégralité des précipitations neigeuses de deux hivers consécutifs (97-98 et 98-99) a été prélevée dans 15 sites de moyenne altitude (~2000m) du massif alpin, isolés de toute source de pollution locale. Nous avons ensuite transcris les concentrations de métaux dans la neige en flux de métal déposé pour la période concernée.

Au delà de ce travail de cartographie, cette étude s'attache également à identifier les sources de métaux déposés dans le manteau neigeux, en essayant notamment de discriminer les sources régionales des sources issues d'un transport à longue distance. Pour ce faire, la démarche de l'analyse isotopique du plomb a été utilisée, en parallèle avec une analyse des trajectographies de masses d'air conduisant aux précipitations neigeuses sur les sites de prélèvement.

Deux études de cas particuliers ont été développées. La première s'est attachée à caractériser le transfert air-neige, en collectant parallèlement des échantillons de neige et des filtres atmosphériques. La deuxième a permis de suivre la distribution spatiale des métaux en fonction de l'altitude et d'identifier ainsi l'influence des émissions de la vallée sur le dépôt.

Les principaux résultats de ce travail montrent que le dépôt de métaux lourds dans le massif alpin est principalement gouverné par l'important relief de ce dernier, qui constitue le premier véritable obstacle aux perturbations d'origine atlantique, majoritaires en Europe en période hivernale. Les polluants s'avèrent avoir une origine plutôt régionale (Région Rhône-Alpes et Italie) qu'issue d'un transport longue distance, ce qui est mis en évidence grâce à la composition isotopique du plomb. La détermination de cette signature fait également ressortir la contribution négligeable des émissions automobiles au plomb atmosphérique total, reflétant l'utilisation croissante de l'essence "sans plomb".

Mots clés: métaux lourds, pollution atmosphérique, Alpes, neige, aérosols, flux, composition isotopique du plomb, trajectographies de masse d'air.

Within the framework of the Geneva Convention on long range transboundary pollution, the aim of this work is to propose heavy metal deposition map in the French Alps.
To achieve that, all the snowy precipitation from two consecutive winters (97-98 and 98-99) have been collected in 15 medium altitude sites (~2000m) located in remote areas of the Alps. We've then transposed the snow heavy metal concentrations into metal fluxes deposited for the time period concerned.
Beyond this map-making work, this study is devoted to identify the metal sources, trying in particular to discriminate regional and long rang transport sources. To do so, we've used lead isotopic systematic, together with air masses back trajectories leading to the snow events. Two particular cases were developed. In the first one, snow and aerosols samples were collected at the same place to characterize the air/snow transfer. The second one shows the metals spatial distribution, as a function of altitude, and identify the valleys' emissions influence on metal deposition.
The principals results of this work show that heavy metal deposition in the Alps is mainly influenced by its massive relief, which is the first real barrier to air masses coming from Atlantic. It turns out that pollutants are not coming from long range atmospheric transport but rather from regional sources (Rhone-Alpes region and Italy). This study also brings out that lead from automobile emissions is now negligible compared to industrial emissions, due to the increasing use of unleaded petrol.

Key words: heavy metals, atmospheric pollution, Alps, snow, aerosols, fluxes, lead isotopic composition, air mass trajectories.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du "mythique" laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, je remercie Dominique RAYNAUD et Paul DUVAL de m'y avoir accueillie et d'avoir ainsi pu toucher du doigt ce petit monde de glace qui fait rêver...

Je tiens à remercier Christophe FERRARI pour la confiance qu'il m'a porté tout au long de ce travail et la grande liberté avec laquelle j'ai pu l'effectuer. J'ai apprécié avant tout de pouvoir mener ce travail à ma guise et d'être toujours suivie lorsque de nouvelles idées apparaissaient. Merci également pour les petites leçons de diplomatie, ce n'est pas encore au point mais ça rentre!

Merci à Claude BOUTRON pour m'avoir accueillie dans l'équipe "métaux lourds" et pour avoir supporté tant bien que mal mon "caractère" peut-être un peu trop enflammé à ses yeux.

Je remercie également Christian ELICHEGARAY, responsable ADEME de cette thèse, tout d'abord pour avoir défendu ce projet et permettre de le financer, mais également pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail au cours de ces trois années. Quoique souvent débordé, il a toujours su trouver un instant pour répondre à mes fréquentes sollicitations, qu'elles soient d'ordre scientifique ou purement matériel.

Cette thèse fait partie d'un plus vaste projet financé par l'ADEME mais également par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, je remercie Pascale EBNER pour l'avoir soutenu et lui avoir permis de voir le jour.

Un grand merci au président du jury, Laurent CHARLET, et surtout aux deux rapporteurs Freddy ADAMS et Alain VERON d'avoir accepté d'évaluer ce travail et de me permettre de l'améliorer par leurs commentaires.

Ce projet n'aurait pu prendre une telle ampleur sans la participation active des parcs nationaux des Ecrins et de la Vanoise, des parcs naturels régionaux de la Chartreuse, du Queyras et du Vercors, ainsi que de l'ASTER. Je désire exprimer toute ma reconnaissance à ces organismes pour m'avoir suivie dans cette entreprise et pour la confiance qu'ils m'ont accordé.

Je n'oublie pas bien sur d'adresser mes plus vifs remerciements à ma "troupe" d'échantillonneurs, tout d'abord pour leurs compétences purement techniques (il n'est pas si

facile d'effectuer des prélèvements par tout temps et toute neige, que ceux qui prétendent le contraire fassent un essai…) mais surtout pour la dimension humaine qu'ils ont donné à cette étude et leur grande implication. Merci à Fabrice ANTHOINE, Bruno ARGENTIER, Marcel BAISSET, Louis BANTIN, Philippe BENOIT, Michel BLANCHET, Pierre BONNEAU, Daniel BRIOTET, André BRUN, Guy CAULLIREAU, Laurent DELOMEZ, Christophe FERRIER, Bernard FOURGOUS, Michel FRANCOU, Daniel GERFAUD-VALENTIN, Sylvaine GRANDJEAN, Joseph JUGE, Jean-Paul MARTIN, Christophe MEYNIER, Pierre MONGELLAZ (et Nathalie!), Jean-José RICHARD-POMET, ainsi que les préleveurs d'un jour, j'espère ne pas en oublier. Je garde un très bon souvenir de leur accueil toujours chaleureux lors de mes "tournées" de collecte ou visites sur le terrain.

Merci également à Christian VINCENT de m'avoir accompagnée et guidée sur la mer de glace pour quelques kg de poudreuse, à Pascal UHUSS pour avoir plus que facilité mon travail à l'Alpe du Grand Serre (et également pour le baptême en ratraque!), ainsi qu'à Robert GUILLERMET pour l'accès à la station d'Orelle.

Ce travail a bénéficié de l'aide précieuse de nombreuses collaborations avec diverses équipes étrangères. En Italie (Département des Sciences de l'Environnement, Université de Venise), un grand merci à Carlo BARBANTE et Giulio COZZI pour leur accueil si sympathique et les soirées passées devant l'ordinateur pour obtenir les données à temps (et puis pour le tiramisu!), merci aussi à Tania BELLOMI pour la visite guidée de Venise et les bonnes adresses. En Belgique (Département de Chimie, Université d'Anvers) je remercie Freddy ADAMS et Monika HEISTERKAMP pour la rapidité des analyses. En Australie (département de physique appliquée, Université de Curtin, Perth) il m'est particulièrement agréable de remercier Kevin ROSMAN pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir consacré 3 mois de son temps. Merci à Andreas BOLLHOFER pour les cours de spectro, ainsi que Graeme BURTON et Paul VILLALONGA pour leur aide à toute heure du jour et de la nuit!

Merci bien sur à Katja VAN DE VELDE, devenue "australienne" au cours de ma thèse, pour tous les conseils techniques de salle blanche et de spectro, que ce soit en France ou en Australie, pour nos discussions scientifiques qui faisaient "avancer" la science des métaux lourds, mais aussi pour les autres plus terre à terre qui permettaient de mieux supporter les longues heures de "vaisselle" en salle blanche! Merci aussi pour m'avoir fait découvrir l'Australie et noël sur la plage, cela restera forcément dans les annales…

AVANT-PROPOS (iii)

Un grand merci à l'ensemble du personnel du laboratoire (et surtout à toute la troupe des "anciens", pardonnez moi l'expression, devenus ex-glaciologues ou en passe de le devenir au cours de mon passage au labo!) qui, par un mot gentil, un conseil qui dépanne, a su faire de ce lieu de travail un lieu de vie agréable, où l'on découvre que ses collègues de bureau peuvent aussi devenir des amis. Car c'est aussi ça la richesse d'une thèse, tous les bons moments partagés avec Bruno, Delf, Laurence, Laurent, Stephan (et le chat!), sur les marches de la cafet', à refaire un monde meilleur pour ce pauvre thésard devant une tasse de thé…

Mes parents, fidèles à eux-mêmes, m'ont été d'un grand soutien, toujours là avec une oreille attentive, que ce soit pour leur exposer mes doutes ou mes derniers résultats "sensationnels"! Je les remercie du fond du cœur pour m'avoir permis de suivre ces belles études sans soucis. Mon père a également endossé le rôle de préleveur aguerri, toujours prêt à sauter sur ses skis au moindre flocon tombé, et me motivant quand l'hiver n'en terminait plus… Toujours lui sur la mer de glace, le ski dans une crevasse mais décidé à continuer les prélèvements coûte que coûte. Encore lui au fond d'un puits de 3 mètres sur le glacier de la Girose, à pelleter pour la science des kilos de neige sans se ménager… Il aura suivi ce travail de bout en bout, jusqu'à la lecture finale du manuscrit, se plongeant dans des histoires d'isotopes abracadabrantes, et pour toutes ces formidables prouesses, je ne le remercierai jamais assez!

Enfin, Jérôme a toujours été là pour m'accompagner au cours de ces années, apaisant les tempêtes et effaçant les moments de doute, remettant les choses à leur véritable place, cela n'a pas toujours du être facile, bravo pour l'exploit et merci pour cette vie…

Table des matières

Introduction générale.....9

1. Sources, transport et dépôt des métaux lourds..... ...17

1.1. Sources, utilisations et toxicité des métaux traces 19

1.2. Comportement à l'émission et devenir dans l'environnement des métaux traces.....24

1.3. Transport et modes de déposition de ces métaux traces.....26

1.3.1. Le dépôt sec.....26

1.3.2. Le dépôt humide.....27

1.4. Les autres supports d'études des retombées atmosphériques en métaux lourds: mousses, lichens, sédiments, tourbières, pluies. 28

1.4.1. Les mousses et lichens 28

1.4.2. Les sédiments et tourbières 30

1.4.3. Les pluies 30

1.5. Un support d'étude original: le manteau neigeux saisonnier 31

2. Stratégies adoptées pour la mise en place des campagnes de prélèvements 35

2.1. Période d'étude 37

2.2. Stratégie d'implantation des sites 37

2.2.1. Définition du domaine d'étude.....37

2.2.2. Découpage du domaine d'étude.....38

2.2.3. Paramètres pour le choix d'implantation des sites.....39

2.2.3.1. Moyenne altitude 39

2.2.3.2. Autres paramètres.....40

2.3. Implantation des sites de prélèvement 40

2.4. Stratégie de prélèvement des échantillons 46

2.4.1. Recherche de partenaires.....46

2.4.2. Elaboration d'un protocole de prélèvement.....47

3.Traitement des échantillons et techniques analytiques 51

3.1. Techniques de salle blanche 53

3.2.Conditionnement des échantillons de neige, préparation d'aliquotes.....54

3.3. Préparation et traitement des filtres atmosphériques 55

3.4. Spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (SAAFG.).....56

3.4.1. Principe 56

3.4.2. Appareillage 57

3.4.3. Précision des mesures 57

3.5. L'ICP-MS Haute résolution 57

3.5.1. Caractéristiques 57

3.5.2. Fonctionnement de l'ICP-MS HR 58

3.5.3. Précision 59

3.5.4. Comparaison avec des valeurs certifiées..... 59

3.5.5. Comparaison de la mesure de Pb, Cd, Cu et Zn par ICP-MS et SAAFG...60

3.6. Le TIMS (Spectromètre de Masse à Ionisation Thermique) 61

3.6.1. Principe de la spectrométrie de masse 61

3.6.2. Appareillage 61

3.6.3. Principe de la dilution isotopique 62

3.6.4. Calibration du spectromètre de masse..... 63

3.6.5.Traitement des échantillons 63

3.6.5.1. Préparation des filtres atmosphériques.....64

3.6.5.2. Préparation des échantillons de neige 65

3.6.6. Chargement des échantillons.....65

3.6.7. Comparaison de la mesure du plomb par TIMS et SAAFG.....66

3.7. GC-ICP-TOFMS (Gas Chromatography - Inductively coupled plasma-Time-of-flight mass spectrometry).....66

3.7.1. Appareillage 66

3.7.2. Préparation des échantillons 67

3.7.3. : Caractéristiques analytiques.....67

3.7.4. : Détermination des concentrations.....68

4- Détermination des régions sources.....70

4.1. Les masses d'air en Europe: régime général 72

4.2. Particularités de la météorologie de montagne 73

4.2.1. types de perturbations et nuages associés 73

4.2.2. le phénomène de couche d'inversion thermique 74

4.2.3. Conséquences sur la distribution des polluants 75

4.3. Identification de l'origine des masses d'air pour les événements étudiés, classification par secteur 77

4.4. Identification des sources régionales.....81

4.4.1. Localisation géographique des principaux sites industriels régionaux 81

4.4.2. Inventaire national d'émissions métalliques 84

5- Estimation des flux de retombées atmosphériques sur le manteau neigeux alpin..... ..90

5.1. Cartes de dépôt atmosphérique de métaux lourds sur le massif alpin...93

5.1.1.Transcription en terme de flux atmosphérique total.....93

5.1.2. Le Plomb.....95

5.1.3. Le Cadmium.....99

5.1.4. Le Zinc..... 102

5.1.5. Le Cuivre..... 105

5.1.6. L'Arsenic.....107

5.1.7. L'Argent.....109

5.1.8. Le Nickel 110

5.1.9. Le Chrome 110

5.2. Comparatif avec d'autres études récentes de flux de métaux lourd.....112

5.2.1. En France.. 112

5.2.2. En Europe et Amérique du Nord 115

5.3. Comparatif en terme de concentrations avec d'autres données de neige.....117

5.3.1. Neige et glace alpine 117

5.3.2. Manteau neigeux saisonnier.....119

5.4. Relation flux de métal / flux d'eau et conséquences sur la distribution des polluants.....120

5.5. Interprétation en terme de rapports inter-métaux, corrélations avec les sources régionales..... 123
5.5.1. Tendance générale 123
5.5.2. Tendance au sein des massifs alpins..... 124
5.5.3. Tendance pour un même apport de masse d'air..... 127
5.6. Comparatif entre les émissions régionales de métaux lourds et le dépôt observé dans le massif alpin 128

6. Identification des sources: la démarche isotopique..... 131
6.1. Utilisation de la signature isotopique du plomb 131
6.1.1. Caractéristiques 131
6.1.2.Utilisation des isotopes du plomb dans le cadre d'études géochimiques133
6.2. Caractérisation isotopique des sources françaises de Plomb.....135
6.2.1.: Sources naturelles.....135
6.2.2. Sources anthropiques 136
6.2.2.1.: Emissions automobiles.....136
6.2.2.2.: Emissions industrielles.....137
6.3. Signature isotopique des régions sources définies à partir des trajectographies de masses d'air 139
6.3.1. signature isotopique dans le Sud-Est de la France et à Genève.....139
6.3.2.: signature isotopique en Grande-Bretagne.....140
6.3.3.: Signature isotopique en Espagne.....140
6.3.4.: Signature isotopique en Afrique du Nord.....140
6.3.5: Signature isotopique en Italie 141
6.3.6: Signature isotopique au Canada et aux Etats-Unis 141
6.4. Impact des sources 142
6.4.1. Sources longue distance 142
6.4.2. Sources régionales.....144
6.4.3. Variabilité géographique.....148

7 - Etude de cas: relation air / neige sur le site de l'Alpe du Grand Serre et distribution des polluants en fonction de l'altitude dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne. 151

7.1. Relation air / neige sur le site de l'Alpe du Grand Serre 153

7.2. Distribution des polluants en fonction de l'altitude dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne. 161
7.2.1. Caractéristiques des échantillons.....162
7.2.1.1. Vallée de Chamonix (vallée de l'Arve, Haute Savoie) 162
7.2.1.2.: Vallée de la Maurienne (vallée de l'Arc, Savoie).....165
7.2.2. Distribution des métaux en fonction de l'altitude 166
7.2.3. Discrimination des sources et contribution des émissions de vallée par l'approche isotopique 169
7.2.4. Identification et contribution de la source automobile.....175
7.2.5. Modélisation du transport des polluants 178

Conclusion et perspectives.....180
Références bibliographiques.....186
Annexes.....204
Publications..... 234

Liste des figures et tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1: Caractère essentiel / toxique des différents métaux étudiés 23

Tableau 1.2.: Doses maximales admissibles dans l'eau du robinet 24

Chapitre 2

Figure 2.1. : Localisation du domaine d'étude et des différents sites de prélèvements 42

Tableau 2.1.: Présentation des sites choisis pour l'étude des dépôts de métaux lourds. 43

Chapitre 3

Tableau 3.1.:Caractéristiques analytiques de la méthode 67

Figure 3.1. : Chromatogramme d'un échantillon de neige 68

Chapitre 4

Figure 4.1.: Classification par secteur des arrivées de masses d'air sur l'Europe 73

Tableau 4.1: Répartition des arrivées de masses d'air par secteur et par hiver 79

Figure 4.2.: Classification des trajectographies par secteur d'arrivée de masses d'air 80

figure 4.3: localisation parallèle des sites de prélèvements et des industries sources potentielles dans les Alpes françaises 83

Chapitre 5

Figure 5.1.: flux journalier de plomb dans les massifs alpins 96

Figure 5.2.: Comparaison des flux d'enrichissement moyen en Pb pour les deux hivers 99

Figure 5.3.: flux journalier de Cadmium dans les massifs alpins 100

Figure 5.4.: Comparaison des flux d'enrichissement moyen en Cd pour les deux hivers 102

Figure 5.5.: flux journalier de Zinc dans les massifs alpins 103

Figure 5.6.: Comparaison des flux d'enrichissement moyen en Zn pour les deux hivers 104

Figure 5.7.: flux journalier de cuivre dans les massifs alpins 106

Figure 5.8: Comparaison des flux d'enrichissement moyen en Cu pour les deux hivers 107

Figure 5.9.: flux journalier d'Arsenic et d'Argent dans les massifs alpins 108

Figure 5.10.: flux journalier de Nickel et de Chrome dans les massifs alpins 111

Tableau 5.1.: Flux journaliers de métaux lourds (en g / km^2) dans 3 sites ruraux français et le massif alpin. 114

Tableau 5.2.: flux journaliers de métaux lourds (en g / km^2) dans des sites européens et nord américains. 116

Tableau 5.3.: Comparaison des concentrations moyennes en métaux lourds dans les massifs alpins aux concentrations obtenues dans la carotte du col du Dôme 118

Figure 5.11: Relation entre le flux journalier de Zinc et le flux d'eau au sein des différents massifs alpins pour les hivers 1997-98 et 1998-99. 121

Figure 5.12: Flux moyens d'eau sur les massifs alpins pour les hivers 97-98 et 98-99. 122

Figure 5.13.: Corrélation Zn-Cd au sein de tous les massifs 123

Tableau 5.4.: comparaison émissions régionales / dépôt sur le massif alpin 129

Chapitre 6

Figure 6.1.: Relations génétiques entre uranium, thorium et plomb 132

Figure 6.2. : formation du minerai de plomb 132

figure 6.3: Composition isotopique (^{206}Pb / ^{207}Pb) et tonnage des gisements de Pb (Zn, Cu) d'importance mondiale. 134

Figure 6.4.: Composition isotopique des principaux gisements mondiaux de plomb 133

Figure 6.5. : Composition isotopique d'échantillons de neige du massif alpin et d'aérosols atmosphériques issus de villes européennes 143

Figure 6.6.: Composition isotopique des sources potentielles régionales et des échantillons de neige du massif alpin 145

Figure 6.7: Signature isotopique de différents massifs pour un même événement neigeux (même origine de masse d'air) 149

Chapitre 7

Figure 7.1.: Composition isotopique des échantillons de l'Alpe du Grand Serre et des différentes sources régionales 154

Tableau 7.1.: Composition isotopique et concentration en Plomb et Barium des échantillons de neige collectés sur le site de l'Alpe du Grand Serre et à Grenoble. 155

Tableau 7.2.: Composition isotopique et concentration en plomb et barium des aérosols collectés sur le site de l'Alpe du Grand Serre et à Grenoble. 155

Figure 7.2: composition isotopique des échantillons de neige et des filtres atmosphériques prélevés sur le site de l'Alpe du Grand Serre. 157

Figure 7.3. : Evolution de $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans l'air et dans la neige au cours du temps 159

Figure 7.4.: Localisation des sites de prélèvement dans la vallée de Chamonix 163

Figure 7.5.: Localisation des sites de prélèvement dans la vallée de la Maurienne 164

Figure 7.6. : Profil altitudinal des concentrations en, Zn, Pb et Cu à Chamonix 167

Tableau 7.3.: Composition isotopique et concentrations en plomb et barium des échantillons de neige collectés à différentes dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne au cours de l'hiver 1999. 169

Figure 7.7.: Composition isotopique des échantillons de vallées prélevés à différentes altitudes et des différentes sources régionales. 170

Figure 7.8: Signature isotopique des échantillons de neige de Chamonix prélevés à différentes altitudes. 172

Figure 7.9.: Identification de pôle de contamination sur le site de Chamonix 173

Tableau 7.4. : Concentrations en organo-plomb des échantillons de neige collectés dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne au cours de hivers 97-98 et 98-99 176

INTRODUCTION GENERALE

1. Les métaux dans l'environnement

Au cours des dernières décennies, un intérêt croissant concernant la contamination de l'environnement par les métaux traces est apparu, et de nombreuses études ont été menées pour expliquer le comportement de ces métaux et leur impact sur la faune et la flore (Nriagu, 1984; Pacyna et Winchester, 1990). La production industrielle, la génération d'énergie et le trafic automobile ont accru de façon significative le niveau de ces polluants dans l'environnement global et les cycles bio géochimiques naturels de nombreux métaux traces sont désormais notablement affectés par les activités humaines (Nriagu, 1990a). Cette influence se manifeste par l'accumulation de ces composés dans les différents réservoirs environnementaux et par des modifications dans les processus d'échange de ces éléments entre les différents réservoirs.

Les composés métalliques se trouvent émis dans l'atmosphère sous de nombreuses formes. Ces émissions atmosphériques ont une origine naturelle (terrestre, marine, volcanique, biogénique) aussi bien qu'anthropique (combustions, processus industriels, automobiles), mais cette dernière composante a largement pris le pas sur les émissions naturelles ces dernières décennies (Pacyna, 1986). Des mesures fiables sur les flux et les caractéristiques des différentes sources d'émissions sont alors nécessaires afin d'estimer l'importance des émissions anthropiques relativement aux émissions naturelles, et de déterminer ainsi dans quelle mesure les émissions anthropiques ont modifié les cycles bio géochimiques naturels de ces éléments traces (Nriagu, 1989; 1990a; Pacyna, 1984; 1986; 1987; 1995).

Cette contamination de l'atmosphère par les métaux traces n'est pas récente. Elle a débuté avec la domestication du feu, les métaux lourds rejetés lors de la combustion du bois se déposant dans l'environnement immédiat des grottes (Nriagu, 1996). Puis, avec la découverte de la métallurgie, son développement rapide et son rôle clé pour l'économie, une pollution régionale et globale est apparue, qui n'a eu de cesse d'augmenter au fur et à mesure que les cultures évoluaient et découvraient de nouveaux procédés d'extraction et de travail des métaux. Les premières traces d'une pollution atmosphérique globale en cuivre et en plomb datent ainsi de l'époque romaine (Hong *et al.*, 1994; 1996). La révolution industrielle a connu la plus forte croissance en termes d'émissions de métaux, et aujourd'hui encore, malgré les nombreuses réglementations, les activités humaines demeurent les processus dominants affectant les cycles naturels pour la majorité de ces métaux.

2. Les Charges Critiques et le protocole "Métaux Lourds"

La prise en compte de critères d'impact joue un rôle de plus en plus déterminant dans l'élaboration des réglementations et des normes en matière d'environnement. Ceci est particulièrement vrai dans le domaine de la pollution atmosphérique où les objectifs de réduction des émissions de polluants de l'air négociés au sein de la CEE / ONU (Convention de Genève sur la pollution transfrontière et à longue distance) cherchent notamment à se fonder sur une appréciation scientifique des risques et de leurs impacts sur les écosystèmes. Pour répondre à ce besoin, l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) a mis en place et animé, depuis la fin des années 80, des travaux menés en France sur les charges critiques, en vue de répondre en particulier aux besoins du Ministère de l'Environnement lors de l'élaboration de protocoles sur les polluants atmosphériques. Ce travail a tout d'abord été initié à la suite des travaux sur les effets des dépôts acides et azotés sur les écosystèmes naturels terrestres et aquatiques, et a débouché sur la création (ou la révision) de protocoles sur le soufre (1985 et révision en 1994), les oxydes d'azote (1988) et les composés organiques volatils (1991). Ces travaux se sont ensuite étendus à d'autres polluants tels que les composés organiques persistants et les métaux lourds (1998).

Les charges critiques correspondent à des seuils de contamination des milieux au-delà desquels des effets indésirables et nocifs peuvent survenir et détériorer les forêts, les sols, les

cultures, les eaux de surface... Les effets indésirables peuvent apparaître à court ou long terme et comprennent des changements des caractères chimiques des sols et des eaux qui pourraient affecter directement ou indirectement des organismes vivants, et des changements des caractères des organismes et populations eux-mêmes. Les seuils sont définis très différemment en fonction des polluants et de leur mode d'action. Dans le cas des métaux lourds, ces seuils sont exprimés en concentration de métaux dans les sols ou les milieux aquatiques. Leur calcul prend en compte de nombreux facteurs environnementaux qui influencent le comportement des éléments traces métalliques, tels que le type de végétation, la géologie du substrat ou encore différentes caractéristiques physico-chimiques qui décrivent l'état du sol (en particulier le pH, la teneur en argile, en calcium et en matière organique) et qui jouent un rôle important sur la mobilité des métaux (De Vries et Bakker, 1996).

La détermination de niveaux de charges critiques a pour objectif de fournir un cadre scientifique aux politiques de réduction des pollutions atmosphériques négociées au sein de la convention de Genève. Un protocole portant sur les préoccupations environnementales associées au transport à longue distance des métaux lourds a été adopté le 24 juin 1998, à Arhus (Danemark). Il vise à réduire les émissions provenant des sources industrielles (industrie du fer et de l'acier et industrie des métaux non ferreux), des processus de combustion (production d'électricité, transport routier) et de l'incinération des déchets. Il établit des limites pour les émissions provenant des sources fixes et propose de recourir aux meilleurs techniques disponibles, comme les filtres spéciaux, épurateurs ou procédés sans mercure, pour respecter ces limites.

Ce protocole concerne en première priorité le plomb, le cadmium et le mercure, du fait de leurs impacts déjà observés sur l'homme et l'environnement (Davis et Elias 1996; Akagi *et al.*, 1995). Dans une liste de seconde priorité, sont considérés les éléments traces métalliques dont les effets éco-toxicologiques semblent actuellement moins problématiques ou tout simplement plus difficiles à étudier, soient l'arsenic, le chrome, le cuivre, le nickel, le sélénium et le zinc. Le protocole prévoit d'étendre ultérieurement le champ d'application de la réglementation à d'autres métaux lourds dont les émissions dans l'atmosphère donnent lieu à un transport à longue distance, aboutissent à une forme bio-disponible du métal, et ont des effets nocifs importants sur la santé des populations et l'environnement.

3. Objectifs de l'étude

Le premier objectif des travaux sur les charges critiques, financés par l'ADEME et le Ministère de l'Environnement et coordonnés par l'ADEME, a été de rassembler les données disponibles en termes de charges critiques pour l'ensemble de la France. En second lieu, il s'agissait d'acquérir les nouvelles données nécessaires afin d'établir tout d'abord des cartes de sensibilités des écosystèmes, puis des cartes de charges critiques, et enfin des cartes d'excès de polluants, de façon à évaluer les réductions d'émissions nécessaires pour préserver les milieux naturels européens. Ces cartes d'excès de polluants vis à vis de la sensibilité des différents écosystèmes ne peuvent être établies qu'à condition de posséder des données suffisamment précises sur le dépôt atmosphérique de ces métaux dans différentes régions, et de pouvoir ainsi superposer ces cartes de dépôt à celles de charges critiques pour en tirer les conclusions nécessaires. Notre étude vient s'insérer dans ce programme général, en se proposant d'établir une cartographie des dépôts de métaux lourds dans les Alpes Françaises, en utilisant le manteau neigeux saisonnier comme piège de ces polluants.

Le choix d'implantation de cette étude fait suite à de précédents travaux sur les dépôts atmosphériques de polluants (tels que le dioxyde de soufre) à l'échelle du territoire français, sur 200 sites environ, de 1850 à 1990 (Ulrich et Williot, 1993; Dambrine *et al.*, 1995). Ces sites couvraient principalement la région des Vosges, les Ardennes, le Nord-Est, le Sud-Est, le Sud-Ouest, la région Rhône-Alpes, la région Parisienne. Les principaux enseignements de ces mesures sont que les dépôts de polluants atmosphériques les plus élevés concernent essentiellement les régions du Nord-Est de la France, mais également quelques régions proches des grandes vallées, comme la vallée de la Seine, la Loire, la Gironde et la vallée du Rhône. Le massif alpin a donc été choisi pour notre étude, de par sa localisation au sein d'une région fortement industrialisée qu'est la région Rhône-Alpes. Notre étude concerne cependant des sites éloignés de toute source de pollution immédiate, afin d'éviter d'une part de mesurer une pollution très locale, et afin d'obtenir, d'autre part, un niveau de "bruit de fond". Pour ce faire, un découpage du massif alpin a été effectué en fonction de critères essentiellement météorologiques, mais également pratiques, et 14 sites de prélèvement ont été installés pour des collectes systématiques des chutes de neige tout au long de l'hiver. ***La première finalité de ce travail est donc d'arriver à transcrire ces dépôts de métaux lourds en terme de flux, et d'obtenir une cartographie des flux hivernaux de métaux lourds dans les Alpes françaises.***

L'une des originalités de ce travail est tout d'abord la grande diversité des sites de prélèvements mis en place, et leur nombre relativement important. Ces caractéristiques permettent ainsi d'obtenir une bonne représentativité de nos mesures pour une large partie de l'Arc Alpin français. La multiplicité des sites de collecte a nécessité l'implication étroite de partenaires locaux tels que les parc nationaux, régionaux et les réserves naturelles, par le biais des agents des parcs qui ont effectués une grande partie des prélèvements. Cette collaboration avec les responsables et acteurs de la protection des milieux naturels directement concernés constitue également une originalité de ce travail de thèse.

Ensuite, l'utilisation du manteau neigeux pour estimer le dépôt de métaux lourds est lui aussi un aspect novateur de ce travail. En effet, les études existantes à ce jour font apparaître une large utilisation des mousses comme support du dépôt métallique, du fait de leurs propriétés de fixation efficaces (Reinmann *et al.*, 1997). Cependant, cette technique présente de nombreux inconvénients (comme les interactions mousse-métal, la résolution temporelle faible) dont le principal est qu'elle ne permet pas d'accéder à un calcul de flux. L'utilisation du manteau neigeux permet de palier à ces problèmes et autorise une résolution temporelle très fine puisque chaque chute de neige est différenciée de la précédente. Les différentes techniques de suivi du dépôt métallique, avec leurs avantages et inconvénients, seront exposées au cours du chapitre suivant.

La mesure des concentrations des métaux dans les précipitations nous donne des indications sur la distribution spatiale de ces espèces mais également sur leur variabilité temporelle (Galloway *et al.*, 1982; Atteia, 1994). Compte tenu des variations importantes des concentrations en métaux dans les précipitations selon les saisons, le type et la durée de la précipitation, la direction des vents, le temps entre deux précipitation, il était alors nécessaire d'établir un programme d'échantillonnage complet et ce sur une période suffisamment longue pour tenir compte d'un ensemble de paramètres le plus complet possible. Notre travail s'est donc déroulé sur deux années consécutives, de 1997 à 1999, avec une collecte de la quasi-intégralité du manteau neigeux pour l'hiver 98-99, et d'une partie seulement des précipitations pour l'hiver 97-98, cette étude ayant démarré seulement en octobre 1997. La stratégie d'implantation des sites et de collecte des échantillons sera décrite en détail dans le chapitre 2.

Les éléments Pb, Cd, Zn, Cu, As, Ni, Cr et Ag ont été analysés au cours de cette étude, en accord avec les priorités définies par le protocole sur les métaux lourds. Seuls le mercure et le sélénium n'ont pu être déterminés, pour des raisons pratiques pour le premier (notre méthode de prélèvement n'est pas adaptée à ce polluant) et analytiques pour le second (problème d'interférences couplé à une faible limite de détection). Nous avons également analysés nos échantillons en Al qui sert de référence crustale, nous permettant d'évaluer la composante naturelle de ces dépôts. Finalement, quelques échantillons ont été analysés en isotopes du plomb et en organo-plomb. Les techniques analytiques utilisées seront décrites dans le chapitre 3.

Au delà de ce travail de cartographie des flux de métaux lourds dans le massif alpin, nécessaire à l'ADEME pour la détermination des cartes d'excès de polluants, cette étude s'attache également à identifier les sources de métaux lourds déposés dans le manteau neigeux, en essayant notamment de discriminer les sources régionales des sources issues d'un transport à longue distance. Pour atteindre ce second objectif, la démarche de l'analyse isotopique du plomb a été utilisée, en parallèle avec une analyse des trajectographies de masses d'air arrivant sur les sites de prélèvement et conduisant aux précipitations neigeuses (chapitre 6).

Finalement, deux études de cas particuliers ont été développées afin d'arriver à une meilleure connaissances des processus de dépôt des métaux lourds, ainsi que du transfert air neige. La première étude s'est attachée à caractériser le transfert air-neige, en collectant parallèlement des échantillons de neige et des filtres atmosphériques sur un site d'altitude situé à environ 30km de Grenoble. La démarche isotopique a également été utilisée dans ce cas pour arriver à une meilleure discrimination des sources. La deuxième étude concerne deux vallées alpines, les vallées de Chamonix et de la Maurienne, où des prélèvements ont été effectués à différentes altitudes pour un même évènement neigeux, afin d'étudier la distribution spatiale en fonction de l'altitude et d'identifier ainsi l'influence des émissions de la vallée sur le dépôt (chapitre 7).

Ainsi, les différents objectifs que nous nous sommes fixés devraient permettre, tout en fournissant des documents quantitatifs nécessaires à l'avancée des réglementations, de progresser dans la compréhension des processus de transport et de dépôt des métaux dans le contexte particulier du massif alpin.

CHAPITRE 1:

SOURCES, TRANSPORT

ET DEPOT DES METAUX LOURDS

1. Sources, transport et dépôt des métaux lourds.....19

1.1. Sources, utilisations et toxicité des métaux traces.....19

1.2. Comportement à l'émission et devenir dans l'environnement des métaux traces.....24

1.3. Transport et modes de déposition de ces métaux traces.....26

1.3.1. Le dépôt sec.....26

1.3.2. Le dépôt humide.....27

1.4. Les autres supports d'études des retombées atmosphériques en métaux lourds: mousses, lichens, sédiments, tourbières, pluies. 28

1.4.1. Les mousses et lichens.....28

1.4.2. Les sédiments et tourbières.....30

1.4.3. Les pluies.....30

1.5. Un support d'étude original: le manteau neigeux saisonnier.....31

1. Sources, transport et dépôt des métaux lourds

1.1. Sources, utilisations et toxicité des métaux traces

Les sources naturelles et anthropiques des différents métaux étudiés au cours de ce travail, leur utilisation ainsi que leur toxicologie sont présentées ci-dessous (présentation par ordre alphabétique):

Aluminium (Al) (Savory and Wills, 1991)

Sa source naturelle principale est liée à l'érosion de la croûte terrestre, dont il est le composant à ~ 8%. Les autres contributions naturelles (émissions volcaniques, océans etc.) sont négligeables. Les émissions anthropiques sont mal connues, mais il ne fait aucun doute qu'elles sont globalement très inférieures aux émissions naturelles. De ce fait, cet élément est utilisé comme élément de référence pour déterminer la contribution d'origine crustale de nos échantillons. Ses émissions anthropiques sont principalement liées à la production primaire d'aluminium et sont constituées essentiellement d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et de fluorures d'aluminium (AlF_3/Na_3AlF_6), particules de grande taille qui se déposent très près des sources. Le métal sous sa forme ionique se révèle être très toxique, et est supposé être impliqué en tant qu'agent neurotoxique dans la maladie d'Alzheimer.

Argent (Ag) (Petering et McClain, 1991)

Ag est un métal noble très ductile et bon conducteur, de ce fait il est largement utilisé pour des applications industrielles et médicales. A ce jour, la large distribution de cet élément dans l'environnement ne pose pas de sérieux problèmes de santé pour l'être humain, il est cependant toxique pour les organismes aquatiques. Il est principalement émis en tant que produit dérivé lors de l'extraction des minerais de plomb, zinc, cuivre et étain, ainsi qu'au

cours de l'incinération de déchets et dans les boues d'égouts. Ainsi, même si Ag n'est présent qu'en faibles quantités dans l'environnement, on le retrouve dans tous les compartiments environnementaux comme dans la chaîne alimentaire. La croûte terrestre est vraisemblablement la source naturelle principale, alors que pour les émissions anthropiques les activités minières mais surtout la métallurgie et l'incinération des déchets sont les sources principales.

Arsenic (As) (Léonard, 1991)

A l'état naturel, As a pour principale origine les émissions volcaniques. En ce qui concerne les émissions anthropiques, il est principalement émis par la combustion du charbon (de 0.5 à 93 mg/kg, valeur moyenne: 17.7mg/kg et jusqu'à 1500mg/kg pour le charbon "marron"), en tant que produit dérivé lors de l'extraction de Pb, Ni et Cu, et par les insecticides et herbicides (sels d'arsenic). Il est considéré comme très toxique sous sa forme trioxyde, et une exposition prolongée peut conduire à des cancers de la peau et des poumons.

Cadmium (Cd) (Stoeppler, 1991)

Les émissions anthropiques de cet élément sont largement supérieures aux émissions naturelles, même si les industriels se sont appliqués à réduire de façon importante les rejets atmosphériques depuis les années 70. Ses sources principales sont l'industrie métallurgique et l'incinération des déchets tandis que l'activité volcanique constitue sa première source naturelle. Le cadmium est associé au minerai de zinc et sa production dépend donc de celle de ce dernier. Cet élément est toxique à très faible dose pour l'homme et son environnement.

Chrome (Cr) (Gauglhofer, 1991)

On trouve cet élément dans de nombreux minéraux, largement répandus dans la croûte terrestre. Il est essentiel à la vie mais se révèle toxique à haute dose. C'est sous sa forme hexavalente que ce métal est le plus toxique pour l'environnement. Les effets sur les écosystèmes entraînent une diminution de la croissance des végétaux, des inflammations dermiques et à long terme le cancer du poumon. Ses principales sources naturelles sont l'érosion de la croûte terrestre et les émissions volcaniques, alors que les aciéries constituent

la source anthropique essentielle. Là aussi il apparaît que les émissions naturelles sont maintenant dominées par les émissions anthropiques.

Cuivre (Cu) (Scheinberg, 1991)

Cu est un élément omniprésent dans l'environnement, aisément complexé et intervenant dans de nombreuses réactions métaboliques des organismes vivants. Ses sources naturelles principales sont l'érosion de la croûte terrestre et les émissions volcaniques. En ce qui concerne les émissions anthropiques, elles proviennent essentiellement des activités métallurgiques (Pacyna, 1984). Cet élément est à la fois essentiel à la vie et potentiellement toxique à haute dose.

Manganèse (Mn) (Schiele, 1991)

Mn est également un métal fortement présent dans l'environnement (0.1% de la croûte terrestre en moyenne) et peu toxique sous sa forme inorganique. Il joue un rôle important dans les eaux de surface (interactions avec les organismes aquatiques) et est un élément essentiel pour la vie sous toutes ses formes. Par contre, à fortes concentrations, ce métal peut provoquer chez l'homme des troubles neurologiques graves, et devient également toxique pour les animaux et les plantes. Les émissions anthropiques proviennent essentiellement de la production d'acier et de fer, des activités minières et des fonderies. Jusqu'à 50% du manganèse atmosphérique peut être anthropique (Véron *et al.*, 1992). Il a été utilisé en tant qu'agent anti-détonant (MMT) en remplacement du plomb aux Etats-Unis et au Canada, mais son utilisation a été stoppée, après de longs débats sur son éventuelle toxicité. Ainsi, l'érosion de la croûte terrestre reste toujours une source importante pour le manganèse atmosphérique (Veysseyre *et al.* , 1998).

Nickel (Ni) (Sunderman and Oskarsson, 1991)

Selon la forme sous laquelle il se présente, Ni peut être non toxique (composés divalents) ou extrêmement toxique (composés carbonylés, lipo-solubles). Il est le constituant de plus de 3000 alliages qui représentent son utilisation la plus courante. Les émissions anthropiques proviennent de la combustion d'énergies fossiles (charbon: de 4 à 24 mg/kg; pétrole brut: jusqu'à 100mg/kg), de l'incinération de déchets, et des processus d'extraction et

de raffinement du minerai. Les émissions naturelles sont essentiellement liées à l'érosion de la croûte terrestre et aux émissions volcaniques.

Platinoïdes: Platine (Pt) Palladium (Pd) Rhodium (Rh) (Renner and Schmuckler,1991)

L'intérêt pour les platinoïdes s'est accru ces dernières années car ils sont de plus en plus utilisés dans la fabrication des pots catalytiques des véhicules automobiles (Heck and Farrauto, 1995). Ils se trouvent en infimes quantités dans l'environnement et peu de données sont disponibles sur leur toxicité, si ce n'est que l'inhalation ou le contact avec les aérosols de certains composés peut provoquer des allergies et des problèmes respiratoires (Rosner and Merget, 1990). De même, les effets de ces métaux sur l'environnement sont encore peu connus. La source naturelle de ces métaux semble être l'érosion de la croûte terrestre et la dispersion de la matière cosmique, alors que les sources anthropiques sont clairement liées aux activités minières et à l'utilisation industrielle de ces métaux en tant que catalyseurs (Johnson Mattey, 1987-1998). Pd est souvent associé au Ni en Russie et au Canada car il est présent en grande quantité dans ce minerai.

Plomb (Pb) (Ewers and Schlipköter, 1991)

Pb est un élément omniprésent à l'état naturel. Ses concentrations naturelles sont assez faibles, cependant, à l'heure actuelle, la pollution en Pb de tous les écosystèmes est très importante (Patterson, 1980). Ce métal est connu et utilisé de longue date par l'homme, et c'est surtout au cours des cinquante dernières années que la production de Pb s'est accrue. Ses sources atmosphériques principales sont l'automobile (combustion de l'essence plombée où Pb est un agent anti-détonant) et la métallurgie pour les sources anthropiques, ses sources naturelles sont l'érosion de la croûte terrestre et l'activité volcanique. Les émissions anthropiques représentaient plus de 95% des émissions totales ces dernières décennies, mais les mesures de réduction d'émissions et l'utilisation de l'essence non plombée ont fortement diminué les émissions de Pb (depuis le début des années 1980 généralement en Europe) (Nriagu, 1990b). Ce métal est extrêmement toxique (saturnisme), de plus, les composés du Pb introduits dans l'environnement ne se décomposent pas et sont ainsi bio accumulés par les organismes biologiques.

Zinc (Zn) (Ohnesorge and Wilhelm, 1991).

Zn est un élément-trace essentiel pour tous les organismes vivants, mais à haute dose ce métal devient lui aussi toxique dans l'environnement. L'érosion de la croûte terrestre est la source dominante des émissions naturelles, suivie par l'activité volcanique et les feux de forêts. L'industrie métallurgique est responsable pour la plus grande partie des émissions anthropiques, et depuis longtemps les émissions anthropiques dominent nettement les émissions naturelles. Zn est produit dans les mêmes quantités que le cuivre ou le plomb, et est principalement utilisé en tant que revêtement protecteur pour le fer et l'acier (galvanisation) ainsi que pour la production de laiton.

Les différents métaux étudiés sont présentés dans le tableau 1.1. ci-après en fonction de leur caractère essentiel ou toxique:

Elément	Ep	Ea	Tp	Ta	Elément	Ep	Ea	Tp	Ta
Aluminium			*		Manganèse	*	*	*	*
Argent			*		Nickel		*	*	
Arsenic			*	*	Platinoïdes			*	
Cadmium			*	*	Plomb			*	*
Chrome		*			Zinc	*	*	*	*
Cuivre	*	*	*	*					

Ep : Essentiel pour les plantes, Ea : Essentiel pour les animaux, Tp : Toxique pour les plantes, Ta : Toxique pour les animaux.

Tableau 1.1: Caractère essentiel / toxique des différents métaux étudiés (Berrow and Burridge, 1991).

Au cours de cette étude, nous allons nous intéresser aux dépôts de métaux traces dans la neige du massif alpin. Il convient donc de garder à l'esprit que les concentrations rencontrées conditionnent en partie la qualité des ressources en eaux de la région. Cette qualité est liée, pour les métaux, à la dose maximale admissible (DMA) dans l'eau, définie comme la quantité de substance qu'un individu peut absorber sans danger quotidiennement. Dans le tableau ci-après sont données les DMA pour l'eau du robinet, suivant la législation française. On notera que ces standards sont établis pour des concentrations de métaux totaux,

sans tenir compte de la forme chimique ou de l'état de valence du métal, alors que l'on sait que, pour nombre d'entre eux, seules certaines formes sont toxiques.

Elément	D M A	Elément	D M A
Na	≤ 150 mg / litre	Ni	≤ 50 µg / litre
Zn	≤ 5 mg / litre	Mn	≤ 50 µg / litre
Cu	≤ 1 mg / litre	Pb	≤ 50 µg / litre
Al	≤ 0.2 mg / litre	Ag	≤ 10 µg / litre
Fe	≤ 200 µg / litre	Se	≤ 10 µg / litre
As	≤ 50 µg / litre	Cd	≤ 5 µg / litre
Cr	≤ 50 µg / litre	Hg	≤ 1 µg / litre

Tableau 1.2.: Doses maximales admissibles dans l'eau du robinet (réglementation française, décret N° 89-3 du 3/01/89).

1.2. Comportement à l'émission et devenir dans l'environnement des métaux traces

Une première approche pour évaluer l'impact sur l'environnement des émissions atmosphériques anthropiques de métaux traces, consiste à évaluer les quantités de métaux émis. Cette démarche se révèle souvent insuffisante, et très incomplète. Ainsi, par exemple, les mécanismes d'émission déterminent la taille et la forme chimique des différentes particules émises dans l'atmosphère, induisant des modes de transport et des devenirs dans notre environnement très différents.

Les processus à haute température tels que la combustion de pétrole et de charbon, le grillage et la fonte de minerais ou encore, l'incinération, émettent de nombreux métaux dans l'atmosphère, et tout particulièrement ceux ayant une volatilité importante comme l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. La température de combustion est le paramètre clé affectant les quantités émises dans l'atmosphère, ainsi que la forme chimique et la distribution en taille (Pacyna, 1987). Les espèces volatiles se retrouvent dans la phase vapeur au cours du

processus haute température, alors que les composé non volatils sont émis largement sous forme de cendres volantes, même à très haute température. Les premières vont se condenser préférentiellement sur des petites particules (de 0.1 à 1.0 μm de diamètre) ou à la surface de cendres.

La combinaison de leur taille et de leur temps de résidence (de 0.1 à 7 jours pour Pb, As et Cd) fait que les petites particules issues des processus à haute température sont transportées très facilement à grande distance de la source (jusqu'à plusieurs milliers de kms) par les masses d'air (Steinnes, 1989). Les métaux condensés sur les plus grosses particules se déposent dans le voisinage immédiat de la source (dans un rayon de 30km) et le dépôt dit "local" est estimé à 10% de l'émission totale (Pacyna, 1987). Le comportement des éléments transportés sur de longues distances dépend de leurs propriétés physico-chimiques, de leur distribution en taille et des conditions météorologiques telles que les d'échanges d'air verticaux et la vitesse du vent.

La répartition en taille des éléments étudiés est fonction des processus auxquels ces éléments sont associés. Ainsi, les éléments Al, Ca, Na, Mg, Ti, Ba et Fe sont en général présents sur des particules ayant un diamètre aérodynamique compris entre 5 et 10 µm et sont associés à des processus naturels tels que l'érosion de la croûte terrestre et la production d'aérosols marins. Les particules les plus fines (diamètre aérodynamique moyen inférieur à 2μm) ont généralement une distribution bi-modale, avec un spectre de taille présentant un premier pic dans la gamme 0.3 - 1 µm, et un autre pic plus petit entre 3 et 5 μm. Elles correspondent aux éléments tels que As, Sb, Se, Cd, Pb, Zn, Cr, Ni et Ag, qui sont généralement associés aux processus haute température (Coles *et al*, 1979; Milford et Davidson, 1985; Davidson et Osborn, 1986).

La taille est un facteur essentiel car elle influe sur le transport, (les particules fines resteront plus longtemps dans l'atmosphère et seront donc transportées sur de plus longues distances), et sur la toxicité (les particules fines sont plus profondément inhalées dans les poumons, et celles de taille inférieure à 2.5 µm sont assimilables) (Schroeder *et al.*, 1987, Berg, 1993; Rizzio *et al.*, 1999).

La forme chimique de l'élément lors de l'émission est aussi un paramètre important, mais les informations dans ce domaine restent parcellaires. Une étude des émissions d'incinérateurs de déchets urbains montre qu'il existe trois types de comportement pour les

métaux lourds pendant le processus de volatilisation, dépendant des paramètres thermodynamiques des composés formés (Fernandez *et al.*, 1992). Les éléments ayant un point d'ébullition élevé tels que Al, Ba, Fe, Mn et Ti ne sont pas volatilisés pendant la combustion. Ils constituent la matrice des cendres volantes. As, Cd, Cu, Pb et Zn sont volatilisés lors de la combustion et vont se condenser au contact des cendres. Ces éléments sont essentiellement émis sous la forme d'oxydes, de chlorures ou de sulfates et sulfures d'As, Cd, Cu, Pb et Zn (Sobanska *et al.*, 1999). Des métaux tels que Hg restent en phase gazeuse et ne se condensent pas.

1.3. Transport et modes de déposition de ces métaux traces

Le développement des processus à haute température tels que la combustion de pétrole ou la métallurgie a entraîné une augmentation considérable des émissions de métaux sous forme de fines particules dans l'atmosphère. Leur petite taille leur permet d'avoir un temps de résidence important et d'atteindre ainsi des régions très éloignées de leur source d'émissions (Settle et Patterson, 1982). Ainsi, l'analyse d'échantillons de neige et glace du Groenland datant de 2000 ans a permis de mettre en évidence une pollution massive en plomb induite par l'expansion de la civilisation romaine, bien que la zone de dépôt soit très éloignée des régions d'exploitation du minerai de plomb, situées notamment en Espagne pendant cette période (Hong *et al.*, 1994; Rosman *et al.*, 1997).

Deux processus permettent d'éliminer ces éléments traces de l'atmosphère : le dépôt sec et le dépôt humide (précipitations) :

1.3.1. Le dépôt sec

Il est fortement influencé par la taille des particules, les conditions météorologiques et la structure de la surface de dépôt (Puxbaum, 1991). Il fait intervenir deux processus: la sédimentation des particules et la capture par obstacles, souvent désignée sous le terme générique d'impaction. Le premier processus concerne essentiellement les particules de taille importante (>10 μm). Ce phénomène est lié à leur vitesse de chute par gravité très élevée devant celle des mouvements verticaux de l'atmosphère, cette vitesse de chute augmentant

avec la taille des particules (Milford et Davidson, 1995). Dans le second processus, les particules, véhiculées par les masses d'air, peuvent venir s'impacter sur différents obstacles tels la surface du sol, la végétation, l'océan… Le flux de dépôt sec s'exprime en fonction de la vitesse de chute et de la concentration des particules dans l'air. La vitesse de chute est difficile à évaluer car elle est dépendante d'un certain nombre de variables telles que la taille des particules, la vitesse du vent (Noll *et al.*, 1988), la rugosité de surface, l'humidité relative et la viscosité de l'air (Quinn et Ondov, 1998).

1.3.2. Le dépôt humide

Ce mode de dépôt fait également intervenir deux processus:

- un phénomène de "rainout", encore appelé "In cloud scavenging" (lessivage "dans le nuage") où les particules sont incorporées dans le nuage avant la précipitation, au moment de la formation de ce dernier.

- Un phénomène de "washout" encore appelé "below cloud scavenging" (lessivage "sous le nuage") où les particules sont piégées pendant les précipitations entre les nuages et la surface du sol (ou de l'océan), soit par capture à la suite de chocs avec des gouttes de pluies ou des flocons de neige, soit par entraînement par les filets d'air déplacés lors de la chute des gouttes. L' importance de ce phénomène est fortement lié à l'intensité des précipitations.

Différents auteurs ont estimé l'importance relative du dépôt sec / humide (Galloway *et al.*, 1982; Georgii *et al.*, 1984; Bergvist *et al.*, 1989; Alcamo *et al.*, 1992). Elle varie selon l'étude (type de site, position géographique) et l'élément considéré. Mais d'une façon générale, le dépôt humide est le mécanisme de dépôt dominant pour des particules de taille inférieure à 1 µm -excepté pour quelques sites désertiques où les précipitations sont rares- alors que le dépôt sec concerne essentiellement les particules supérieures à 1 µm dans les sites retirés.

La charge particulaire atmosphérique est fortement influencée par les phénomènes de lessivage par l'eau de pluie ou la neige, qui "abattent" plus ou moins efficacement l'aérosol en fonction de l'intensité de la précipitation (Jaffrezo et Colin, 1988) et des conditions météorologiques (Misra *et al.*, 1985). Par ailleurs, cette charge particulaire atmosphérique est

fonction de la fréquence des épisodes humides, qui donnent lieu à des concentrations plus faibles ou décroissantes de l'aérosol. Le temps de recharge de l'atmosphère varie en effet d'environ 12h en milieu urbain à environ 2 jours pour une région éloignée de toute source de pollution (Bergametti, 1987). De plus, Jaffrezo (1987) a montré que l'aérosol évoluant dans la masse d'air détermine la composition chimique du nuage de pluie, caractéristique de la zone source. Le processus est similaire pour la neige (Jones et Stein, 1990), avec toutefois une différence entre le coefficient de lessivage de l'atmosphère par la neige et par la pluie (Raynor, 1983), la neige étant vraisemblablement moins efficace que la pluie (Church *et al.*, 1990).

1.4. Les autres supports d'études des retombées atmosphériques en métaux lourds: mousses, lichens, sédiments, tourbières, pluies.

1.4.1. Les mousses et lichens

L'utilisation des mousses en tant que bio indicateurs est une technique bien établie pour évaluer les dépôts atmosphériques de métaux traces. Depuis trente ans, des campagnes de surveillance de la qualité de l'air utilisant des mousses sont régulièrement mises en place dans les pays scandinaves (Steinnes *et al.,* 1994; Reimann *et al.*, 1997), et plus récemment, elles ont été étendues à d'autres pays en Europe (Herpin *et al.*, 1996; Markert *et al.*, 1996; Rühling *et al.*, 1998; Grodzinska *et al.*, 1999), auxquels la France s'est jointe (Galsomiès *et al.*, 1999).

Cette approche est basée sur le fait que les mousses intègrent la plupart de leurs apports en nutriments directement par voie atmosphérique, via les précipitations et le dépôt sec. De plus elles ont une très grande capacité à retenir les éléments traces (effet de bio accumulation) (Berg *et al.,* 1994). L'utilisation des mousses dans l'évaluation du dépôt atmosphérique possède de nombreux avantages par rapport à l'analyse des précipitations. La récolte est facile et aucun équipement onéreux n'est nécessaire, les concentrations sont plus élevées que dans les précipitations et facilitent ainsi l'analyse, en réduisant par la même occasion les problèmes de contamination. Cette technique permet d'obtenir un temps d'exposition intégré sur 2-3 ans.

Le premier inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas d'obtenir l'intégralité du dépôt atmosphérique, qui va dépendre de l'efficacité d'intégration des métaux par la mousse, et qui peut varier de 10 à 90% en fonction des éléments, les meilleurs éléments retenus étant Pb, Ni, Cu et V (Berg *et al.,* 1994; Ceburnis et Valiulis, 1999). De plus, même s'il existe une très bonne corrélation entre la concentration en métal dans la mousse et la concentration dans les précipitations pour la plupart des métaux, les éléments tels que V, Cu et Zn présentent un niveau de "bruit de fond" constant (Berg *et al.,* 1994) qui peut être relié soit aux fonctions essentielles de ces éléments dans la mousse elle même, soit à un apport autre qu'atmosphérique (apport par les racine ou apport de poussière crustale).

Ce support possède également l'inconvénient de présenter d'importantes variations saisonnières des concentrations (avec un maximum en hiver et un minimum en été), vraisemblablement attribué à un effet de dilution causé par la production croissante de la mousse au printemps (Kunert *et al.*, 1999).

La représentativité de l'espèce choisie pour l'étude est aussi un facteur limitant dans l'utilisation des mousses sur une grande échelle spatiale. Il n'est pas évident de trouver la même mousse à un échelon national par exemple, et l'on peut être conduit à mener des études comparatives en utilisant des mousses différentes aux propriétés supposées similaires, ce qui augmente encore l'incertitude quant à la connaissance de la valeur de dépôt (Galsomiès *et al.*, 1999).

Les mousses intègrent le dépôt de métaux traces sur une période de 2-3 ans, et de ce fait, se révèlent inutilisables pour suivre un événement particulier (Ceburnis et Valiulis, 1999). Pour les mêmes raisons, elles ne permettent pas d'analyser séparément des précipitations d'origines différentes sur une période courte et précise.

Finalement, le dernier inconvénient de ce support est qu'il ne permet pas de transcrire les valeurs de dépôts de métaux traces obtenues en termes de flux. Il reste un très bon outil en terme d'étude d'impact sur l'écosystème, ou encore pour comparer temporellement l'évolution de ces dépôts, mais cette limitation fait qu'une orientation vers l'estimation des dépôts de métaux lourds dans les précipitations semble judicieuse.

Les lichens sont également utilisés en tant que récepteurs préférentiels des métaux lourds, mais leurs pousses annuelles de croissance ne se distinguent pas aussi facilement que sur les mousses, ce qui les rend moins intéressants pour une bio surveillance des polluants à

court ou moyen terme. Ils sont surtout utilisés en tant que bio indicateurs pour la surveillance de la qualité de l'air et permettent de déterminer la contamination de l'environnement (Scerbo *et al.*, 1999).

1.4.2. Les sédiments et tourbières

Les sédiments lacustres peuvent également servir de support pour étudier les apports atmosphériques en métaux lourds. Leur principal inconvénient réside dans le fait que les dépôts peuvent avoir une origine atmosphérique mais également terrestre (Bassin versant du lac), les concentrations ne reflétant pas alors exactement le dépôt métallique atmosphérique. Ce support est plus utilisé en tant qu'archive, pour reconstruire les évolutions passées (Monna *et al.*, 1999).

De même les dépôts atmosphériques ne constituent qu'une partie des apports de métaux traces pour les sédiments marins (Véron *et al.*, 1987; Patterson, 1987), et le taux lent de sédimentation constitue une importante limitation pour les études en milieu marin ouvert. Dans les zones cotières, les fleuves et rivières fournissent une contribution importante (Ferrand, 1996). Ces sédiments sont également utilisés en tant qu'archives et permettent une comparaison de datation très utile pour les archives glaciaires.

Les tourbières "ombotrophiques" constituent également un support d'étude du dépôt métallique atmosphérique, mais, comme les sédiments marins, elles sont principalement utilisées pour l'obtention d'enregistrements longs (Shotyk *et al.*, 1996; 1998).

1.4.3. Les pluies

Les pluies sont un outil très usité dans l'estimation du dépôt atmosphérique d'éléments majeurs et d'éléments traces, et de nombreuses études ont permis de suivre la variabilité temporelle et spatiale de ces polluants dans les précipitations (Galloway *et al.*, 1982; Georgii *et al.*, 1984; Bergkvist *et al.*, 1989; Migon *et al.*, 1991; 1997; Ridame *et al.*, 1999; Halstead *et al.*, 2000).

Tout comme la neige, l'utilisation des pluies comme support d'identification du dépôt métallique permet de prélever des précipitations distinctes et donc de corréler ce dépôt à une source éventuellement identifiée, souvent par le biais de trajectographie de masses d'air et de l'analyse des isotopes du plomb (Church *et al.*, 1990). Il n'existe pas non plus d'interaction avec le support, qui apparaissait comme limitant dans l'utilisation des mousses, et de ce fait, nos données de neige sont directement comparables avec les données de pluie. Au cours de notre étude, nous nous attacherons donc à comparer les valeurs de concentrations et de flux obtenues par l'intermédiaire des précipitations neigeuses dans des sites isolés des Alpes, aux valeurs fournies par la littérature pour des sites urbains (Paris: Garnaud *et al.*, 1999) , ruraux (Bassin d'Arcachon: Maneux *et al.*, 1999) et isolés (Corse: Ridame *et al.*, 1999; Suisse: Atteia *et al.*, 1994), pour des périodes allant de un mois à deux ans.

Cette comparaison doit cependant être faite avec précautions, en tenant compte de certains paramètre essentiels:

- nos mesures ont été faites sur une période hivernale uniquement, et les apports anthropiques dans les Alpes subissent de profondes variations saisonnières entre l'hiver et l'été (Van de Velde *et al.*, 1998). Il faudra donc bien distinguer les flux annuels des flux hivernaux et éventuellement les ramener à des flux journaliers pour une comparaison.
- l'efficacité de lessivage de l'atmosphère étant différente entre la neige et la pluie (Raynor, 1983), il se peut que ce phénomène influe sur l'estimation du flux de métaux traces mesuré.
- L'intensité de la précipitation conduisant à des phénomènes de dilution plus ou moins marqués, seuls les flux semblent vraiment être comparables, pour une période donnée.

1.5. Un support d'étude original: le manteau neigeux saisonnier

Comme nous l'avons vu précédemment, le dépôt de métaux lourds a été largement étudié essentiellement dans les pays Nordiques, dans certaines mousses dont les propriétés de fixation sont connues (Reimann *et al.*, 1997). Cette approche peut apparaître limitée dans un pays tel que la France où la grande diversité des climats ne permet pas de retrouver

une mousse identique au niveau de tout le territoire (Galsomiès *et al.*, 1999). D'autre part, la résolution temporelle qu'elle impose ne nous permet d'accéder qu' à des dépôts cumulés sur une année voire plus selon la croissance des pousses. En étudiant les dépôts lors de chaque événement neigeux, il est par contre possible d'avoir une résolution temporelle fine tout en connaissant l'ensemble des paramètres météorologiques au moment de la précipitation neigeuse.

Par ailleurs, l'étude des dépôts de métaux lourds sur les mousses ne nous permet pas de nous affranchir d'une éventuelle interaction du support avec les métaux (hyper accumulation), ou d'un apport additionnel au dépôt atmosphérique (apport par les racines ou poussière crustale). L'absence d'interactions chimiques entre les métaux et la neige nous donne l'avantage d'accéder au dépôt réel de ces métaux, paramètre indispensable pour déterminer ultérieurement les niveaux supérieurs aux charge critiques, et ce, directement par la mesure.

Comparativement aux études dans les précipitations de pluie, le support neigeux a l'avantage de limiter les phénomènes de contamination, paramètre très critique compte tenu des concentrations très faibles auxquelles nous sommes confrontés. La collecte des échantillons de neige se fait directement avec du matériel intensivement nettoyé au préalable en salle blanche, et transporté jusqu'au site en étant isolé de l'air extérieur. Ce procédé limite ainsi les étapes de contact entre l'échantillon et des containers successifs, réduisant le risque de contamination. En ce qui concerne les pluies, les containers servant à récupérer les échantillons et à les transporter jusqu'au laboratoire d'analyse subissent le même nettoyage que pour la neige, mais le réceptacle, du fait de son encombrement, ne peut être nettoyé de manière aussi poussée qu'au moment de son installation, puis il est généralement simplement rincé à l'eau ultrapure acidifiée entre deux collectes, ce qui n'est parfois pas suffisant pour éliminer les métaux adsorbés sur les parois. De plus, de par l'état solide de l'échantillon, qui est conservé au froid pendant le transport, puis gelé jusqu'à analyse, les polluants piégés dans la neige ne sont soumis à aucun échange avec les parois du container, ce qui peut parfois être problématique pour les échantillons de pluie.

Le support neige et glace a été abondamment utilisé via l'étude des archives glaciaires (carottes de glace) dans des régions aussi isolées que l'Antarctique et le Groenland, mais également dans les zones froides de haute altitude des chaînes de

montagnes tempérées ou tropicales (voir par exemple Boutron *et al.*, 1995). De nombreuses études ont ainsi été menées dans les Alpes, et notamment dans un site intéressant dans le cadre de notre travail, le Mont Blanc (Batifol et Boutron, 1984; Van de Velde *et al.*, 1998; 1999; 2000a; 2000b). Cependant, toutes ces études se sont attachées à déterminer les variations temporelles de ces métaux, et à reconstruire l'histoire de la pollution atmosphérique, il est donc difficile de comparer ces résultats avec notre travail qui utilise une résolution bien plus fine.

De plus, les domaines d'altitudes concernées sont totalement différents, notre travail s'attachant à étudier le manteau saisonnier dans une zone entre 1500 et 2700m d'altitude, alors que les carottes de glaces alpine on été forées à 4300m d'altitude, dans une zone dite "froide", c'est à dire que les températures sont négatives tout au long de l'année et qu'il n'existe pas de phénomène de percolation pouvant entraîner un mélange des impuretés d'une couche à l'autre. Les phénomènes météorologiques ne sont pas forcément les mêmes à ces altitudes, et les polluants peuvent donc avoir une origine différente, c'est pourquoi nos données ne pourront être comparées à ce type d'étude qu'en tenant compte de ces paramètres.

L'utilisation du manteau neigeux saisonnier a proprement parlé a été peu utilisé par la communauté scientifique, la localisation des sites enneigés limitant peut être un peu cette technique. Toutefois, des mesures effectuées au Québec par Simonetti *et al.* (1998, 1999) au cours des hivers 1997 et 1998, vont nous permettre une comparaison directe de nos mesures avec des sites isolés du continent nord américain. La principale différence de cette étude avec notre travail réside dans la méthode de collecte des échantillons. Notre travail consistait à récupérer les différentes chutes de neige après chaque événement neigeux, alors que dans cette étude, des carottes ont été forées au tout début du printemps, récupérant ainsi la quasi-intégralité du manteau neigeux (les premières chutes de neige ne sont pas récupérées). Cette méthode ne permet pas d'avoir accès aux caractéristiques chimiques de chaque chute de neige, et de corréler ces dernières à l'origine des masses d'air. La composition chimique des carottes de neige représente un échantillon moyenné du dépôt atmosphérique sec et humide sur une période allant de 3 à 5 mois.

Une étude assez similaire à la notre a également été menée dans les Alpes de l'Est, dans la région des Dolomites (Trentino, Veneto, Italie) pendant l'hiver 1997-98, pour 21 sites implantés entre 1000 et 2700m d'altitude (Gabrielli, 1998). Certains de ces sites

correspondent à des situations similaires aux nôtres en terme d'environnement anthropique (aucun apport local par le voisinage immédiat) alors que d'autres peuvent avoir une composante anthropique (ou liée à la végétation) locale importante (source telle qu'une route de montagne, à moins de 100 m). De plus, la technique de prélèvement utilisée ne permet malheureusement pas d'obtenir de résultats en termes de flux de métaux traces. Les collectes étaient effectuées chaque semaine, qu'il y ait eu une précipitation ou non, à l'aide de bouteilles en polyéthylène de 1litre enfoncées dans la neige fraîche jusqu'à ce que la bouteille soit pleine. Deux prélèvements à une semaine d'intervalle peuvent donc parfois correspondre à la même chute de neige, les différentes précipitations sont alors rarement différenciées. Cependant cette étude nous sera utile pour estimer le niveau de contamination de nos massifs, en utilisant uniquement les échantillons prélevés à la suite d'une précipitation neigeuse, dans les sites reflétant le même environnement faiblement anthropique de notre étude.

Nous avons vu au cours de ce chapitre que la source émettrice était un paramètre discriminant pour le transport et le dépôt des métaux lourds, le type d'émissions déterminant la taille des particules, conditionnant à son tour le transport et le mode de déposition. Nous avons exposé l'intérêt d'étudier ce dépôt dans le manteau neigeux par rapport à d'autres supports comme les mousses. Au cours du chapitre suivant, nous allons présenter en détail les stratégies adoptées pour la mise en place des campagnes de prélèvement sur le terrain.

CHAPITRE 2:

STRATEGIE DE PRELEVEMENT

2. Stratégies adoptées pour la mise en place des campagnes de prélèvements 37

2.1. Période d'étude 37

2.2. Stratégie d'implantation des sites 37

2.2.1. Définition du domaine d'étude 37

2.2.2. Découpage du domaine d'étude 38

2.2.3. Paramètres pour le choix d'implantation des sites 39

2.2.3.1. Moyenne altitude 39

2.2.3.2. Autres paramètres 40

2.3. Implantation des sites de prélèvement 40

2.4. Stratégie de prélèvement des échantillons 46

2.4.1. Recherche de partenaires 46

2.4.2. Elaboration d'un protocole de prélèvement 47

2. Stratégies adoptées pour la mise en place des campagnes de prélèvements

2.1. Période d'étude

Cette étude s'est déroulée sur une période de deux ans, intégrant ainsi deux hivers: 1997-98 et 1998-99. La première campagne de prélèvement ne prend pas en compte l'intégralité des chutes de neige de l'hiver. L'élaboration d'une stratégie de prélèvement, d'un protocole, et la recherche de partenaires ne nous a permis de démarrer que fin décembre 1997 pour quelques sites, voire février pour d'autres. La deuxième campagne a par contre démarré dès novembre 1998 pour tous le sites. Les deux années de campagnes se sont terminées à la fin du mois d'avril, quelques chutes ayant pu se produire par la suite, mais pour une question d'homogénéité, (et de disponibilité des agents), nous avons préféré stopper la campagne à la même époque pour tous les massifs et pour les deux années.

2.2. Stratégie d'implantation des sites

2.2.1. Définition du domaine d'étude

L'étude mise en place porte sur le massif alpin exclusivement, entre à l'est les frontières italiennes et suisses et à l'ouest, la vallée du Rhône. Les frontières Nord et Sud correspondent respectivement à une ligne horizontale passant par Genève (Suisse) et une autre passant par Gap, ~65 km au nord du 44eme parallèle.

Le domaine d'étude a été délimité à cette région, d'une part car il fallait trouver un domaine de montagne où l'on avait des altitudes suffisamment élevées (> 1500m) pour obtenir un manteau neigeux conséquent pendant une assez longue période. D'autre part, la région Rhône-Alpes est dotée de vallées fortement industrialisées, avec un fort trafic routier, ce qui va nous permettre de suivre entre autre des polluants traceurs ainsi que leur répartition spatiale, et les niveaux de contamination des Alpes.

L'étude a pour objectif d'établir un niveau de fond de la pollution en métaux lourds, les sites seront donc choisis en conséquence, dans des endroits isolés de toute source de pollution locale.

2.2.2. Découpage du domaine d'étude

Dans l'optique d'établir une carte de dépôt des métaux lourds sur le manteau neigeux alpin, chaque site de prélèvement se doit d'être « représentatif » de la maille dans laquelle il est implanté, c'est pourquoi il a fallu mettre au point une stratégie de " découpage " du massif alpin.

Cette stratégie a été mise au point grâce au concours du Centre d'Etude de la Neige (C.E.N.) de Grenoble, qui nous a fourni le découpage utilisé pour le modèle "SAFRAN" servant de base à la prévision du risque d'avalanches (Martin, 1995). Pour établir ce découpage, il fallait que chaque massif puisse être considéré comme homogène du point de vue météorologique, c'est à dire qu'il soit possible d'observer des tendances similaires au niveau des apports de masses d'air.

Ce critère météorologique nous est apparu judicieux comme base de notre maillage plutôt que d'effectuer un maillage systématique et régulier du massif alpin. En effet, au niveau de notre étude, le paramètre " apport de masses d'air " est totalement déterminant pour la suite de notre travail. Nous allons donc nous intéresser aux trajectographies des masses d'air, dont l'analyse nous permettra d'obtenir pour certaines chutes de neige, l'origine de la masse d'air, son trajet, et le temps de parcours de la source au dépôt (le survol de zones polluées peut plus ou moins charger la masse d'air en polluants selon le temps de séjour au dessus de cette dernière).

L'étendue du domaine d'étude au sein du massif alpin a par contre été établie selon des critères pratiques. L'intégralité du massif alpin français n'était pas gérable, même avec la collaboration de partenaires tels que les parcs nationaux, régionaux et des réserves naturelles. Nous avons donc préféré mettre l'accent sur des analyses et interprétations plus poussées au sein de chaque massif plutôt qu'une plus grande quantité de mailles et donc d'échantillons.

2.2.3. Paramètres pour le choix d'implantation des sites

A l'intérieur de chaque maille, il a ensuite fallu déterminer des critères d'implantation du site même de prélèvement, qui vont conditionner la « représentativité » du site. Ces paramètres répertoriés ci-dessous, nous ont permis d'établir le " profil type " du site de prélèvement, qui va nous servir lors du choix de site sur le terrain.

2.2.3.1. Moyenne altitude

La première raison de ce choix est bien évidemment de se placer dans des conditions telles que le support que nous avons choisi, en l'occurrence le manteau neigeux, soit présent la majeure partie de l'hiver (sites> 1500m). Par moyenne altitude, on entend des sites se situant entre 1700m et 2300m d'altitude environ, mais il se peut que pour des raisons techniques et/ou pratiques, des sites aient été implantées en dehors de cette gamme d'altitude. C'est le cas de deux sites, comme nous allons le voir par la suite.

La deuxième raison concerne le transport des polluants. Il a été clairement établi qu'un phénomène saisonnier gouverne la remontée des masses d'air polluées depuis les vallées jusqu'aux altitudes élevées (Maupetit *et al.*, 1995; Anquetin *et al.*, 1999). Les zones sommitales des Alpes (>4000m) sont soumises à un apport d'air pollué provenant de la vallée durant le printemps, l'été et l'automne et au contraire un apport issu du transport longue distance l'hiver (Van de Velde *et al.*, 1998). Si ce phénomène est expliqué pour les zones sommitales (4000m), il était intéressant de considérer des altitudes inférieures, afin d'estimer dans quelle limite il était possible d'étendre cette interprétation pour la période hivernale qui nous intéresse. Le choix d'une altitude moyenne nous permet également de prendre en considération l'impact des émissions régionales, qui sont vraisemblablement négligeables dans les zones sommitales.

Finalement, la dernière raison de ce choix, concerne le domaine de validité du modèle de prévision du risque d'avalanches du CEN.

2.2.3.2. Autres paramètres

Les autres caractéristiques du site de prélèvement sont les suivantes :

- Pas d'émissions locales. Le site ne doit en aucun cas représenter une pollution locale, il doit donc être choisi loin de toute source de pollution (> 500m pour les routes et habitations, > 2km pour les industrie).

- Proximité d'une station de mesures météorologiques nous permettant d'obtenir des données concernant la hauteur de neige, la température et l'intensité du vent sur chacun de nos sites.

- Site implanté dans un endroit découvert, afin d'éviter toute interaction avec la végétation, débris de végétaux, épines…

- Faible exposition au vent pour éviter l'accumulation ou l'enlèvement de neige transportée par le vent.

- Site relativement plat pour éviter le transport de neige par la pente.

- Site accessible tout au long de l'hiver en toute sécurité.

2.3. Implantation des sites de prélèvement

Le découpage du massif alpin selon le modèle du C.E.N. prévoyait 23 mailles considérées comme homogènes du point de vue météorologiques (tendances similaires pour les apports de masses d'air). 14 ont pu être retenues grâce à un réseau de collaborations établi avec les parcs et réserves. La figure 2.1. présente le domaine d'étude ainsi que la localisation précise des sites. La liste des massifs considérés, le point d'implantation du site, ainsi que les partenaires locaux gérant le prélèvement est donné dans le tableau 2.1.

A titre d'information, le massif du Grand Serre est englobé dans le massif de l'Oisans pour le modèle du CEN, mais par souci de précision, nous avons préféré le faire apparaître distinctement, puisque c'est dans ce massif qu'a été implanté un site d'étude particulier pour la comparaison air/neige, qui sera décrit ultérieurement.

Pour chaque site, une localisation géographique plus précise est donnée ci-dessous, permettant au lecteur d'identifier avec précision le lieu d'implantation de ces sites, dans l'optique d'une utilisation ultérieure des données présentées, tout en connaissant le maximum de paramètres les concernant. La liste reprend l'ordre donné dans le tableau.

Le nom du massif (donné dans le modèle du CEN, mais qui ne correspond pas forcément au nom réel du massif, ou qui englobe plusieurs massifs) est donné, suivi de la commune d'implantation du site, du lieu-dit s'il existe, de l'altitude, et parfois d'informations complémentaires sur la localisation.

1) Chablais

Commune de Sixt Fer-à-cheval (74), massif du Haut-Giffre. Lieu-dit "Pierre Carrée", à proximité du Clos de Salles, 2100m. Nord-Est du désert de Plate, entre la "Tête Pelouse" et la "pointe de Chardonnière", proximité du GR96 permettant d'accéder au refuge de Salles.

2) Vallée de Chamonix (74)

Ce site ne fait pas partie des sites de prélèvement en continu. Seuls deux épisodes neigeux ont été prélevés en 1998 et en 1999. Les échantillons ont été prélevés le long de la "vallée blanche" reliant l'Aiguille du Midi (3842m) à Chamonix (897m), à différentes altitudes. La description précise de ces échantillons sera donnée dans le chapitre 7 qui traite en détail des échantillons de vallées.

3) Mont Blanc

Commune Des Contamines-Montjoie (74). Lieu-dit "les Prés", 1850m. Sous le col de la fenêtre, et au dessus des pâturages de la Balme et Bois de la Rollaz, proximité du GR5 et Tour du pays du mont-Blanc.

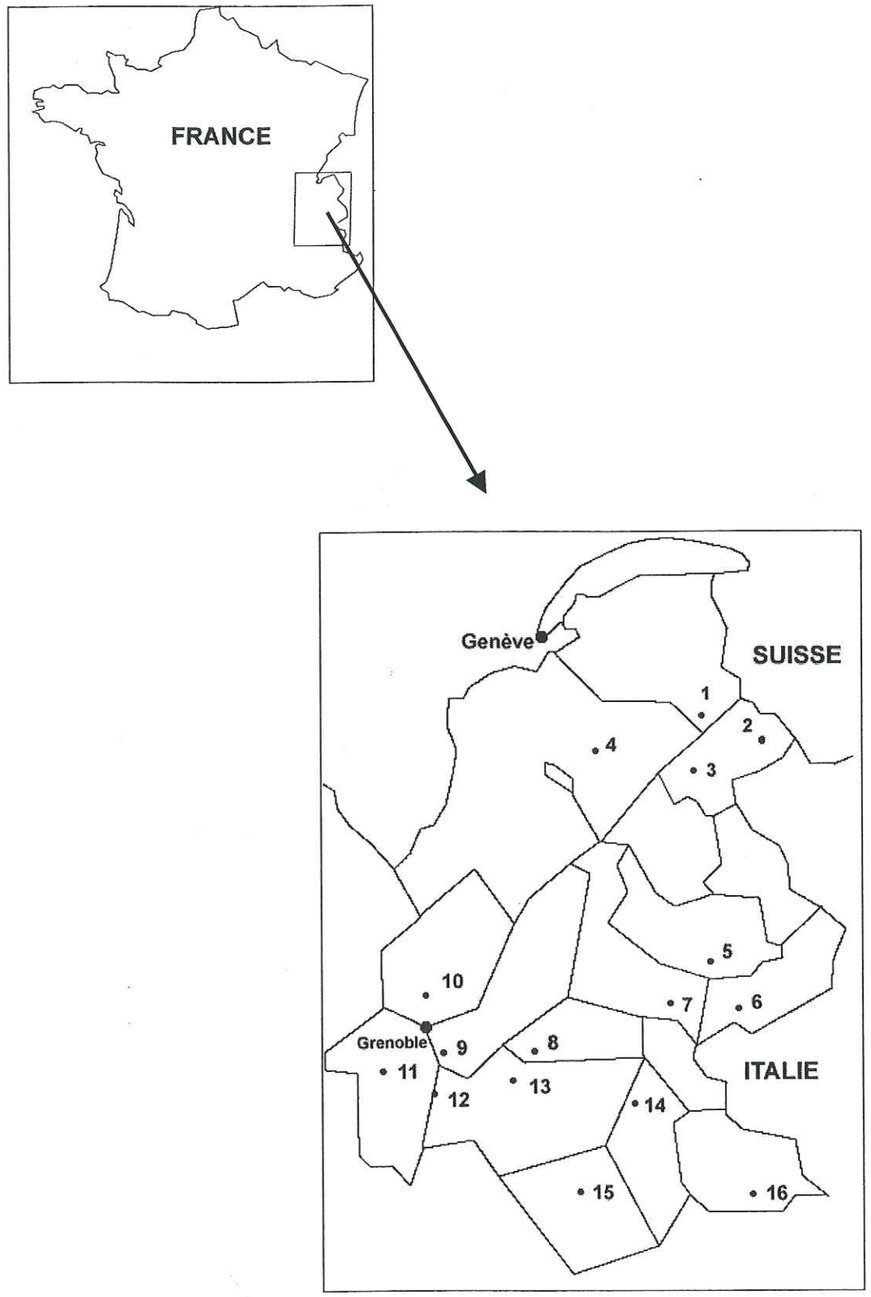


figure 2.1. : Localisation du domaine d'étude et des différents sites de prélèvements

Réf.	Nom du massif	Localité d'implantation du site	Taille de la maille (km^2)	Altitude	Prise en charge collecte
1	CHABLAIS	Sixt Fer à Cheval	1300	2100m	APEGE[a]
2	Vallée Chamonix (site étude altitudinale)	Chamonix			LGGE[b]
3	MONT BLANC	Les Contamines Montjoie	500	1850m	APEGE[a]
4	ARAVIS	La Clusaz	1500	1820m	Particulier
5	VANOISE	Champagny en vanoise	700	2030m	Vanoise[c]
6	HAUTE MAURIENNE	Termignion	600	2360m	Vanoise[c]
7	MAURIENNE (idem étude altitudinale)	Val Thorens	700	2450m	LGGE[b]
8	GRANDES ROUSSES	Auris en Oisans	450	1750m	LGGE[b]
9	BELLEDONNE	Chamrousse	900	1800m	LGGE[b]
10	CHARTREUSE	Grande sure	900	1560m	Chartreuse[d]
11	VERCORS	Rochers de la Balme	850	1820m	Vercors[e]
12	GRAND SERRE	Alpe du Grand Serre	-	1750m	LGGE[b]
13	OISANS	Villard Notre dame	1250	1670m	Ecrins[f]
14	PELVOUX	Le Casset	600	1780m	Ecrins[f]
15	CHAMPSAUR	Orcières	800	1910m	Ecrins[f]
16	QUEYRAS	Col Agnel	700	2690m	Queyras[g]

[a] Agence Pour l'Etude et la Gestion de l'Environnement

[b] Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement

[c] Parc National de la Vanoise

[d] Parc Naturel Régional de la Chartreuse

[e] Parc Naturel Régional du Vercors

[f] Parc National des Ecrins

[g] Parc Naturel Régional du Queyras

Tableau 2.1.: Présentation des sites choisis pour l'étude des dépôts de métaux lourds.

4) Aravis

Commune de La Clusaz (73), 1820m, Au dessus du village "la Lanchette" (1450m). sous le Mont Rachais. Ce site n'a été installé qu'au cours de l'hiver 98-99.

5) Vanoise

Commune de Champagny-en-Vanoise (73). Lieu-dit "le Mont de la Guerre", 2030m. Versant Sud de la station de la Plagne, au Nord de Champagny-en-Vanoise.

6) Haute-Maurienne

Commune de Termignion (73). Lieu-dit "le Plan du Lac", 2360m. Au Nord de Termignion, passage du GR5.

7) Maurienne

Commune d'Orelle (73) (entre St Michel de Maurienne et Modane), 2450m. Au dessus du Refuge de Plan Bouchet (2344m), Versant sud de la station de Val Thorens.

7bis) Vallée de la Maurienne (73)

Ce site sert à la fois pour les prélèvement en continu, mais également pour l'étude à différentes altitudes. Pour cette dernière, deux évènement neigeux ont également été prélevés, en 1998 et en 1999. Comme pour la vallée de Chamonix, la description détaillée des échantillons sera donnée dans le chapitre 7.

8) Grandes Rousses

Commune du Freney-en-Oisans, limite avec Auris-en-Oisans (38), à proximité du lieu-dit "le col de cluy" 1750m.

9) Belledonne

Commune de Chamrousse (38), au dessus du village de Bachat Bouloud et du plateau de l'Arselle, 1800m. Sous le "rocher de l' Homme", à proximité du chemin de randonnée des crêtes se rendant au Lac Achard (2030m).

10) Chartreuse

Commune de Proveysieux (38), au lieu-dit "Pré large", 1560m. Massif de la Grand Sûre.

11) Vercors

Commune de Corrençon-en-Vercors (38), sou la cabane du "Grand Pot", 1820m. Au "Pas de l'ernadant", Sous la crête des roches de la Balme.

12) Grand Serre

Commune de la Morte (38), station de l'Alpe du Grand Serre, au lieu-dit "les Bergeries", 1750m, versant sud de la crête du Grand Serre. Ce site, installé au début de l'hiver 98-99, est le siège de prélèvements en parallèle d'échantillons de neige et d'aérosols atmosphériques.

13) Oisans

Commune de Villard-Notre Dame (38), à proximité de l'ancien altiport, 1670m.

14) Pelvoux

Commune du Monetier (05), station du Ministère de l'Environnement, 1780m. Dans la vallée de la Guisane, après le col du Lautaret, en allant sur Briançon, à environ 1.5km en ligne droite au Sud du village du Casset.

15) Champsaur

Commune d'Orcières (05), lieu-dit "le saut du Laire", 1800m. Au dessus de "Prapic", au pied du "Mourre Froid" (Sud-Est d'Orcières).

16) Queyras

Commune de Molines en Queyras (05), à proximité du lieu-dit "le camp espagnol", 2690m. Au Nord du Col Agnel, et à l'Est du refuge Agnel. La route d'accès au refuge est fermée pendant l'hiver.

2.4. Stratégie de prélèvement des échantillons

2.4.1. Recherche de partenaires

La finalité de cette étude était d'étudier les dépôts en métaux lourds contenus dans l'intégralité du manteau neigeux déposé au cours de l'hiver, ce qui signifie que pour chaque site de prélèvement, une hauteur de neige moyenne d'environ 2 mètres était à prélever (valeur moyenne de la hauteur maximale du manteau neigeux alpin). De plus, chaque chute de neige non négligeable (>5cm) était à prélever distinctement de la précédente afin de pouvoir exploiter nos résultats en relation avec les données de trajectographie de masse d'air.

Ces prélèvements représentaient donc un nombre important de sorties sur le terrain pendant l'hiver. De plus, l'échantillonnage était à faire rapidement après l'épisode neigeux pour éviter les problèmes de percolation dans chacun des massifs. Il nous était donc tout à fait impossible de mener seuls cette campagne. Ce travail a donc débuté par la recherche de partenaires pour effectuer les prélèvements, et nous nous sommes alors tournés vers les responsables de nombreux organismes de gestion de réserves des Alpes françaises qui emploient des agents permanents sur le terrain, pour mener à bien la campagne de prélèvement.

Ces organismes sont répertoriés ci-dessous :

- Parc National des Ecrins
- Parc National de la Vanoise
- Parc Naturel Régional du Vercors
- Parc Naturel Régional de la Chartreuse
- Parc Naturel Régional du Queyras
- A.P.E.G.E. (Agence Pour l'Etude et la Gestion de l'Environnement) gérant les réserves naturelles de Haute-Savoie.

Ces organismes, après avoir pris connaissance du programme d'étude des dépôts de métaux lourds dans le massif alpin et de son utilité dans l'aide à la décision pour l'A.D.E.M.E, ont acceptés de mettre à notre disposition des agents pour effectuer des prélèvements au sein du domaine dont ils ont la gestion.

Nous avons pour notre part pris en charge les prélèvements sur 4 sites (Belledonne, Grandes Rousses, Maurienne et Alpe du Grand Serre). Un particulier a effectué les prélèvements dans le massif des Aravis pour l'hiver 98-99.

Les massifs restants n'ont pu faire l'objet d'une étude faute de moyens humains, d'une part car ces sites ne pouvaient bénéficier de l'aide des parcs pour les prélèvements, mais également compte tenu des distances séparant le laboratoire de certains massifs.

2.4.2. Elaboration d'un protocole de prélèvement

Les concentrations des métaux lourds que nous allons analyser étant extrêmement basses (" ultra traces " allant du pg/g au ng/g, soit respectivement 10^{-12} et 10^{-9} g/g), il convient d'utiliser des techniques ultra propres de prélèvement, qui avaient déjà été développées au L.G.G.E. pour le prélèvement de neige et glace lors de campagnes au Groenland et en Antarctique (Boutron, 1990).

La principale caractéristique de ce protocole de prélèvement « propre » est d'être vêtu de vêtements non émissifs de poussières, de porter des gants en polyéthylène non contaminant pour les échantillons, et d'utiliser du matériel en polyéthylène ayant fait l'objet au préalable d'un nettoyage poussé dans les salles blanches du L.G.G.E. (Candelone et al., 1995). La procédure de prélèvement se doit d'être suivie avec précaution, afin d'éviter au possible tout problème de contamination des échantillons.

Pour les campagnes polaires précédentes, les prélèvements étaient soit des carottages, soit des prélèvements très ponctuels, jamais de prélèvements continus sur tout un hiver n'avaient été effectués, il a donc fallu adapter notre stratégie.

Photo 1: Un site de prélèvement typique (col Agnel). Illustration de la méthode d'accès au site et de collecte "propre" de l'échantillon de neige (photo: agent parc Queyras)

Photo 2: Site de Sixt (Chablais). L'opérateur effectue un puits au pied de la balise jusqu'à atteindre la plaque de repérage. (photo: agent APEGE)

L'emplacement du site de prélèvement est signalé par une balise, afin que chaque chute de neige prélevée provienne du même endroit (photo 1). Une plaque en polyéthylène fixée à cette balise et reposant à la surface du manteau neigeux permet de repérer le niveau de neige à prélever depuis la chute de neige précédente (photo 2). A chaque prélèvement, cette plaque est dégagée et remise en surface jusqu'à la prochaine chute de neige. Ainsi, chaque chute peut être différenciée de la précédente et nous permet de ne pas prélever deux fois (ou en partie) une même chute de neige.

Le prélèvement se fait avec des tubes en polyéthylène basse densité (LDPE) nettoyés selon une procédure propre développée au laboratoire (bains successifs acidifiés et chauffés, et rinçages à l'eau ultra pure). Le prélèvement s'effectue en enfonçant verticalement le tube dans la neige jusqu'à la plaque de repérage. Les échantillons sont ensuite placés dans deux sacs successifs en LDPE, préalablement lavés à l'acide et ramenés gelés au laboratoire. Chaque tube est pesé afin de déterminer le poids équivalent en eau de chaque chute de neige prélevée. In fine, nous pourrons obtenir les dépôts de métaux lourds intégrés sur une colonne et l'étendre ensuite à tout le manteau neigeux.

La durée entre la chute de neige et le prélèvement est variable, et dépend des conditions climatiques. Dans la mesure du possible (absence de danger principalement), la chute de neige est prélevée avant qu'un éventuel redoux ne puisse perturber le manteau neigeux, induisant des transformations dans la composition chimique de ce dernier (percolation, lessivage essentiellement).

La plupart des prélèvements se faisant par des agents des parcs, nous avons estimé indispensable d'organiser une réunion d'information et de formation sur le terrain, afin de leur expliquer le contexte de l'étude, ainsi que la procédure à suivre pour effectuer ces prélèvements. Cette journée, au cours de laquelle le responsable ADEME de ce projet (Christian ELICHEGARAY) est intervenu, s'est déroulée le 18 décembre 1997 au col de Porte, à 1300m d'altitude (Chartreuse, 38). A cette occasion, tout le matériel nécessaire pour prélever les échantillons a été distribué aux agents ainsi qu'un livret récapitulant le protocole à suivre sur le terrain. Ce livret est donné en Annexe 2, il décrit en détail les opérations à effectuer lors de chaque prélèvement, depuis l'arrivée sur le site, jusqu'au rapatriement des échantillons au laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement.

Une journée de suivie s'est déroulée le 15 octobre 1998, toujours au Col de Porte, afin de rendre compte aux agents des résultats obtenus après analyse des échantillons de la première campagne, avec quelques éléments d'interprétation. Cette journée avait également pour but de faire le point sur la technique de prélèvement des échantillons de neige, et notamment de discuter des problèmes rencontrés lors de la première campagne, même si ce genre de discussion avait pu avoir lieu tout au long de l'hiver, soit par téléphone, soit directement avec les agents, au moment de la "collecte" des échantillons. Pascale EBNER, notre correspondante au Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) est intervenue lors de cette journée, pour rappeler l'intérêt porté à cette étude par le MATE.

La stratégie de prélèvement des échantillons de neige repose d'une part sur le découpage des Alpes en 23 massifs, comme proposé par le modèle développé au Centre d'étude de la neige, et d'autre part, sur un partenariat étroit avec les Parc Nationaux, Régionaux et réserves naturelles pour les prélèvements effectués dans ces différents massifs. Une fois collectés, ces échantillons doivent être analysés pour les métaux lourds par des techniques sensibles et répétables. La préparation de ces échantillons ainsi que les techniques d'analyse sont présentées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 3:

TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

ET

TECHNIQUES ANALYTIQUES

3. Traitement des échantillons et techniques analytiques 53

3.1. Techniques de salle blanche 53

3.2. Conditionnement des échantillons de neige et préparation d'aliquotes 54

3.3. Préparation et traitement des filtres atmosphériques 55

3.4. Spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (SAAFG) 56

3.4.1. Principe 56

3.4.2. Appareillage....57

3.4.3. Précision des mesures 57

3.5. L'ICP-MS Haute résolution 57

3.5.1. Caractéristiques....57

3.5.2. Fonctionnement de l'ICP-MS HR....58

3.5.3. Précision et limite de détection....59

3.5.4. Comparaison avec des valeurs certifiées 59

3.5.5. Comparaison de la mesure de Pb, Cd, Cu et Zn par ICP-MS et SAAFG....60

3.6. Le TIMS (Spectromètre de Masse à Ionisation Thermique) 61

3.6.1. Principe de la spectrométrie de masse....61

3.6.2. Appareillage....62

3.6.3. Principe de la dilution isotopique 62

3.6.4. Calibration du spectromètre de masse 63

3.6.5.Traitement des échantillons....63

3.6.5.1. Préparation des filtres atmosphériques....64

3.6.5.2. Préparation des échantillons de neige 65

3.6.6. Chargement des échantillons 65

3.6.7. Comparaison de la mesure du plomb par TIMS et SAAFG 66

3.7. GC-ICP-TOFMS (Gas Chromatography - Inductively coupled plasma-Time-of-flight mass spectrometry) 66

3.7.1. Appareillage....66

3.7.2. Préparation des échantillons 67

3.7.3. : Caractéristiques analytiques....67

3.7.4. : Détermination des concentrations 68

3. Traitement des échantillons et techniques analytiques

3.1. Techniques de salle blanche

Au niveau des très faibles concentrations auxquelles nous sommes confrontés (entre 10^{-9}g / g et 10^{-12}g / g), il est indispensable d'avoir recours à des techniques de nettoyage très performantes pour l'ensemble des containers qui sont au contact des échantillons lors des multiples opérations, ainsi que pour le matériel de prélèvement. Les méthodes de nettoyage utilisées sont directement inspirées de celles développées par Clair Patterson et ses collaborateurs au Californian Institute of Technology (CALTECH) à Pasadena (Patterson et Settle, 1976). Elles sont décrites en détail par Boutron (1990).

Toute les procédures précédant l'analyse (nettoyage du matériel, préparation des aliquotes...), se déroulent dans une salle blanche de classe 1000. La préparation des aliquotes en elle-même se déroule dans une enceinte à flux laminaire de classe 100 (Boutron, 1990; Ferrari *et al.*, 2000). Les opérateurs sont vêtus de combinaisons non émissives de poussières et portent des gants en polyéthylène qu'ils changent très régulièrement.

Les opérations de nettoyage nécessitent tout d'abord l'utilisation d'une eau ultra pure produite dans la salle blanche même, par passages successifs dans 6 colonnes à résine échangeuses d'ions (système d'eau "Maxy", Boutron 1990). Il est également nécessaire d'utiliser différentes qualités d'acide nitrique. L'acide le plus pur est produit par double distillation au National Institute of Standard and Technology (NIST) à Gaithersburgh, USA, (Paulsen *et al.*, 1988).

L'intégralité du matériel de prélèvement, flacons, pissettes et récipients divers sont en polyéthylène basse densité (PEBD) afin d'éviter toute contamination en métaux lourds (Reimann *et al.*, 1999). La méthode de nettoyage utilisée est la suivante (Boutron, 1990):

- 1ere étape :dégraissage du matériel neuf avec du chloroforme puis rinçage à l'eau ultra pure et stockage dans cette eau pendant un jour.

- 2eme étape : rinçage à l'eau ultra pure et transfert pendant une semaine dans un bain contenant une solution à 25% de HNO_3 (MERCK Suprapur) maintenue à ~ 40°C.

- 3eme et 4ème étape : transfert dans un bain à 0,1% de HNO_3 (NIST) maintenu à ~40°C pendant une semaine puis dans un deuxième bain contenant la même solution que le précédent pendant une semaine également.

- 5eme étape : à la sortie de ce bain, rinçage avec de l'eau ultra pure et stockage sous la hotte jusqu'à utilisation pour les flacons, remplis d'eau ultra pure acidifiée à 0,1% par de l'HNO_3 ultra pur de qualité NIST.

3.2. Conditionnement des échantillons de neige et préparation d'aliquotes

Jusqu'à l'étape de conditionnement, les échantillons prélevés sont stockés au congélateur dans leurs tubes de prélèvement originel en polyéthylène, sous double gaine plastique, afin de limiter au maximum la transformation chimique des éléments et la contamination par l'air extérieur (diffusion à travers les parois limitée lorsque l'échantillon est en phase solide).

Au moment du conditionnement, les échantillons sont tout d'abord pesés, afin d'obtenir l'équivalence en eau du manteau neigeux. La détermination de la hauteur de neige n'est en effet pas assez explicative si l'on ne connaît pas la densité, qui implique un travail sur le terrain encore plus lourd, cette méthode apparaît alors beaucoup plus simple et assez précise. Il sera ensuite possible de reconstituer le dépôt des métaux lourds étudiés sur l'intégralité d'une colonne de neige, étant donné que le diamètre des tubes est similaire pour chaque prélèvement. Il sera également possible de traduire ces résultats en flux de dépôt puisque ces mesures sont représentatives de périodes connues, et que le prélèvement intègre le dépôt humide (dans la chute de neige), mais également le dépôt sec.

Les échantillons sont ensuite laissés à fondre dans l'enceinte à flux laminaire de la salle blanche du laboratoire. L'eau de fusion est alors transférée dans des flacons en polyéthylène ultra propres. Différents aliquotes sont alors prélevés en vue de l'analyse de différents éléments :

- Mesure de Zn, Pb, Cu Cd, Al, Na par Spectrométrie d'Absorption Atomique sans flamme à Four Graphite (SAAFG) à Grenoble. Des aliquotes de ~5ml sont acidifiés à 0,5 % avec de l'acide nitrique ultra pur de qualité NIST.

- Mesure de Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, Cr, Ag, As par ICP-MS Haute-Résolution. Des aliquotes de ~10ml sont acidifiés à 0,5 % avec de l'acide nitrique ultra pur de qualité NIST. Ils seront analysés au Département des Sciences de l'Environnement de l'Université de Venise, Italie.

- Mesure du plomb, de ses isotopes (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb) et du barium par spectrométrie de masse à ionisation thermique (TIMS) en collaboration avec le Curtin University of Technology, Perth, Australie. Des aliquotes de ~10ml non acidifiés sont préparés.

- Mesure des organo-plombs (Plomb Diéthyl, Triéthyl; Diméthyl et Triméthyl) par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse "temps de vol", en collaboration avec l'Université d'Anvers, Belgique. Des aliquotes de 30ml non acidifiés sont préparés pour les échantillons des vallées de Chamonix et de Maurienne uniquement.

Tous les aliquotes sont conservés gelés jusqu'à analyse pour éviter tout problème d'adsorption ou de désorption sur les parois du flacon qui pourrait fausser les valeurs réelles des concentrations.

Nous n'avons malheureusement pas pu analyser le mercure contenu dans nos échantillons malgré le grand intérêt que cet élément suscite. Un travail de DEA (Dommergue, 2000) mené au laboratoire sur quelques uns de nos échantillons a montré l'absence de mercure réactif dans la neige prélevée. Cette observation peut s'expliquer par un phénomène de photoréduction des complexes mercuriels (Lindqvist, 1991) intervenant après le dépôt neigeux sous l'action du rayonnement solaire, et conduisant à une ré-émission du mercure gazeux vers l'atmosphère. Notre méthode de collecte des échantillons de neige s'avère alors inadaptée à ce type de polluant, qui nécessiterait l'utilisation d'un pluviomètre permettant d'isoler l'échantillon de la lumière immédiatement après la précipitation.

3.3. Préparation et traitement des filtres atmosphériques

Sur le site de l'Alpe du Grand Serre, un système de prélèvement d'aérosols sur filtres a été installé au cours du 2ème hiver de la campagne de prélèvement. Les filtres ont été préparés à Perth, au Curtin University, par A. Bollhöfer, dans le cadre d'une grande

campagne de prélèvement de filtres atmosphériques menée à l'échelle mondiale, dans le but d'établir une carte de signatures isotopiques (Bollhöfer *et al*, 2000).

Le système de pompage était équipé de filtres en téflons de 0.45μm à l'avant et 30-60μm à l'arrière, et de 37mm de diamètre (Savillex, Cat.#1123 et #1163 respectivement). Ces filtres ont été lavés intensivement avant usage, selon une procédure décrite en détail par Bollhöfer *et al.* (1999).

Ce protocole comprend entre autres, une étape d'élimination de substances organiques par un mélange de 70% d'éthanol et 30% d'acide chlorhydrique concentré, des étapes successives de trempage dans des bains d'acide nitrique 1M chauffé, puis les filtres sont finalement laissés à sécher sous la hotte a flux laminaire, avant d'être montés dans le boîtier du système de pompage.

L'ensemble du kit de montage, comprenant le boîtier et les filtres, un tube flexible reliant les filtres à une pompe, a également été nettoyé pour éviter toute contamination, la procédure est décrite dans le même article (Bollhöfer *et al.*, 1999).

3.4. Spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (SAAFG)

3.4.1. Principe

Ce type de mesures consiste à envoyer un faisceau lumineux monochromatique, d'intensité Io, sur l'échantillon préalablement atomisé. Ce faisceau est de longueur d'onde choisie, correspondant à l'une des raies de résonance de l'élément à analyser. Une fraction de l'énergie incidente est alors absorbée par les atomes du métal, une intensité I ressort de l'échantillon. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A, définie telle que A= log (I/Io), est proportionnelle à la concentration du métal mesuré dans l'échantillon, pour certaines gammes de concentrations.

Chaque mesure est accompagnée de mesures d'étalons (de concentrations données), permettant d'obtenir une courbe d'étalonnage A = f(C) de laquelle on pourra alors déduire les concentrations du métal mesuré. L'étalonnage doit être effectué pour chaque séance d'analyse, du fait des variations de sensibilité du spectromètre d'un jour sur l'autre et de la dérive du signal durant les mesures. La courbe d'étalonnage comporte une partie linéaire,

(sur une gamme de concentrations différente selon les éléments analysés), puis l'on obtient un plateau pour de plus fortes concentrations. Le volume à injecter (de 10 à 50μl) est donc choisi en fonction de la concentration de l'échantillon, afin de se placer dans le domaine linéaire de la courbe d'étalonnage.

3.4.2. Appareillage

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer modèle Aanalyst 100 équipé d'un four graphite HGA 800. Des lampes à cathode creuses ont été utilisées pour Al, Cu, Mn et Na, alors que des lampes EDL nous ont permis d'obtenir un meilleur signal pour Cd, Zn et Pb.

L'appareil opère en salle blanche, les aliquotes étant quant à eux disposés dans une enceinte à flux laminaire de classe 100. Ils sont fondus à température ambiante, et replacés au congélateur sitôt après l'analyse. L'échantillon est introduit manuellement dans le four graphite, à l'aide d'une micro-pipette, dont le volume varie de 10 à 50μl selon la concentration de l'échantillon. Dans le cas de concentrations trop faibles pour être détectées, des injections multiples (jusqu'à 3 fois) ont été effectuées.

Les pointes de pipettes utilisées ont subi au préalable un nettoyage de 1 à 2 semaines dans une solution acidifiée à ~ 25%. Avant utilisation, elles sont rincées à l'eau ultra-pure et avec de l'acide nitrique (NIST) concentré.

3.4.3. Précision des mesures

La précision des mesures est estimée à 10% environ, excepté pour l'aluminium (de 15 à 20%) qui reste plus difficile à analyser (solution souvent inhomogène).

3.5. L'ICP-MS Haute résolution

3.5.1. Caractéristiques

l'ICP-MS HR (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer High resolution) est un appareil de mesures alliant un plasma comme source d'ions, à des techniques de spectrométrie de masse. Il représente actuellement l'une des techniques analytiques les plus

performantes d'éléments traces, spécialement grâce à sa très haute sensibilité et à sa capacité d'analyse multi-éléments.

Cependant, les spectres d'ICP-MS peuvent être perturbés par la contribution d'éléments voisins (interférences spectrales). L'un des problèmes les plus importants est la formation d'espèces polyatomiques générées par le gaz du plasma (Ar) à partir des composants principaux de l'échantillon, ou des réactifs utilisés dans la préparation et/ou dans la dilution de l'échantillon. Il existe d'autres sources d'interférences comme les ions couplés à de l'oxygène, ou encore les ions à charge multiple. Ces problèmes d'interférence entraînaient une sérieuse limitation à l'utilisation de l'ICP-MS "classique", comportant uniquement une partie à quadrupôle. Ils ont été résolus avec l'apparition de l'ICP-MS haute résolution (Tittes *et al.*, 1994; Moens *et al.*, 1998), utilisant un spectromètre à secteur magnétique.

3.5.2. Fonctionnement de l'ICP-MS HR

L'appareil utilisé est un ELEMENT de Finnigan MAT (Bremen, Allemagne). Ses principaux éléments sont:

- *le nébuliseur:* permet l'injection d'un faible volume d'échantillon sous forme de "spray", limitant ainsi l'effet mémoire
- *la torche*: production du plasma qui permet d'obtenir l'atomisation et l'ionisation de l'échantillon
- *l'analyseur*: focalisation et accélération du faisceau d'ions par l'intermédiaire de quadripôles en série
- *le secteur magnétique*: séparation de masse des ions
- *l'analyseur électrostatique*: détection des ions

L'échantillon, conservé gelé depuis Grenoble, est laissé à fondre sous une enceinte à flux laminaire. Il est ensuite introduit dans le nébuliseur, grâce à une pompe péristaltique, avec un débit d'environ 0,5 ml/min.

Il est possible, avec le MATT Finnigan ELEMENT, de travailler avec 3 modes de résolution (R) différents : R=7500 (fonctionnement haute résolution), 3000 (résolution moyenne) et 300 (basse résolution). La résolution est définie de la façon suivante : $R = M/\Delta M$, où ΔM est la différence de masse entre 2 pics ayant une masse moyenne M qui

génère 2 pics voisins de même hauteur et se recouvrant chacun à 10% de leur hauteur maximale. Ce gain en résolution entraîne une perte en sensibilité. Compte tenu des très faibles concentrations de nos échantillons, nous avons utilisé une résolution R = 300 pour l'analyse de Cd, Pb et Ag, qui ne posent pas de problèmes d'interférences majeures, afin d'obtenir une sensibilité maximale. Pour les éléments, Zn, Cu, Ni et Cr nous avons travaillé en moyenne résolution et la haute résolution a été utilisée pour As du fait d'interférences importantes observées au préalable. Les phénomènes d'interférences ont été étudiés en détail par Barbante *et al.* (1999a ,b).

L'optimisation de la sensibilité s'effectue grâce à une solution d'indium (In). Cet élément est en effet en très faible concentration dans l'atmosphère, sous la forme d'un isotope ^{115}In abondant à 95,7% et ne présente aucun problème d'interférence avec d'autres composés. Le signal obtenu doit être stable, en forme de cloche, et avoir une intensité maximale.

La calibration de l'échelle de masse se fait avec une solution contenant plusieurs éléments repartis sur toute la gamme de masse : Li (7), B (11), Na (23), Sc (45), Co (59), Y (89), In (115), Ba (138), Lu (175), Tl (205), U (238) chacun à la concentration de 1 ppm. Il s'agit ensuite de vérifier que les valeurs de masses obtenues correspondent effectivement aux valeurs données par les tables. Dans notre étude, les valeurs coïncident à 10^{-3} près.

3.5.3. Précision et limite de détection

La précision des mesures varie de ~ 5% à ~ 25% en fonction de l'élément analysé. Pour chaque élément la précision est exprimée en pourcentage et la limite de détection (LD) est en ppt. La précision est de 6.7% (LD: 0.7) pour Cd, 4.6% (LD: 0.8) pour Pb, 6.4% (LD: 2.0) pour As, 25.5% (LD: 0.5) pour Ag, 13.7% (LD: 0.3) pour Cr, 5%(LD: 7) pour Zn, 25% (LD:2) pour Cu et 20% (LD: 1.1) pour Ni.

3.5.4. Comparaison avec des valeurs certifiées

Lors de l'analyse des premiers échantillons de ce travail, nous avons déterminé la concentration en Zn, Pb, Cu et Cd dans un échantillon d'eau de rivière de référence (SLRS 3, Riverine Reference Material for Trace Metals, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada). L'analyse des mêmes éléments par spectrométrie d'absorption atomique avait

également été réalisée par K. Van de Velde au cours de son travail de thèse (1999). Les résultats, présentés dans le tableau ci-dessous, montrent un très bon accord avec nos mesures, mettant en évidence la qualité analytique de ces techniques.

	Concentration (pg/g)		
Métal	Valeur certifiée	ICP-MS	SAAFG
Pb	68 ±7	73 ± 3	65 ± 9
Cd	13 ± 2	12.1 ± 1	13 ± 2
Zn	1040 ± 90	1172 ± 65	730 ± 110
Cu	1350 ± 70	1451 ± 109	915 ± 130

Tableau 3.5.4.: Comparaison de valeurs certifiées avec les concentrations déterminées par ICP-MS dans ce travail et par SAAFG par Van de Velde et al. (1998).

3.5.5. Comparaison de la mesure de Pb, Cd, Cu et Zn par ICP-MS et SAAFG

L'intégralité des échantillons collectés au cours de la deuxième campagne de prélèvements (à l'exception des échantillons de vallées) soient 113 échantillons, a été analysée parallèlement par ICP-MS à Venise et par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite à Grenoble pour la détermination de la concentration en Pb, Cd, Cu et Zn. Les résultats montrent un très bon accord pour le plomb avec un coefficient de corrélation significatif au seuil de 5% de 0.95 (5 points montrant une contamination nette à Grenoble ont été écartés). Cette bonne corrélation avait déjà été observée par K. Van de Velde dans son travail de thèse mené avec le même appareillage ($R^2 = 0.94$). Les valeurs sont un peu plus dispersées pour la détermination de la concentration en cadmium, avec un coefficient de corrélation de 0.74 pour les mêmes échantillons. On n'observe pas d'enrichissement systématique par une technique ou une autre, qui aurait pu dénoter une contamination au moment de l'analyse. Pour les valeurs les plus basses (<10ppt), il se peut que notre méthode d'analyse soit moins fiable, cette valeur correspondant à notre limite de détection.. Les corrélations observées pour le cuivre et le zinc sont de 0.84 et 0.75 respectivement, et l'on n'observe pas non plus d'enrichissement systématique par l'une ou l'autre des méthodes utilisées. Par la suite, nous avons utilisé les concentrations déterminées par SAAFG uniquement, car c'est la seule technique qui a été utilisée pour l'intégralité de nos échantillons, nous permettant ainsi d'établir une comparaison entre les résultats obtenus au sein des différents massifs et lors deux campagnes de

prélèvement. Nous avons vérifié au préalable que l'utilisation des valeurs déterminées par l'une ou l'autre des deux techniques ne changeait rien à l'interprétation des résultats, c'est à dire principalement à la détermination du flux de dépôt.

3.6. Le TIMS (Spectromètre de Masse à Ionisation Thermique)

3.6.1. Principe de la spectrométrie de masse

Un spectromètre de masse est un instrument permettant de séparer les ions en fonction de leur masse et de leur charge. Si les ions sont produits et accélérés par un champ électrique, ces derniers acquièrent une énergie cinétique :

$$(1) \quad neV = \frac{1}{2}mv^2$$

où v est le potentiel d'accélération, m, la charge de la particule et n, une constante qui représente le nombre discret de charges électroniques.

Si un faisceau d'ions entre dans un champ magnétique B, et que la vitesse de ce faisceau est perpendiculaire au champ magnétique, alors les ions suivront une orbite circulaire donnée par:

$$(2) \quad BneV = \frac{mv^2}{R}$$

En combinant (1) et (2), on obtient une relation (3) entre le rayon de courbure de l'ion (R) et son rapport masse sur charge $\frac{m}{ne}$:

$$(3) \quad R = \frac{1}{B}\left(\frac{2mV}{ne}\right)^{1/2}$$

Ainsi, un spectre peut être obtenu, étant donné que les ions ayant des rapports, masse sur charge, différents auront un rayon de courbure différent dans le champ magnétique.

3.6.2. Appareillage

Toutes les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de masse VG354, équipé d'une source d'ionisation thermique: Le VG354 est un instrument à secteur magnétique de 90°, et de 27 cm de rayon de courbure, avec une tourelle à 16 positions, permettant l'analyse simultanée de 16 échantillons. Il est équipé d'un collecteur Faraday (9 coupelles permettant une mesure simultanée de différents isotopes) et d'un collecteur Daly.

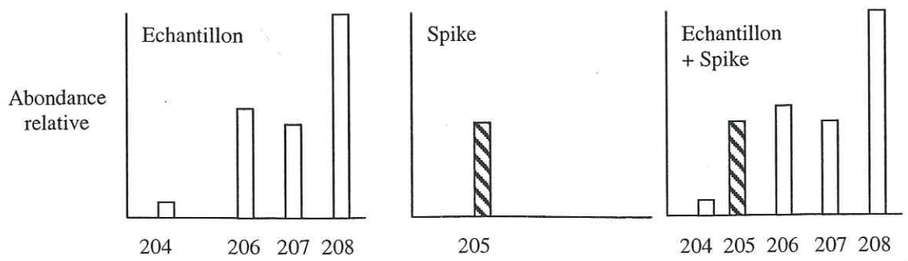
Le principe général du VG 354 est le suivant: L'échantillon est ionisé en le chauffant jusqu'à environ 1300C° à la surface d'un triple filament de métal réfractaire (dans notre cas, le rhénium). Le faisceau d'ions ainsi généré est ensuite accéléré et centré sur la fente d'entrée de l'analyseur magnétique. A l'intérieur de l'analyseur magnétique, le faisceau d'ions est réparti en fonction de son rapport masse sur charge.

Les ions sont collectés sur un collecteur Faraday ou Daly, et les analyses isotopiques sont effectuées en comparant le nombre d'ions (voltage) collectés pour un isotope, au nombre d'ions collectés pour un autre isotope.

3.6.3. Principe de la dilution isotopique

Cette technique est la plus sensible, précise et fiable pour analyser la concentration en plomb d'un échantillon. Elle consiste à comparer le nombre d'ions provenant de l'échantillon, au nombre d'ions provenant d'un matériel de référence ajouté à l'échantillon, de quantité et de composition connue, appelé généralement spike.

Pour l'analyse du plomb, un spike enrichi en ^{205}Pb est utilisé, puisque cet isotope n'existe pas à l'état naturel. Le spectre obtenu est du type suivant :



Puisque l'on connaît la concentration en plomb contenu dans le spike, ainsi que la quantité de spike ajouté, on peut utiliser les rapports isotopiques (relatifs à ^{205}Pb) fournis par l'analyseur pour calculer la concentration en plomb de l'échantillon.

Ainsi, au cours d'une même analyse, cette méthode analytique nous permet de déterminer les rapports isotopiques $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{208}Pb/^{207}Pb$ et également $^{206}Pb/^{204}Pb$ nécessaires pour l'identification d'un polluant avec un intervalle de confiance de 95% en moyenne, ainsi que la concentration en plomb de l'échantillon, jusqu'au niveau du pg/g (Chisholm, 1995; Bollhöfer, 1999).

3.6.4. Calibration du spectromètre de masse

Le fractionnement de masse est un phénomène qui implique que les isotopes les plus légers sont préférentiellement évaporés de l'échantillon durant le processus d'ionisation, ce qui veut dire que le nombre d'isotopes légers collectés sera plus important que la valeur réelle, et le nombre d'isotopes lourds collectés sera inférieur à la valeur réelle.

Sur le VG 354, le fractionnement de masse ainsi que la précision sur la valeur du rapport isotopique est contrôlé en mesurant un standard de Pb NIST 981 (National Institute of Standards and Technology) lors de chaque mesure d'échantillons. La correction pour le fractionnement isotopique est respectivement de (0.24 ± 0.06)% par unité de masse pour le collecteur Daly, et de (0.12 ± 0.05)% par unité de masse pour le collecteur Faraday.

Pour chaque échantillon, le collecteur Faraday et le Daly ont été utilisés. 7 blocs de chacun 10 mesures de rapports isotopique ont été nécessaires pour le collecteur Faraday, et généralement deux ou 3 blocs ont été requis avec le collecteur Daly pour obtenir les concentrations de barium et de plomb.

3.6.5.Traitement des échantillons

Dans le cadre de cette étude, différents types d'échantillons ont été analysés, chacun nécessitant une procédure de préparation différente.

Les premiers échantillons analysés sont des filtres collectés sur un des sites de prélèvement alpin, l'Alpe du Grand Serre, à des périodes d'intervalles de deux semaines en moyenne (en fonction des conditions météo et des possibilités d'accès au site).

Les seconds sont des échantillons de neige prélevés, d'une part sur le site de l'Alpe du Grand Serre, sur la même période que les filtres atmosphériques, afin d'étudier la relation existant entre l'air et la neige, et d'autre part, dans les différents sites alpins de cette étude, afin d'estimer l'influence de l'origine des masses d'air ainsi que la localisation des sites sur la composition isotopique en plomb de ces échantillons.

3.6.5.1. Préparation des filtres atmosphériques

Une fois sortis de leur support polyéthylène, ces filtres ont été découpés en 8 sections équivalentes à l'aide d'un scalpel en acier inoxydable, sur un support également en acier inoxydable, spécialement conçu pour cet usage et nettoyé dans un bain d'acide nitrique dilué.

1/8 de ce filtre est plongé dans de l'acide Bromique HBr 0.4M et porté à reflux pendant 2h, afin de lessiver le plomb anthropique fixé à la surface de ce filtre. Le filtre est ensuite rincé à l'eau milliQ et jeté.

La solution ensuite récupérée est passée à travers une colonne d'échange ionique afin d'éliminer les composés organiques indésirables qui perturbent l'ionisation du plomb lors de l'étape d'analyse. Cette colonne avait été nettoyée au préalable et pré conditionnée afin de limiter la contamination de l'échantillon.

3μl d'une mixture de silica-gel/H_3PO_4 et 6μl de spike ^{205}Pb sont ensuite ajoutés à l'échantillon qui est évaporé à sec. Seule une minuscule goutte nous permet de retrouver l'échantillon en fin de processus; il s'agit de l'acide phosphorique contenu dans le silica-gel, et qui possède un point d'ébullition plus élevé que les autres composants. Cette procédure est décrite en détail par Bollhöfer *et al.* (1999).

3.6.5.2. Préparation des échantillons de neige

Les échantillons de neige ne subissent aucune procédure chimique avant leur chargement car ils sont suffisamment "propres" pour permettre une bonne ionisation. L'échantillon de neige est mis à fondre sous la hotte à flux laminaire dans son flacon de polyéthylène, puis environ 5ml sont versés dans un bécher. La quantité prélevée est fonction de la concentration en plomb de l'échantillon, mesurée précédemment par GFAAS au laboratoire de glaciologie. En général, on tâchera d'avoir environ 1ng de plomb dans le bécher, afin de permettre une bonne précision sur la mesure isotopique effectuée avec le collecteur Faraday.

3μl d'une mixture de silica-gel/H_3PO_4, 6μl de spike ^{205}Pb et 10μl d'acide nitrique concentré sont ensuite ajoutés à l'échantillon qui est évaporé à sec, de la même manière que précédemment.

3.6.6. Chargement des échantillons

L'échantillon est repris par 3μl de silica-gel puis chargé sur le filament central d'un triple filament de rhénium, sous une hotte à flux laminaire. La goutte déposée est ensuite évaporée à sec en faisant passer un courant de 1.5 A à travers ce filament. Le courant est alors augmenté doucement jusqu'à ce que le filament soit chauffé à rouge. L'échantillon est alors "fixé" au filament, qui peut être chargé sur la tourelle du VG 354.

Une procédure de dégazage est tout d'abord appliquée aux filaments sur la tourelle afin de brûler les hydrocarbures qui pourraient éventuellement interférer dans les mesures. Les échantillons sont préchauffés durant 10 min à 1100°C puis analysés à une température de 1300°C environ pour une bonne ionisation (tout en minimisant les interférences avec les hydrocarbures), sans jamais dépasser les 1400°C, température à laquelle tout l'échantillon est brûlé et disparaît.

L'unité de contrôle du secteur magnétique est pilotée manuellement pour une meilleure précision. Le champ magnétique est ajusté en se positionnant sur le pic 208, et en travaillant les différents réglages jusqu'à obtenir un faisceau maximal (voltage max).

3.6.7. Comparaison de la mesure du plomb par TIMS et SAAFG

L'analyse par spectrométrie de masse à ionisation thermique a permis de déterminer la concentration en plomb de 30 échantillons de neige, analysés parallèlement à Grenoble par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite. Les résultats présentent une bonne corrélation de 0.90, significative au seuil de 5%.

3.7. GC-ICP-TOFMS (Gas Chromatography - Inductively coupled plasma- Time-of-flight mass spectrometry)

Les organo-plombs ne représentent qu'une très faible partie du plomb total présent dans l'échantillon de neige. Ainsi l'analyse de ces composés nécessite non seulement la séparation des composés organo-plombés du Pb total, mais également une technique extrêmement sensible (niveau du fg/g c'est à dire 10^{-14}g/g).

Seule une description très sommaire de cette technique sera donnée ici, les analyses ayant été effectuées par une tierce personne (Monika Heisterkamp) à l'Université d'Anvers (Micro and Trace analysis Centre). Le lecteur pourra se reporter à Lobinski *et al.* (1993) ainsi que Heisterkamp et Adams (1998) pour une description très complète de la méthode utilisée.

3.7.1. Appareillage

Les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse (CP 9001, Chrompack, Middenburgh, NL), couplée à un spectromètre de masse "temps de vol" (LECO, St Joseph, Mi, USA). Les organo-plombés, séparés de la matrice neige par extraction dans un solvant organique, sont injectés dans le chromatographe. Les espèces alkyl-Pb ioniques sont ensuite séparées par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne capillaire, et détectées par une technique de spectrométrie de masse. Une description détaillée du système est donnée par Leach *et al.* (2000) et Heisterkamp (2000).

3.7.2. Préparation des échantillons

La première étape consiste à séparer les organo-plombés de la matrice neige par extraction dans un solvant organique. Un volume de 30 à 50 ml d'échantillon dégelé est placé dans un récipient pour extraction et tamponné à pH 4.5 à l'aide d' 1ml de solution tampon d'acide acétique et d'acétate de sodium. 0.5ml d'une solution aqueuse à 0.1M d'EDTA est ajoutée de façon à masquer le plomb inorganique. 1ml d'une solution aqueuse de sodium tetrapropylborate est ensuite ajoutée ainsi que 200μl d'hexane contenant du plomb trimethyléthyle (TMEL) servant de standard interne. Le mélange est secoué manuellement pendant 5 min et mis de côté pour permettre la séparation de phase. La phase organique est prélevée et stockée à -20°C dans le noir jusqu'à analyse.

3.7.3. : Caractéristiques analytiques

Les espèces analysées sont le plomb diméthyle (DML), triméthyle (TML), diéthyle (DEL) et triéthyle (TEL). La précision sur ce type de mesure ainsi que la limite de détection expérimentale sont données dans le tableau ci-dessous.

	TML	DML	TEL	DEL
Limite de Détection absolue [Pb en fg]	9	13	55	14
Limite de Détection [Pb en fg g^{-1}]	45	65	275	70
Répétabilité, n = 3 [%]	2.4	3.1	3.0	2.9

Tableau 3.1.:Caractéristiques analytiques de la méthode

La calibration a été effectuée par triple injection de 1μl de standards contenant du TMEL. La limite de détection absolue correspond alors à la quantité d'échantillon générant un signal équivalent à 3 fois la déviation standard du bruit de fond d'un blanc. La limite de détection est calculée sur la base d'un échantillon de neige de 40g, en utilisant un volume d'extraction de 200μl et un volume d'injection de 1 μl d'extrait organique.

3.7.4. : Détermination des concentrations

Le calcul des concentrations a été effectué sur la base d'une triple injection en utilisant la méthode de la surface de pic, et toutes les concentrations sont exprimées en tant que Pb. Le chromatogramme typique d'un échantillon de neige est illustré ci-après:

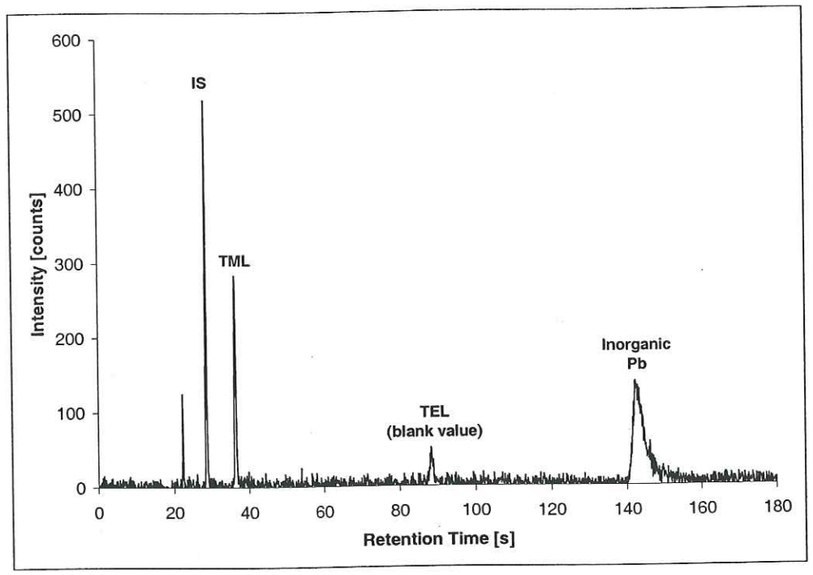


Figure 3.1. : Chromatogramme d'un échantillon de neige (Maurienne 10/03/99, 2480m). (IS: Internal standard)

Différentes techniques d'analyse des métaux lourds ont été testées sur nos échantillons de neige et se sont révélées particulièrement sensibles compte tenu des niveaux rencontrés. Les techniques nous permettent bien sûr de déterminer les concentrations totales en plomb mais également son isotopie et sa spéciation. Mais quelles sont les origines possibles de ces métaux dans les neiges alpines? Deux paramètres clé sont à l'origine du dépôt:

- ***Le paramètre météorologique, c'est à dire les trajectographies de masse d'air à l'origine des précipitations neigeuses. Ce paramètre météo en zone de montagne peut générer des situations très particulières.***

- ***Le paramètre source, c'est à dire le trafic routier, les industries émettrices de la région Rhône-Alpes.***

Ces deux paramètres sont discutés en détail dans le chapitre suivant afin de mieux comprendre leur conséquences sur la distribution des polluants métalliques dans le manteau neigeux.

CHAPITRE 4:

DETERMINATION

DES REGIONS SOURCES

4- Détermination des régions sources 72

4.1. Les masses d'air en Europe: régime général 72

4.2. Particularités de la météorologie de montagne 73

4.2.1. Types de perturbations et nuages associés 73

4.2.2. Le phénomène de couche d'inversion thermique 74

4.2.3. Conséquences sur la distribution des polluants 75

4.3. Identification de l'origine des masses d'air pour les événements étudiés, classification par secteur.....77

4.4. Identification des sources régionales.....81

4.4.1. Localisation géographique des principaux sites industriels régionaux 81

4.4.2. Inventaire national d'émissions métalliques 84

4- Détermination des régions sources

4.1. Les masses d'air en Europe: régime général

Les masses d'air sont de vastes volumes d'air à l'intérieur desquels les paramètres température et humidité sont sensiblement uniformes, niveau par niveau. Ces critères sont valables en "atmosphère libre", à l'écart de l'effet de sol induit par la présence d'un relief qui peut détruire l'homogénéité d'une masse d'air en favorisant localement des échauffements ou des refroidissements, des condensations ou des assèchements. Les masses d'air recouvrent des surfaces de l'ordre de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de milliers de kilomètres carrés (à l'échelle d'une partie ou de l'ensemble d'un pays comme la France, voire davantage) sur une épaisseur d'une dizaine de kilomètres. Elles acquièrent leurs propriétés caractéristiques en stagnant pendant des jours ou des semaines sur des régions de température et humidité caractéristique, ou lorsqu'elles les traversent.

Les principales masses d'air qui alternent sur l'Europe sont:

- ***Les masses d'air polaires*** qui se forment à haute latitude. Lorsqu'elles parviennent sur la France après un trajet continental (air polaire continental) en hiver, elles sont très froides et alimentent certains hivers les "vagues de froid" glaciales de Nord-Est. Si au contraire, elle cheminent sur l'océan, elle parviennent humides et plus ou moins adoucies (air polaire maritime). C'est le schéma le plus fréquent en hiver (Météo France, 1994).

- ***Les masses d'air tropicales*** sont originaires soit des latitudes tropicales de l'Atlantique nord (air tropical maritime), soit du Sahara (air tropical continental), (Thillet, 1997).

1: Air polaire maritime

2: Air arctique

3: Air polaire continental

4: air tropical continental

5: air tropical maritime

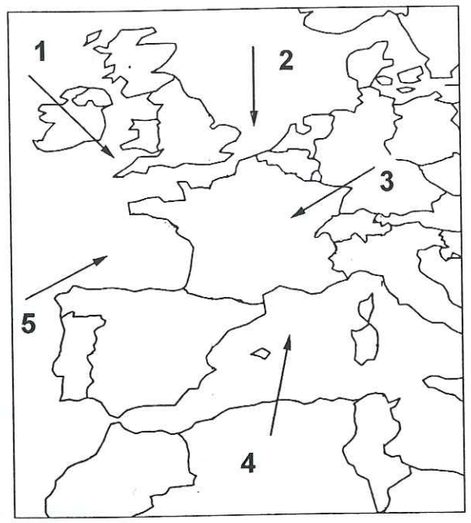


Figure 4.1.: Classification par secteur des arrivées de masses d'air sur l'Europe

4.2. Particularités de la météorologie de montagne

4.2.1. Types de perturbations et nuages associés

Les perturbations représentent des zones de conflit entre l'air chaud et l'air froid. On observe généralement une alternance de fronts chauds et fronts froids, conduisant à différents systèmes nuageux associés aux perturbations.

- ***les fronts chauds***: L'air chaud repousse l'air froid qui résiste, contraignant l'air chaud à s'élever au-dessus de la surface frontale. Ce phénomène est encore amplifié en montagne: la surface frontale chaude est soulevée au passage du relief, provoquant un refroidissement par détente. Selon l'ampleur de l'ascendance et l'humidité de la masse d'air, il y a formation de nuages et précipitations.

La succession de nuages associés à la surface frontale chaude est caractéristique: Tout d'abord, très haut dans le ciel (7000 - 8000 m), les ***cirrus***, constitués uniquement de

cristaux de glace. Ces derniers se multiplient jusqu'à tisser un voile de ***cirrostratus***, caractérisés par un phénomène de halo. Des bancs de nuages en lamelles blanches font ensuite leur apparition vers 5000m: les ***altocumulus***. Les sommets de plus de 4000m se "coiffent" et la nappe d'***altostratus*** apparaît, les sommets au dessus de 3500m disparaissent dans la couche qui s'épaissit, tandis que les premières chutes de neige commencent en montagne. La pluie (ou neige) régulière arrive ensuite plus bas, le ***nimbostratus*** (altitude moyenne: 800m) enveloppe la montagne et sa base s'abaisse près de la plaine (de 400 à 800m).

- ***les fronts froids (le régime de traîne):*** faisant suite au front chaud, ce régime de traîne (souvent caractéristique des régimes de Nord-Ouest) prend l'air chaud en tenaille entre le relief et la masse froide, le contraignant à une ascendance vigoureuse, ce qui provoque la formation de nuages très développés, les ***cumulus*** (base: 800-1200 m en hiver, développement vertical) puis les ***cumulonimbus*** (altitude moyenne de la base:1000 - 1500m, sommet: 6000 - 7000m en hiver, forte extension verticale), conduisant à de fortes averses de pluie ou de neige. En plaine, la traîne alterne entre éclaircies et averses. En montagne, l'ascendance au vent (effet orographique) réduit la durée des éclaircies et accentue l'activité des nuages instables. Avec le refroidissement, la neige descend, et en hiver, les flocons atteignent facilement les plus basses vallées. Ce régime est plus fréquent et caractéristique en mars et avril, époque des giboulées, où, effectivement, des "descentes polaires" vigoureuses viennent au contact d'une terre que le soleil plus ardent chauffe déjà efficacement, conduisant à des ascendances plus marquées.

Le relief est ainsi un lieu privilégié d'accumulation des nuages et des précipitations surtout lorsqu'il représente le premier véritable obstacle à la progression des perturbations les plus fréquentes (celles du secteur Ouest). C'est la position des Préalpes, du Chablais au Vercors (Thillet, 1997).

4.2.2. Le phénomène de couche d'inversion thermique

D'une manière générale, la température décroît avec l'altitude, mais il est très fréquent dans les vallées alpines d'observer un phénomène d'inversion. Il fait suite au refroidissement des basses couches de l'atmosphère pendant la nuit, accentué par un ciel dégagé et temps

calme (régime anticyclonique). Le soleil hivernal étant trop faible pour réchauffer la couche froide en journée, elle s'épaissit au fil des jours, tant que se maintient l'anticyclone. De quelques dizaines de mètres à l'origine, elle s'enfle jusqu'à plusieurs centaines de mètres (800 à 1200 m en moyenne). Au dessus, la température n'est pas affectée par le refroidissement nocturne. L'atmosphère présente alors une structure stable avec une couche d'air froid, dense, dominée par une couche plus chaude, plus légère. De telle situations sont typiques de l'hiver. Ce phénomène est accentué par le relief en montagne, où vient s'ajouter un écoulement nocturne froid venu des pentes et qui s'accumule dans les vallées, accentuant la froidure et l'épaisseur de la nappe déjà constituée. Dans cette couche inférieure froide s'installe souvent du brouillard ou des nuages bas (les ***stratus*** et ***stratocumulus***: altitude moyenne de la base entre 800 et 1500 m), et de la pollution au voisinage des agglomérations. Ces formations nuageuses peuvent rester immobiles des jours durant, sans échange vertical et sans dispersion de l'humidité du bas vers le haut (Anquetin *et al.*, 1998). Ainsi se développent de vastes "mers de nuages", de plusieurs centaines de milliers de km^2 parfois, à l'échelle d'une partie de l'Europe.

Cette "mer de nuages" peut connaître différentes évolutions:

- renforcement si l' air chaud s'installe dans la tranche supérieure

- dislocation sous l'effet de l'échauffement de la couche inférieure plus froide par le soleil, ou lorsque l'air chaud supérieur est remplacé par de l'air froid. L'inversion est détruite et expulse son humidité vers le haut permettant la formation de cumulus.

4.2.3. Conséquences sur la distribution des polluants

En présence de couches d'inversions, on assiste à deux phénomènes parallèles, l'un au dessus de la "mer de nuages", et l'autre au-dessous.

- Les masses d'air arrivant au dessus, peuvent avoir une origine lointaine et transporter avec elles des polluants issus d'un transport longue distance. La masse d'air peut toutefois s'être déchargée avant d'arriver au dessus du site de prélèvement, ce qui est souvent le cas.

- Au dessous de la couche d'inversion, les polluants émis dans les agglomérations peuvent s'élever dans l'atmosphère, mais se retrouvent "piégés" sous la couche de nuage, qui fait office de "couvercle". Dans les vallées, le phénomène est encore plus accentué, du fait de l'aspect fermé de ces régions. Un polluant émis sur l'un des versants de la vallée, se retrouvera alors dispersé dans toute la vallée à la fin de la journée (Anquetin *et al.*, 1999).

D'après les observations des différents opérateurs sur le terrain, les sites de prélèvements considérés dans notre étude se situent la plupart du temps au dessus de la couche d'inversion thermique. Ils se retrouvent donc dans le cas de figure ou l'on peut supposer que les émissions régionales ne sont pas majoritaires, nous nous trouvons alors en présence de polluants issus d'un transport longue distance. C'est ce qu'avaient montré Van de Velde *et al.* (1998) dans leur étude sur les variations saisonnières en métaux traces au Mont Blanc (carotte du col du Dôme). L'été étant plus propice à des perturbations conduisant à des échanges verticaux importants, ils avaient observés des concentrations bien plus élevées en été qu'en hiver et avaient conclu à un apport des émissions régionales en été jusqu'aux hautes altitude des sites d'étude (4300m), alors que les polluants piégés l'hiver étaient plutôt issus d'un transport longue distance.

Ce phénomène d'inversion n'est toutefois pas permanent tout au long de l'hiver, et nos sites d'études ne se situent parfois qu'à une centaine de mètre au dessus de cette couche, il faut donc considérer le cas où, après destruction de la couche d'inversion, les polluants régionaux peuvent atteindre l'altitude des sites de prélèvement et devront donc être pris en compte lors du lessivage de l'atmosphère par les précipitations. De plus, selon le type de formation nuageuse conduisant à la précipitation, on observe une atmosphère assez stratifiée ne conduisant pas à un brassage des masses d'air (cas du front chaud) ou bien, dans le cas du régime de traîne, des ascendances thermiques très fortes, pouvant mélanger efficacement les basses et hautes couches de l'atmosphère.

L'influence des émissions régionales sur le dépôt en altitude est confirmée par une récente étude des concentrations en fluor dans la carotte du col du Dôme (Michel Legrand, communication personnelle). Cet élément est en effet principalement émis sous forme de HF par les industries productrices d'Aluminium, fortement présentes dans la vallée de la Maurienne. Les concentrations dans les couches d'été, de 1930 à 1990, suivent une courbe qui se superpose parfaitement à la courbe des émissions françaises de fluor pour la même période.

Cette courbe est constituée à 30% au moins par les émissions de la Maurienne. Si l'on ajoute à ces données françaises, les données d'émissions suisses, l'adéquation est respectée, par contre, si l'on prend en compte les émissions allemandes, la courbe de concentrations en fluor ne suit plus celle des émissions, du fait d'une production allemande d'aluminium très différente au cours du temps. Cette étude apporte un nouvel élément à la compréhension des phénomènes de transport et à l'identification des sources de pollution au col du Dôme. Elle montre que les émissions régionales influencent fortement le dépôt en altitude dans le massif alpin, qui n'est pas seulement représentatif des émissions de l'Europe de l'Ouest. Les concentrations dans les couches d'hiver ont également été considérées, et font apparaître une tendance similaire, avec des maximum et minimum en phase avec les données d'émissions, mais avec des concentration inférieures d'un facteur 5 aux concentrations d'été.

Ainsi, même si nous nous attacherons par la suite à identifier les trajectographies de masses d'air, afin de déterminer l'origine des polluants issus d'un transport à longue distance, il ne faudra pas pour autant négliger de prendre en considération les émissions régionales qui peuvent fortement influencer le dépôt sur nos sites selon les conditions météorologiques.

4.3. Identification de l'origine des masses d'air pour les événements étudiés, classification par secteur

Dans l'optique d'identifier l'origine des métaux traces piégés dans les neiges alpines, une classification des masses d'air ayant conduit aux précipitations neigeuses collectées, a été réalisée en se basant sur l'historique de la masse d'air sous la forme de rétrotrajectoires. Des trajectographies de masses d'air finissant à l'altitude du site de prélèvement (de 700 à 850 hPa) ont été calculées par Météo France à l'aide du système IFS (Integrated Forecast System) du Centre Européen pour la Prévision à Moyenne Echelle (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, ECMWF) à Reading (GB). Elles présentent le parcours de la masse d'air pour les 4 jours précédant l'événement neigeux. L'évolution de la pression atmosphérique en fonction du temps est donnée en parallèle, et nous permet d'identifier les régions sources potentielles le long du parcours, lorsque la masse d'air a subi une élévation de pression et a ainsi pu se charger en polluants en se rapprochant du sol.

Cet outil est couramment utilisée dans l'interprétation de mesures chimiques atmosphériques (Miller, 1987), il faut toutefois rester prudent lors de l'utilisation de ces trajectographies et ne pas les considérer comme une connexion directe entre la source et le récepteur, et il peut parfois être utile de considérer pour un même évènement, différentes trajectoires à de multiples niveaux verticaux, ces dernières pouvant donner des informations tout à fait opposées (Kahl, 1993).

Dans la mesure où l'on admet que le transport des aérosols est associé au déplacement moyen des masses d'air (Bergametti, 1987, Mukaï et Suzuki, 1996), leur rétrotrajectographie peut donc permettre de cerner plus précisément l'origine des particules échantillonnées. Ceci est généralement vrai tant que n'interviennent pas des processus susceptibles d'entraîner rapidement les particules vers le sol, tels que les précipitations. Pour les trajectographies de l'hiver 1998-99, les précipitations convectives avec une intensité supérieure ou égale à 0.1mm/heure figurent sur le trajet, nous permettant de déterminer si la masse d'air s'est déchargée au cours du transport, avant d'arriver sur les sites de prélèvements.

L'analyse de l'ensemble des trajectographies établies pour les deux hivers, a permis un classement en fonction de l'origine des masses d'air, en 5 secteurs distincts. Ces derniers sont assez différents du schéma défini au début de ce chapitre, et cela s'explique par le fait que nous avons rencontré beaucoup de masses d'air en provenance de l'Ouest (ce à quoi l'on pouvait s'attendre en période hivernale) et très peu pour les autre secteurs, nous avons donc voulu établir une discrimination supplémentaire entre ces différentes arrivées d'ouest, en considérant le secteur survolé juste avant d'arriver sur les Alpes. On obtient donc les secteurs suivants (voir figure 4.2.):

1- "Afrique du Nord", la masse d'air traverse la méditerranée avant d'aborder la France par le sud (6 trajectographies)

2- "Mer du Nord", la masse d'air survole le nord de la France, très industrialisé (2)

3- "Atlantique - Espagne", la masse d'air survole l'Espagne avant d'arriver sur la France (4)

4- "Atlantique - Iles Britanniques", la masse d'air survole l'Angleterre ou l'Irlande avant d'arriver en France, soit par la Manche, soit par la façade atlantique (3)

5- "Atlantique pur", la masse d'air arrive directement par la façade atlantique, aucun continent n'a été survolé avant la France durant les 4 jours précédent l'événement neigeux considéré (10)

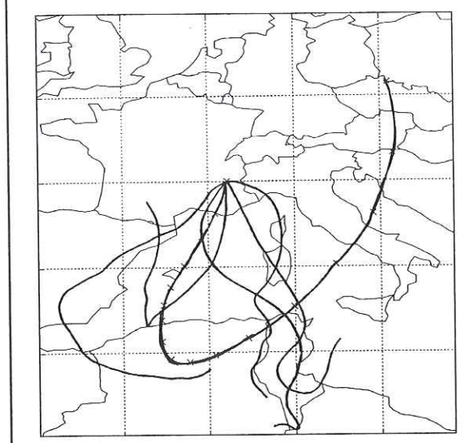
Un sixième secteur aurait peu être défini pour les arrivées d'Europe de l'Est, mais une seule trajectographie correspond à ce secteur, et la masse d'air, assez atypique, descend d'abord sur l'Afrique du Nord pour remonter ensuite sur la France, le choix a donc été fait de la classer dans les arrivées d'Afrique du Nord.

Ce classement a été établi d'après 25 trajectographies de masses d'air, 8 pour l'hiver 97-98 et 17 pour l'hiver 98-99. D'autres trajectographies ont pu être établies lorsque nous avons effectué des prélèvements après une même chute de neige mais pour des massifs différents, elles ne sont pas représentées dans cette classification, car malgré quelques petites différences observées dans le trajet de la masse d'air, cela ne faisait pas changer la perturbation de secteur.

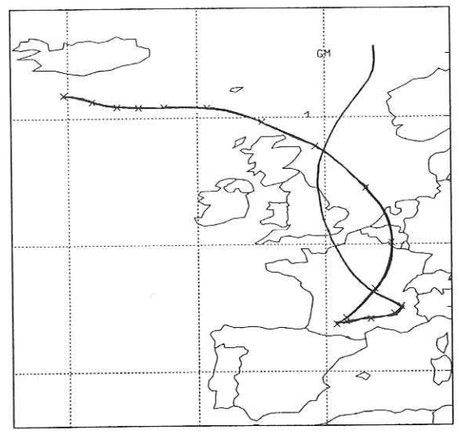
Le secteur "Atlantique pur" est le plus représenté, d'après notre échantillonnage, et notamment pour l'hiver 98-99 (9 sur 10), suivi par le secteur "Afrique du Nord". Ce schéma semble être caractéristique des apports de masses d'air hivernaux dans les Alpes. Dans le tableau ci-dessous sont données le nombre de trajectographies par secteur, différenciés pour chaque hiver.

Secteur	*Hiver 97/98*	*Hiver 98/99*
"Atlantique pur"	1	9
"Atlantique - Espagne"	2	2
"Atlantique - Iles Britanniques"	-	3
"Afrique du Nord"	3	3
"Mer du Nord"	2	-

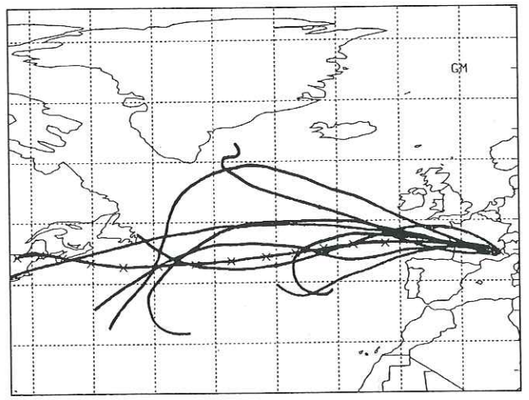
Tableau 4.1: Répartition des arrivées de masses d'air par secteur et par hiver



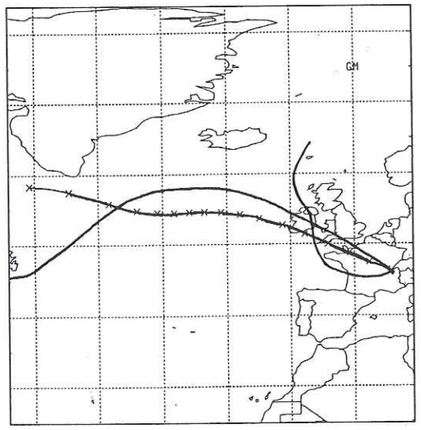
Secteur "Afrique du Nord"



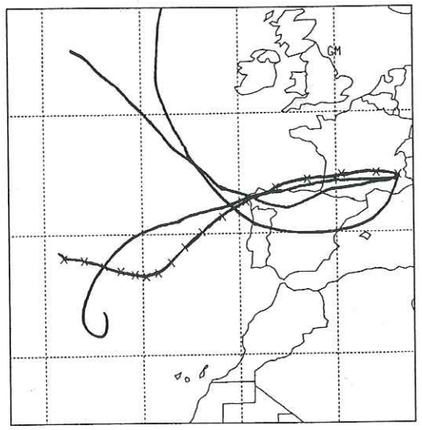
Secteur "Mer du Nord"



Secteur "Atlantique pur"



Secteur "Atlantique - îles britanniques"



Secteur "Atlantique - Espagne"

Figure 4.2.: Classification des trajectographies par secteur d'arrivée de masses d'air

4.4. Identification des sources régionales

On a vu précédemment que selon le régime météorologique régnant sur les Alpes, les sources régionales n'étaient pas à négliger. Nous avons donc tenté de passer en revue les principaux sites d'émissions atmosphériques de métaux de la région, l'importance de ces dernières, et la localisation des industries par rapport à nos sites de prélèvements.

4.4.1. Localisation géographique des principaux sites industriels régionaux

La région Rhône-Alpes est une région "source" de polluants atmosphériques assez importante. Elle est fortement industrialisée, et se caractérise en termes d'émissions atmosphériques, par une forte implantation du secteur métallurgie et sidérurgie (19% des établissements industriels de la région) et de la chimie-parachimie (11%). Le traitement de surface représente 16% des établissements industriels, mais les rejets de métaux lourds se font essentiellement dans l'eau et ne nous intéressent pas directement dans cette étude particulière (DRIRE, 2000). Les principaux établissements industriels de la région Rhône-Alpes sont implantés à 24% dans le Rhône, 24% en Isère, 11% en Haute-Savoie et 8% en Savoie, départements situés dans notre domaine d'étude même. En considérant les principaux rejets industriels de poussières en Rhône-Alpes, on obtient une assez bonne estimation des établissements prioritaires pour notre étude.

AscoMetal Allevard (38) (sidérurgie), représente le plus gros émetteur avec 1689 tonnes de poussières émises par an en 1998. Suivent Elf Antar France (69) (raffinage, pétrochimie), avec 477t/an, les aciéries de Bonpertuis (38) (225t en 1996), Aluminium Péchiney (73) et Péchiney Electrométallurgie (01) avec 182t et 142t/an, ainsi que de nombreux autres établissements émettant plus de 50 tonnes de poussières par an. A noter, l'implantation de Metaleurop (fonderie de plomb) dans la région lyonnaise, avec 2 tonnes de poussières émises par an, dont 1 tonne de plomb (DRIRE, 2000).

Les usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) ne sont non plus pas à négliger, même si la quantité de poussières est moins importante (entre 2 et 23 tonnes/an selon la quantité de déchets traités). Elles rejettent une grande partie des métaux tels que Cd, Zn et Hg

trouvés dans l'atmosphère. La liste des incinérateurs urbains ainsi que leur implantation et la quantité de déchets incinérés par an est donnée en Annexe 4.

Ces industries susceptibles d'émettre des polluants qu'on retrouve ensuite sur nos sites de prélèvement sont plutôt implantés dans les agglomérations de grande taille comme Lyon ou Grenoble, mais également au cœur même du massif alpin, dans les vallées, comme par exemple Péchiney Electrométallurgie à Livet et Gavet (38) (vallée de la romanche, influence sur le site de Belledonne) et à St Jean de Maurienne (73) (vallée de la Maurienne). L'implantation des sites de prélèvements, des incinérateurs urbains ainsi que des principaux sites industriels émetteurs de poussières est fournie sur la figure 4.3.

Le transport routier est également émetteur d'une grande quantité de poussières (9000 tonnes pour l'année 1994 dans la région Rhône-Alpes, soit 37% des émissions de poussières totales), avec la particularité pour le massif alpin d'avoir un nombre d'axes réduit en raison du relief, le trafic se retrouve donc concentré dans très peu de vallées. On tiendra compte notamment de l'importance du trafic routier dans les vallées de la Maurienne et de Chamonix qui possèdent un accès sur l'Italie par les tunnels de Fréjus et du Mont blanc, avec des moyennes journalières de 4000 véhicules légers pour le Fréjus et 7000 pour le Mont Blanc en 1997, et 2000 poids lourds par jour pour chacun des deux tunnels (DDE Savoie et Haute Savoie, communication personnelle). On notera l'arrêt du tunnel du Mont Blanc après l'incendie survenu le 24 mars 1999, mais les prélèvements dans la vallée de Chamonix ont tous été effectués avant cette situation particulière.

Enfin, les émissions italiennes provenant de la région de Turin et de la plaine de Pô sont également à prendre en considération, compte tenu de la proximité de cette région par rapport à nos sites de prélèvement, et en particulier ceux situés à la frontière (Queyras, Haute-Maurienne, Mont-Blanc). Nous ne possédons pas de données précises sur l'implantation des industries dans cette région, mais la localisation de cette zone fortement industrialisée nous permettra peut être par la suite d'expliquer des concentrations anormalement élevées dans des massifs éloignés de tout site industriel français.

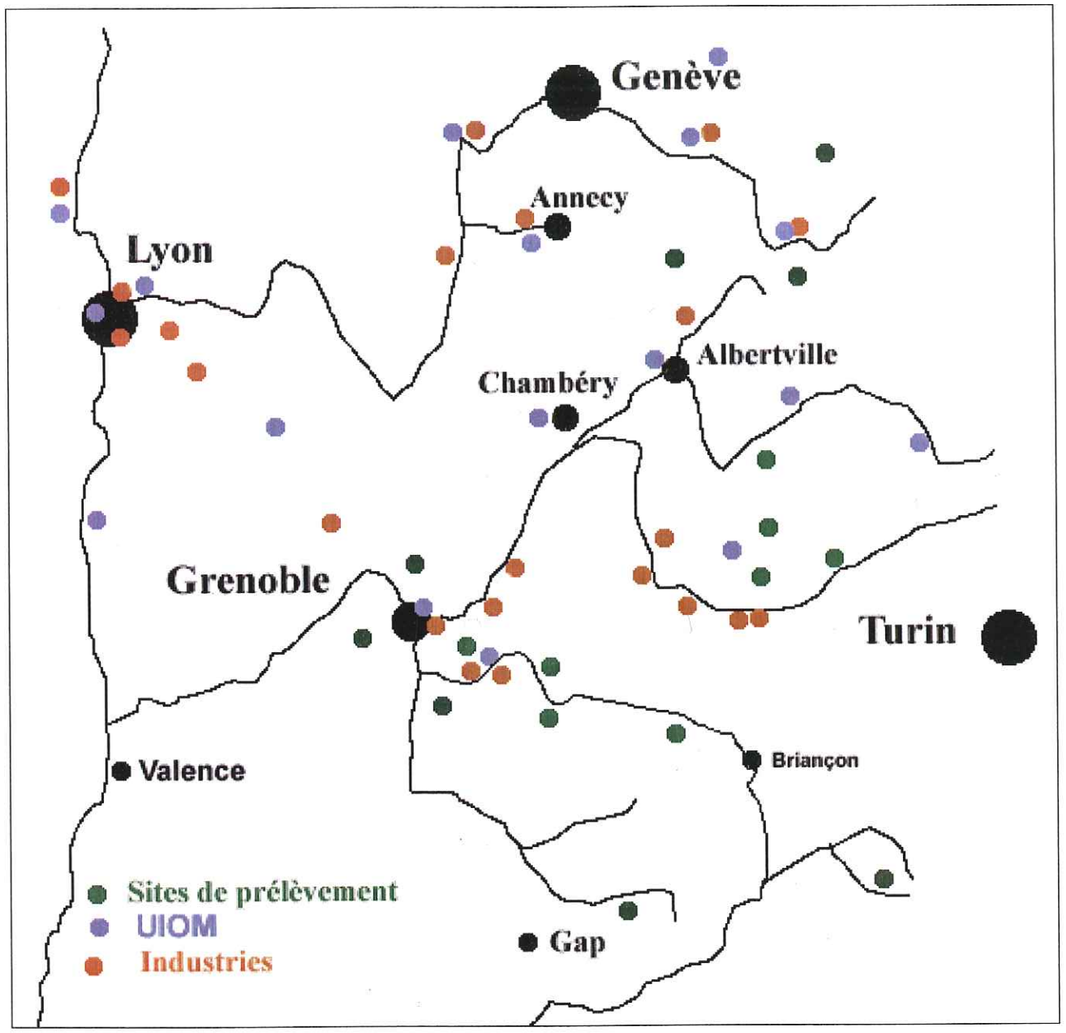


figure 4.3: localisation parallèle des sites de prélèvements et des industries sources potentielles dans les Alpes françaises

- *UIOM: Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères*
- *Industries: industries classées par la DRIRE comme principaux émetteurs de poussières de la région (type métallurgie, sidérurgie, fonderie...)*

la liste des établissements ainsi que les quantités de poussières émises sont présentées en Annexe 4.

4.4.2. Inventaire national d'émissions métalliques

A l'échelon national, les émissions industrielles de polluants atmosphériques en région Rhône-Alpes représentaient, en 1990, 5.6% des émissions nationales en SO_2, 7.4% en NOx et 8% en COV (DRIRE, 1997). Ces chiffres sont passés à 7%, 9% et 9% respectivement pour l'année 1994 (DRIRE, 2000), montrant l'importance croissante de cette région en terme d'émissions de polluants atmosphériques. Nous ne possédons pas de chiffres précis concernant les émissions de métaux pour la région Rhône-Alpes, mais nous pouvons en avoir une estimation, en utilisant les données nationales et en supposant que la contribution aux émission totales suit une tendance similaire aux émissions de SO_2, et NOx. En effet, ces émissions ont une origine essentiellement industrielle pour SO_2 (55.6%) ou liée au transport routier pour NOx (68%) (données pour la France en 1994, CITEPA). Les poussières sont également issues des émissions industrielles à 47%, et du transport routier à 42%. On peut alors estimer grossièrement que les émissions de la région Rhône-Alpes en métaux lourds représentent environ 10% des émissions nationales, ce qui nous permet d'obtenir un ordre de grandeur des émissions régionales atmosphériques en métaux lourds (CITEPA, 2000). Cette appréciation se justifie pour quelques métaux dont nous possédons la contribution aux émissions nationales pour l'année 1995 (J-P Fontelle, CITEPA, communication personnelle). Les émissions régionales en Cd représentaient ~11% des émissions nationales, ~16% pour le mercure, ~10% pour le plomb, ~7% pour le nickel et ~3% pour l'arsenic.

Dans les tableaux ci-après sont présentés les émissions nationales par secteur (en tonnes) pour les années 1997 et 1998 pour les métaux qui nous intéressent dans cette étude, soient le plomb, le zinc, le cuivre, le cadmium, le nickel, le chrome et l'arsenic. La contribution relative de chaque secteur pour l'année 1998 est également indiquée (en pourcentage) lorsqu'elle est significative, afin d'estimer les principales sources d'émissions de ces métaux.

le Plomb

Catégories d'émetteurs	Emissions (en t) 1997	1998	% relatif pour 98
Combustion dans Transformation énergie	2.9	3.9	
Combustion dans résidentiel, tertiaire et agriculture	1.1	1.1	
Combustion dans industrie manufacturière	139.1	143.4	12
Procédés industriels	135.2	141.7	11.9
Transport routier	**924.3**	**806.2**	**67.7**
Autres modes de transport et machinerie	19.7	20.8	
Traitement et élimination des déchets	73.3	73.3	6.2
TOTAL	**1295.6**	**1190.5**	

le Zinc

Catégories d'émetteurs	Emissions (en t) 1997	1998	% relatif pour 98
Combustion dans Transformation énergie	8.6	11.4	
Combustion dans résidentiel, tertiaire et agriculture	35.4	35.5	
Combustion dans industrie manufacturière	**204.0**	**206.1**	**13.7**
Procédés industriels	**926.8**	**971.8**	**64.6**
Transport routier	0.0	0.0	
Autres modes de transport et machinerie	0.0	0.0	
Traitement et élimination des déchets	**279.9**	**279.9**	**18.6**
TOTAL	**1454.7**	**1504.7**	

le Cuivre

Catégories d'émetteurs	Emissions (en t) 1997	1998	% relatif pour 98
Combustion dans Transformation énergie	2.5	3.4	
Combustion dans résidentiel, tertiaire et agriculture	1.9	2.0	
Combustion dans industrie manufacturière	**15.5**	**15.6**	**17**
Procédés industriels	6.6	6.9	
Transport routier	0.0	0.0	
Autres modes de transport et machinerie	**53.8**	**53.8**	**59**
Traitement et élimination des déchets	9.7	9.7	
TOTAL	**90.0**	**91.4**	

le Cadmium

Catégories d'émetteurs	Emissions (en t) 1997	1998	% relatif pour 98
Combustion dans Transformation énergie	0.2	0.2	
Combustion dans résidentiel, tertiaire et agriculture	1.8	1.8	
Combustion dans industrie manufacturière	**3.7**	**3.8**	**27**
Procédés industriels	3.2	3.3	23
Transport routier	0.0	0.0	
Autres modes de transport et machinerie	0.0	0.0	
Traitement et élimination des déchets	**4.9**	**4.9**	**35**
TOTAL	13.8	14.0	

le Nickel

Catégories d'émetteurs	Emissions (en t) 1997	1998	% relatif pour 98
Combustion dans Transformation énergie	**105.5**	**104.0**	**46**
Combustion dans résidentiel, tertiaire et agriculture	12.1	16.4	
Combustion dans industrie manufacturière	**81.6**	**79.9**	**35.5**
Procédés industriels	19.9	20.9	
Transport routier	0.0	0.0	
Autres modes de transport et machinerie	0.7	0.8	
Traitement et élimination des déchets	2.9	2.9	
TOTAL	**222.7**	**224.8**	

le Chrome

Catégories d'émetteurs	Emissions (en t) 1997	1998	% relatif Pour 98
Combustion dans Transformation énergie	2.7	3.5	
Combustion dans résidentiel, tertiaire et agriculture	0.2	0.3	
Combustion dans industrie manufacturière	17.8	18.5	7.7
Procédés industriels	**204.4**	**214.4**	**89**
Transport routier	0.0	0.0	
Autres modes de transport et machinerie	0.0	0.0	
Traitement et élimination des déchets	3.5	3.5	
TOTAL	**228.6**	**240.2**	

l'Arsenic

Catégories d'émetteurs	Emissions (en t) 1997	1998	% relatif pour 98
Combustion dans Transformation énergie	1.3	1.7	
Combustion dans résidentiel, tertiaire et agriculture	0.1	0.1	
Combustion dans industrie manufacturière	**16.6**	**18.0**	**81**
Procédés industriels	1.8	1.9	
Transport routier	0.0	0.0	
Autres modes de transport et machinerie	0.0	0.0	
Traitement et élimination des déchets	0.5	0.5	
TOTAL	**20.4**	**22.3**	

Ces données nous serviront par la suite à titre de comparaison avec les dépôt observés dans les massifs alpins, mais également afin d'identifier une source de contamination anthropique régionale lorsque le site de prélèvement est implanté à proximité d'un type d'établissement industriel caractérisé en termes d'émissions. En effet, les établissement tels que les incinérateurs par exemple, n'émettent que certains métaux et sont la source principale des émissions de cadmium. Il peut alors être intéressant de caractériser les différents secteurs, non pas en termes d'émissions, mais en termes de rapports inter-métaux, qui, dans certains cas particuliers, nous permettront d'identifier une contamination par une source régionale unique.

Dans le tableau ci-dessous sont présentés les rapports caractéristiques inter métaux des différents secteurs. Seuls figurent les rapports où les métaux considérés sont émis majoritairement par cette source. Les données utilisées sont celles de 1998. Ces rapports ne sont valables bien entendu que pour les émissions françaises, puisqu'ils sont fonction d'un type de technologie et de besoins propres à la France.

Catégories d'émetteurs	Zn/Cd	Zn/Cu	Zn/Pb	Pb/Cu	Pb/Cd	Cu/Cd
Combustion dans industrie manufacturière	54	13	1.4	9	38	4
Procédés industriels	294		7		43	
Traitement et élimination des déchets	57		4		15	
Total émissions anthropiques	107	16.5	1.3	13	85	6.5
Erosion croûte terrestre	510	3.6	3	1.2	167	140

Les dépôts de métaux lourds enregistrés sur nos sites sont à la fois influencés par le paramètre source (local, régional ou longue distance) et le paramètre météorologique. Ce dernier apparaît extrêmement complexe notamment en zone de montagne. Pour tenter de mettre en évidence la part respective de chacun de ces paramètres en fonction du massif étudié, nous utiliserons deux approches:

- ***tout d'abord en comparant les rapports inter-métaux dans nos échantillons et dans les sources,***

- ***et ensuite en utilisant l'isotopie du plomb qui se révèle être particulièrement adaptée pour discriminer finement l'origine du plomb, c'est à dire l'origine et l'évolution de la masse d'air générant la précipitation neigeuse.***

Nous présenterons dans le chapitre suivant les flux de dépôts observés pour les hivers 97-98 et 98-99, puis nous nous attacherons à identifier l'origine du dépôt grâce aux rapports inter-métaux (chapitre 5) et à l'isotopie du plomb (chapitre 6).

CHAPITRE 5:

ESTIMATION DES FLUX DE RETOMBEES ATMOSPHERIQUES

5 - Estimation des flux de retombées atmosphériques sur le manteau neigeux alpin 93

5.1. Cartes de dépôt atmosphérique de métaux lourds sur le massif alpin ... 93

5.1.1.Transcription en terme de flux atmosphérique total 93

5.1.2. Le Plomb 95

5.1.2.1. Flux de dépôt 95

5.1.2.2. Répartition crustal / anthropique 97

5.1.2.3. Facteur d'enrichissement 97

5.1.3. Le Cadmium 99

5.1.3.1. Flux de dépôt 99

5.1.3.2. Répartition crustal/anthropique 101

5.1.3.3. Facteur d'enrichissement 101

5.1.4. Le Zinc 102

5.1.4.1. Flux de dépôt 102

5.1.4.2. Répartition crustal/anthropique 104

5.1.4.3. Facteur d'enrichissement 104

5.1.5. Le Cuivre 105

5.1.5.1. Flux de dépôt 105

5.1.5.2.Répartition crustal/anthropique 105

5.1.5.3. Facteur d'enrichissement 105

5.1.6. L'Arsenic 107

5.1.6.1.Flux de dépôt 107

5.1.6.2.Répartition crustal/anthropique 107

5.1.6.3. Facteur d'enrichissement 109

5.1.7. L'Argent 109

5.1.7.1.Flux de dépôt 109

5.1.7.2.Répartition crustal/anthropique 109

5.1.7.3. Facteur d'enrichissement 109

5.1.8. Le Nickel 110

5.1.8.1.Flux de dépôt 110

5.1.8.2.Répartition crustal/anthropique 110

5.1.8.3. Facteur d'enrichissement 110

5.1.9. Le Chrome 110

5.1.9.1. Flux de dépôt 110

5.1.9.2.Répartition crustal/anthropique 112

5.1.9.3. Facteur d'enrichissement 112

5.2. Comparatif avec d'autres études récentes de flux de métaux lourds 112

5.2.1. En France 112

5.2.2. En Europe et Amérique du Nord 115

5.3. Comparatif en terme de concentrations avec d'autres données de neige 117

5.3.1. Neige et glace alpine 117

5.3.2. Manteau neigeux saisonnier 119

5.4. Relation flux de métal / flux d'eau et conséquences sur la distribution des polluants 120

5.5. Interprétation en terme de rapports inter-métaux, corrélations avec les sources régionales 123

5.5.1. Tendance générale 123

5.5.2. Tendance au sein des massifs alpins 124

5.5.3. Tendance pour un même apport de masse d'air 127

5.6. Comparatif entre les émissions régionales de métaux lourds et le dépôt observé dans le massif alpin 128

5- Estimation des flux de retombées atmosphériques sur le manteau neigeux alpin

Dans ce chapitre, les résultats obtenus lors des deux campagnes de prélèvements hivernales vont être présentés tout d'abord sous une forme globale, en terme de flux atmosphérique de métaux lourds pour la période concernée. Nous les transcrirons ensuite en terme de flux journalier pour faciliter les comparatifs avec d'autres études, mais également pour comparer nos massifs entre eux, les campagnes de prélèvement n'ayant pas forcement débuté en même temps dans tous les massifs. Ces flux seront présentés sous forme de cartes afin de permettre une visualisation facile et rapide de la variabilité géographique. Les différents métaux étudiés vont être discutés séparément en termes de facteur d'enrichissement moyen dans le manteau neigeux et de contribution crustale / anthropique sur chacun des sites. Nous donnerons ensuite quelques valeurs de référence pour d'autres études menées en France, en Europe ou en Amérique du Nord, pour des échantillons de neige et de pluie. Suivra enfin une discussion plus détaillée au cours de laquelle nous tâcherons d'identifier l'origine des ces dépôts en considérant d'une part chaque massif séparément (dans l'optique de discerner une source régionale) et d'autre part en analysant les résultats obtenus par secteurs d'arrivée de masses d'air pour tous les massifs confondus.

5.1. Cartes de dépôt atmosphérique de métaux lourds sur le massif alpin

5.1.1.Transcription en terme de flux atmosphérique total

La méthode utilisée pour la collecte des échantillons, et décrite dans le chapitre 2, a été étudiée pour permettre la transcription des résultats (concentrations de métaux en g de métal par g d'eau) en flux atmosphérique total. En effet, la période de collecte est connue pour chaque échantillon, et l'intégralité de la précipitation est récupérée, grâce au système de plaque de repérage. Connaissant le diamètre du tube de prélèvement (5cm) et le poids équivalent en eau de l'échantillon, on peut alors facilement déterminer le dépôt de métaux

lourds par unité de surface et par unité de temps. Les flux présentés ci-après sont calculés de la manière suivante:

$$\textbf{Flux (en mg.m}^{-2}\textbf{)} = (\,[\text{ML}] \times \text{Veq. eau} \times 10^{-9}\,) \,/\, (\pi R^2)$$

- [ML] étant la concentration en métaux lourds (en pg/g)
- Veq. eau: le volume équivalent en eau de l'échantillon (en g)
- R, le rayon du tube de prélèvement (0.025m).

Ce flux correspond à la période écoulée entre la collecte de deux échantillons. Pour obtenir le flux hivernal correspondant à l'intégralité de la période de prélèvement, les différents dépôts obtenus (en mg) sont sommés avant d'être ramenés à une unité de surface. Il est exprimé en $mg.m^{-2}$ (ou $kg.km^{-2}$) , le flux journalier sera quand à lui exprimé en $g.km^{-2}$ (ou $\mu g.m^{-2}$).

Ce flux intègre à la fois le dépôt atmosphérique humide et le dépôt sec. Ce dernier se produit entre deux épisodes neigeux sur les sites, les particules étant piégées à la surface de la pellicule de neige qui recouvre forcément la plaque de repérage (entraînement par le vent), et sont ainsi récupérées lors de l'échantillonnage suivant. Cependant, si cette méthode permet d'obtenir avec certitude l'intégralité du dépôt humide, il n'en est pas de même pour le dépôt sec, l'efficacité de collection pouvant varier énormément en fonction des conditions climatiques régnant sur le site, et notamment, compte tenu du fait que nous sommes en altitude, le vent influencera fortement ce dépôt. Nous ne pensons pas que cette incertitude sur l'efficacité de collection du dépôt sec influe énormément les résultats sur le dépôt total. En effet, le dépôt humide reste la voie préférentielle de dépôt de ces métaux, de par leur petite taille d'une part ($<1\mu m$) qui fait que les vitesses de dépôt sec seront très faibles, et de par la fréquence des évènements humides d'autre part, l'atmosphère lessivée régulièrement réduisant de beaucoup la part du dépôt sec. Dans une étude menée en Méditerranée, Migon *et al.* (1997) avaient montrés que le dépôt sec pouvait être prédominant pour certains métaux (73% pour Cu et jusqu'à 80% pour Pb) lors des longues saisons sèches (3 mois en hiver et 3 mois en été) qui faisaient de ce mode de déposition l'unique voie de dépôt des métaux, mais cet exemple ne concerne pas notre site d'étude où les précipitations sont très fréquentes et abondantes en hiver. On se retrouve alors dans le cas rencontré par de nombreux auteurs, où le dépôt humide

demeure la voie majoritaire de dépôt des métaux lourds d'origine anthropique (Galloway *et al.*, 1982; Georgii *et al*, 1984; Alcamo *et al.,* 1992; Flament *et al.*, 1996).

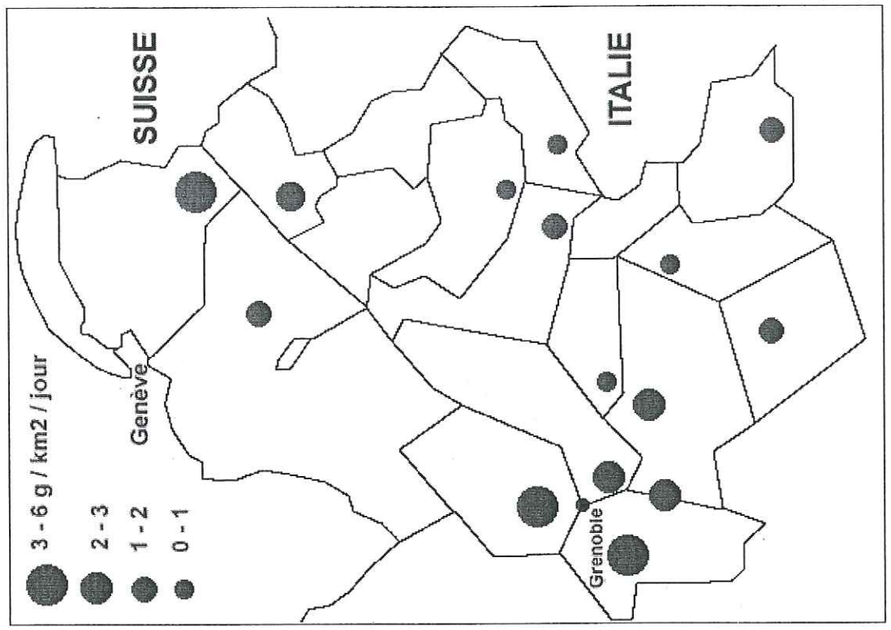
La transcription en terme de flux journalier retiendra également notre attention par son côté "artificiel". En effet, le flux journalier s'avère être un excellent paramètre pour comparer des données de flux entre elles, lorsque les prélèvements n'ont pas été effectués sur une même période, cependant il faut rester conscient qu'il s'agit d'une moyenne journalière effectuée sur la période de prélèvement, et qu'en aucune manière le flux de dépôt ne possède la régularité annoncée. La fréquence de nos prélèvements nous permet au contraire de démontrer la grande variabilité temporelle des flux de métaux. Berg *et al.* (1994) et Maneux *et al.* (1999) avaient observé qu'un événement humide pouvait représenter jusqu'à 20% de la totalité du dépôt dans des échantillons de pluies collectés dans des sites isolés de Norvège et dans le bassin d'Arcachon respectivement. Ce pourcentage s'élève à 40% dans notre étude pour certains évènements et sites, ce qui nous poussera pas la suite à traiter plus spécifiquement des événements particuliers plutôt que le dépôt dans sa globalité.

Nous présentons ci-dessous les flux de dépôt journaliers des éléments Pb, Cd, Zn, Cu, As, Ni, Cr et Ag. Les 4 derniers n'ont été analysés que par ICP-MS Haute Résolution à Venise, alors que pour Pb, Cd, Zn et Cu, nous avons analysé l'intégralité des échantillons par SAAFG à Grenoble, et uniquement les échantillons de l'hiver 98-99 par ICP-MS Haute Résolution. Nous avons vu au Chapitre 3, qu'il existait un bon accord entre ces deux techniques d'analyse, et par la suite, nous utiliserons uniquement les résultats obtenus à Grenoble, par souci d'homogénéité entre les deux hivers. Les concentrations obtenues pour chaque échantillon sont fournies en Annexe 5.1.

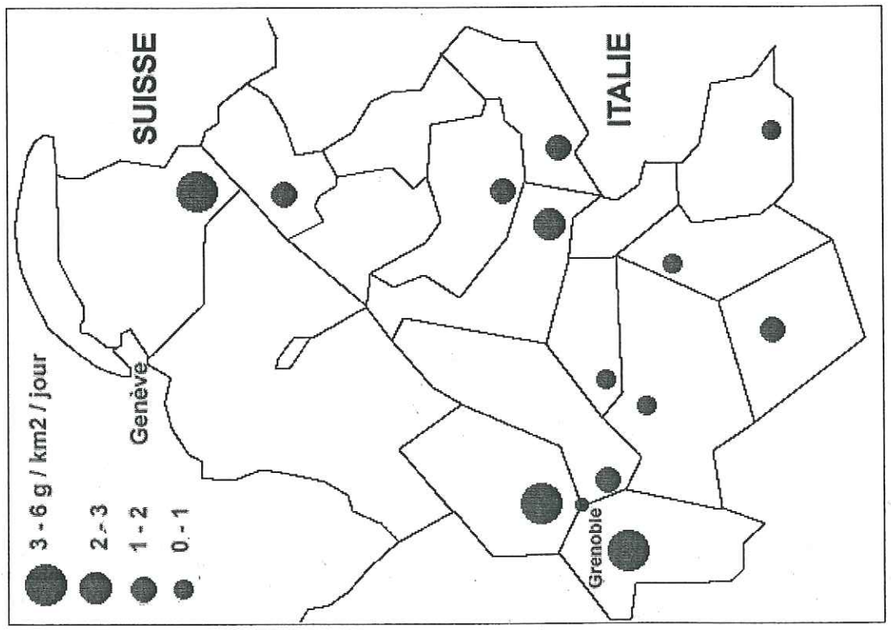
5.1.2. Le Plomb

5.1.2.1. Flux de dépôt

Les valeurs détaillées de flux journaliers par massif et par année sont fournies pour chaque élément en Annexe 5.2. avec la période de prélèvement correspondante. Pour le plomb, ces valeurs fluctuent entre 0.15 $g.km^{-2}$ (massif des Grandes rousses) et 6.0 $g.km^{-2}$ (massif du Vercors) pour l'hiver 1997-98 et entre 0.5 $g.km^{-2}$ et 4.7 $g.km^{-2}$ pour les mêmes massifs pour l'hiver 1998-99. On obtient alors des valeurs de flux 45 fois plus importantes dans le Vercors que dans les Grandes Rousses pour l'hiver 97-98 et 9 fois plus importantes pour l'hiver 98-99 respectivement.



Flux de Plomb 1998-99 (en g / km^2 / jour)



Flux de Plomb 1997-98 (en g / km^2 / jour)

Figure 5.1.: flux journalier de plomb dans les massifs alpins

Cette variabilité considérable peut trouver une explication en considérant l'implantation du site le plus contaminé par rapport aux émissions régionales. Le plateau du Vercors se situe entre la vallée du Rhône et l'agglomération Grenobloise et il est vraisemblable que les émissions régionales dominent le dépôt de métaux sur ce site. Si l'on regarde l'implantation des autres sites de prélèvements les plus contaminés, on s'aperçoit qu'ils se situent en majorité autour de la cuvette Grenobloise, tels que les massifs de Chartreuse de Belledonne, et le site de l'Alpe du Grand Serre, ce qui confirme l'hypothèse que les émissions régionales influencent le dépôt de métaux dans ces massifs. Concernant la variabilité inter-annuelle, la moyenne géométrique des rapports de flux pour les deux hivers nous donner 0.7, montrant une légère augmentation des apports en plomb entre les hivers 97-98 et 98-99 pour certains massifs.

5.1.2.2. Répartition crustal / anthropique

Il faut toutefois considérer l'éventualité que ces dépôts importants soient issus de l'érosion de la croûte terrestre, il faut donc, afin de confirmer ces conclusions, déterminer la part crustale du métal analysé. Cette contribution sera déterminée simplement en considérant le rapport du métal à l'aluminium dans la croûte terrestre et dans l'échantillon. Ce calcul peut s'avérer très imprécis selon le type de roche environnant le site, mais nous n'avons besoin que d'un ordre de grandeur, et la composition moyenne de la croûte terrestre sera alors suffisante (Wedepohl, 1995). La contribution de plomb d'origine crustale représente 1% en moyenne de la quantité total de métal mesuré sur nos sites, avec au minimum 0.2% provenant de l'érosion de la croûte terrestre (massifs de Chartreuse, Vercors et Belledonne en 1997-98) et 5% au maximum pour les massifs de l'Oisans et du Queyras en 1997-98 également. Même pour ces deux derniers massifs, la part crustale n'affecte pas sensiblement la valeur de flux et l'on peut comparer les flux entre massifs en discutant uniquement les sources anthropiques.

5.1.2.3. Facteur d'enrichissement

Dans la même optique de discrimination de la composante anthropique par rapport à la composante naturelle dans les concentrations mesurées, il est également intéressant de considérer les facteurs d'enrichissement (EF) par rapport à la croûte. Pour un élément X donné, ce facteur est défini comme suit :

$$EF = (X/Al)_{neige} \ / \ (X/Al)_{crustal}$$

- Al représentant la concentration en aluminium et X celle du métal considéré
- $(X/Al)_{neige}$, le rapport des concentrations mesurées dans l'échantillon de neige
- $(X/Al)_{crustal}$, l'abondance relative du métal considéré par rapport à l'aluminium dans la croûte terrestre moyenne (données par Wedepohl, 1995).

Compte tenu de la grande variabilité de la composition de la croûte terrestre et du sol, l'obtention d'un facteur d'enrichissement de ~ ± 10 fois l'abondance crustale moyenne (soit EF s'échelonnant de 0.1 à 10) ne démontrera pas l'existence d'autres sources que la poussière d'origine crustale pour cet élément. Par contre, l'obtention d'un EF supérieur à 10 suggérera fortement la contribution d'autres sources naturelles et/ou de sources anthropiques. Selon Muhlbaier and Wolff (1989), des facteurs d'enrichissement entre 10 et 500 seront considérés comme modérément enrichis, indiquant une ou plusieurs sources additionnelles à la source crustale. Finalement, des éléments présentant un facteur d'enrichissement supérieur à 500 seront considérés comme hautement enrichis, suggérant une contribution anthropique très importante. En ce qui concerne nos échantillons, et compte tenu de l'implantation des sites de prélèvement, nous ne considérerons pas d'autres sources naturelles telles que le volcanisme ou une source marine qui demeurent négligeables devant la composante crustale.

Les facteurs d'enrichissements fournissent une indication beaucoup plus fiable que la concentration pour indiquer le niveau de contamination d'un site car ils ne sont pas influencés par l'intensité de la précipitation qui peut diluer de façon très importante l'échantillon et donner des résultats trompeurs. Les facteurs d'enrichissements sont extrêmement variables d'une précipitation à l'autre, et pour donner une idée globale du niveau de contamination d'un site, un facteur d'enrichissement moyen a été calculé, non pas en moyennant les EF successifs pour chaque chute, mais en calculant ce facteur à partir du dépôt total observé dans le manteau neigeux au cours de l'intégralité de la campagne. Ces EF moyens sont présentés sur la figure suivante, avec en parallèle les valeurs pour l'hiver 1997-98 et 1998-99.

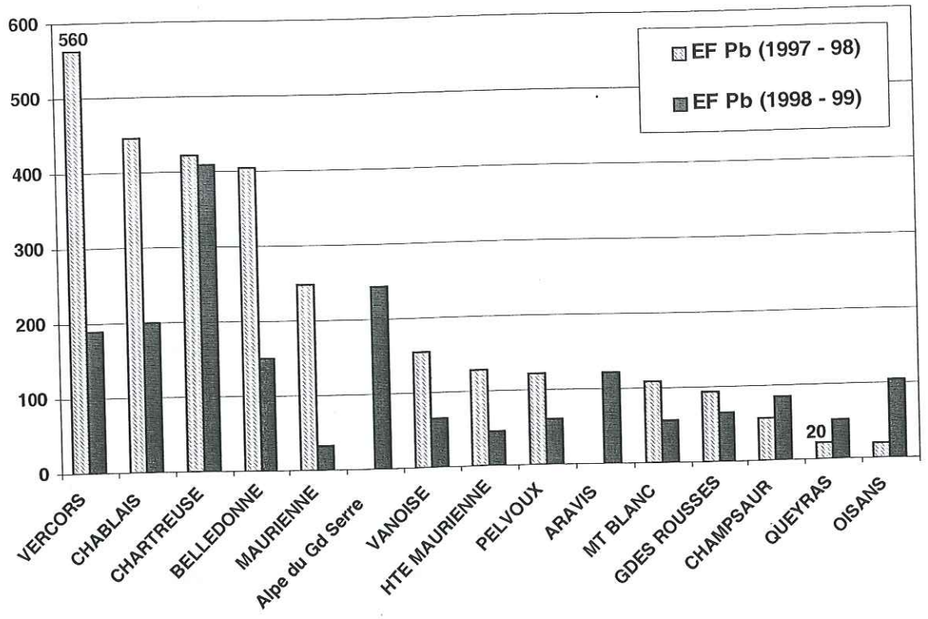


Figure 5.2.: Comparaison des facteurs d'enrichissement moyen en Pb pour les deux hivers

On note essentiellement que la variabilité peut être très importante d'une année sur l'autre, mais également d'un massif à l'autre avec un minimum de ~20 pour le Queyras en 1997-98 et un maximum de ~560 pour le Vercors la même année, montrant clairement un apport anthropique assez faible pour le premier et très fort pour le second, ce qui confirme l'observation faite à partir des flux journaliers.

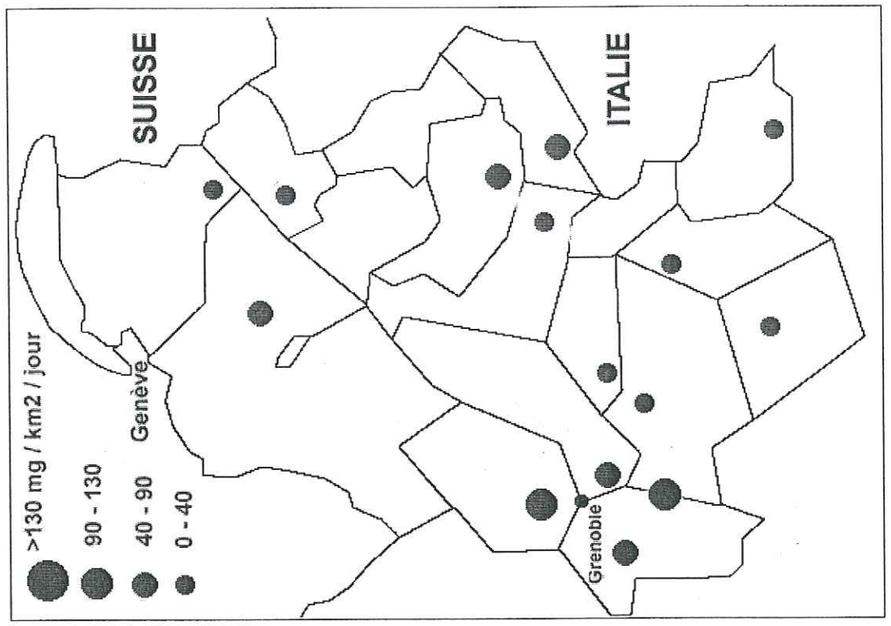
5.1.3. Le Cadmium

5.1.3.1. Flux de dépôt

Les flux de cadmium observés dans les massifs alpins sont de 10 à 70 fois inférieurs aux flux de plomb décrits précédemment. Les valeurs fluctuent entre 20 mg.km^{-2} (massif du Pelvoux) et 470 mg.km^{-2} (massif du Vercors) pour l'hiver 1997-98 et entre 10 et 105 mg.km^{-2} pour les massifs des Grandes Rousses et le site de l'Alpe du Grand Serre respectivement, pour l'hiver 1998-99.

BIBLIOTHÈQUE SCIENCES GRENOBLE UNIVERSITAIRE

052 138049 1



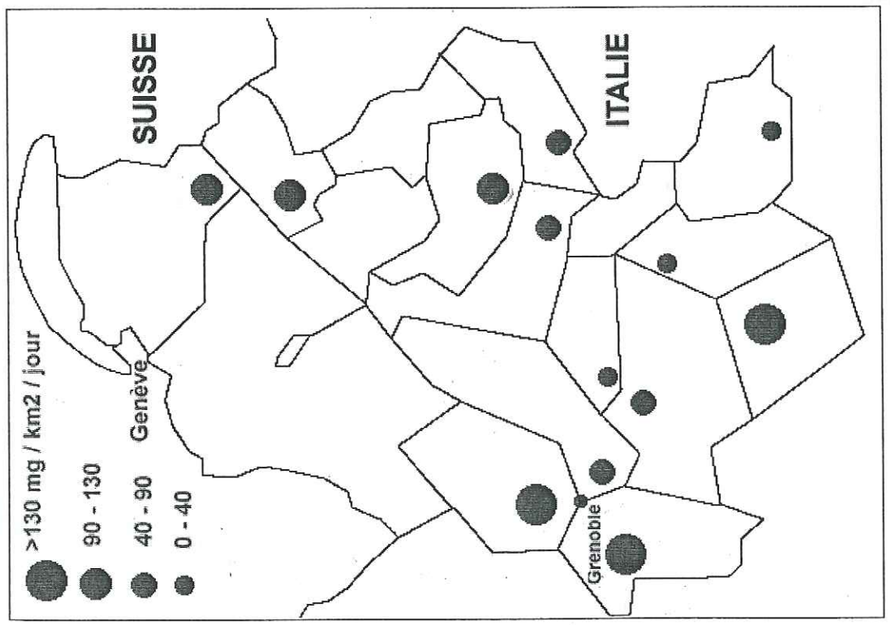


Figure 5.3.: flux journalier de Cadmium dans les massifs alpins

On observe alors des rapports de flux de ~ 20 et 10 entre ces massifs extrêmes pour les hivers 97-98 et 98-99 respectivement. A nouveau, les flux les plus importants se situent autour de l'agglomération grenobloise, à l'exception du massif du Champsaur en 97-98 (220 mg.km^{-2}) pour lequel le flux total est fortement influencé par un épisode neigeux particulier qui représente à lui seul 43% du dépôt total. La variabilité inter-annuelle est forte, avec en moyenne 2.5 fois moins de cadmium pour l'hiver 98-99 que pour 97-98.

5.1.3.2. Répartition crustal/anthropique

Le cadmium est un élément faiblement présent dans la croûte terrestre (0.102 ppm, pour 77440 ppm d'aluminium). Le pourcentage crustal du dépôt atmosphérique sur nos sites reste alors très faible, en moyenne 0.2% du dépôt total d'origine crustale, avec un minimum < 0.1% pour le Vercors en 1997-98 et un maximum de 1% pour la Maurienne en 1998-99.

5.1.3.3. Facteur d'enrichissement

Cette tendance est largement retrouvée lorsque l'on considère le facteur d'enrichissement moyen du manteau neigeux saisonnier. La valeur minimum de ~ 130 pour le massif du Queyras en 1998-99 représente déjà un enrichissement assez fort que nous pouvons qualifier de purement anthropique puisque la principale source naturelle du cadmium est le volcanisme, complètement négligeable sur nos sites. On remarque également un facteur d'enrichissement extrêmement fort pour le massif du Vercors (~7400), alors que le Champsaur, qui se trouvait dans la même gamme de valeurs de flux que le Vercors, présente un facteur d'enrichissement nettement inférieur (~1700), montrant ainsi l'intérêt de considérer à la fois la valeur de dépôt et le facteur d'enrichissement pour déterminer le niveau de contamination d'un site.

D'après l'examen des facteurs d'enrichissement, on peut dire que l'écart important observé entre les valeurs de flux pour les deux hivers, ne provenait pas d'une variation d'apports de poussières en général liée à des variations météorologiques par exemple (on observe même un flux d'aluminium 2 fois moins important en 98-99) puisque les EF moyens sont également beaucoup plus faibles pour le deuxième hiver, il faudra donc chercher l'explication de cette différence dans une variation des sources.

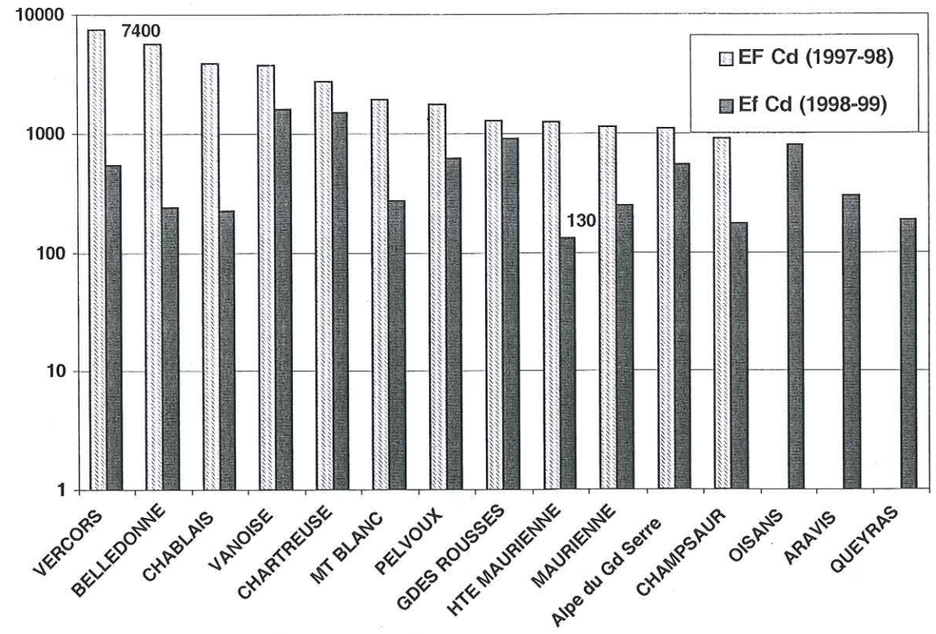
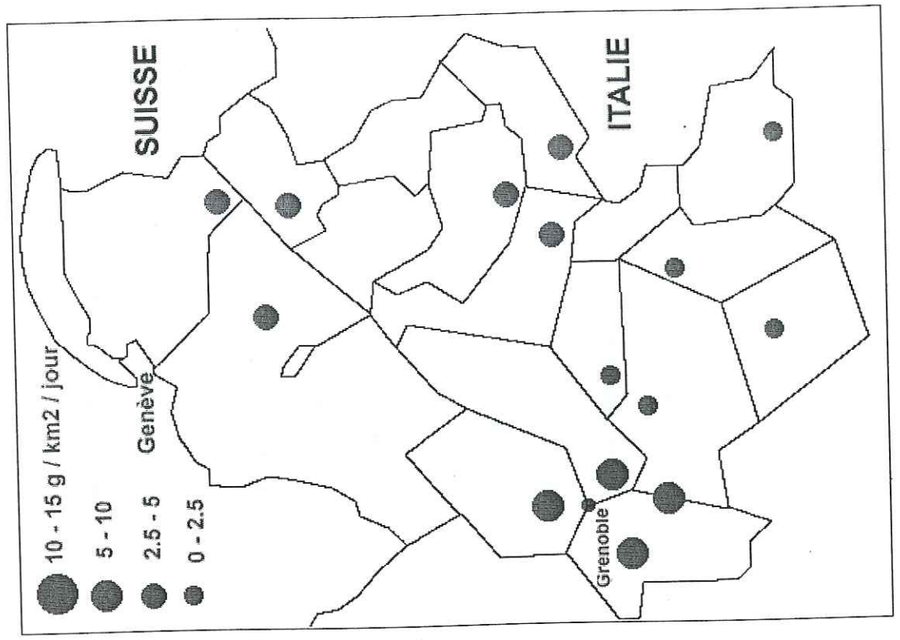


Figure 5.4.: Comparaison des facteurs d'enrichissement moyen en Cd pour les deux hivers

5.1.4. Le Zinc

5.1.4.1. Flux de dépôt

Les flux de zinc relevés sont en moyenne 2 et 6 fois supérieurs aux flux de plomb pour les hivers 97-98 et 98-99 respectivement. Les valeurs fluctuent entre 0.87 (massif des Grandes Rousses) et 52.11 g.km^{-2} (massif du Vercors) pour l'hiver 97-98, et entre 1.17 et 7.46 g.km^{-2} pour les massifs du Champsaur et de la Chartreuse respectivement, pour l'hiver 98-99. On observe alors des rapports de flux de 60 et 6 entre ces massifs extrêmes pour les hivers 97-98 et 98-99 respectivement. La variabilité inter-annuelle est très marquée pour cet élément, tout comme pour le cadmium, les valeurs de flux en 1997-98 sont en moyenne ~2 fois supérieures à celles de 98-99. Le parallèle flagrant avec les variations de flux de cadmium nous feront nous attarder sur la corrélation Zn-Cd lorsque nous traiterons en détail les différents massifs et évènements neigeux.



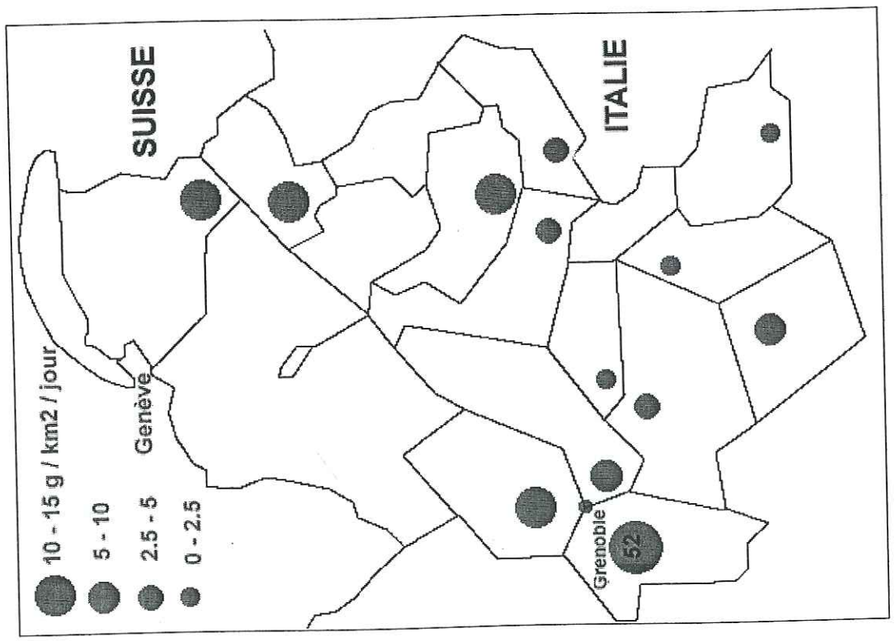


Figure 5.5.: flux journalier de Zinc dans les massifs alpins

5.1.4.2. Répartition crustal/anthropique

Tout comme dans le cas du plomb, la contribution crustale du dépôt atmosphérique en zinc reste très faible. En moyenne 1% du dépôt total, avec un minimum < 0.1% pour le Vercors en 1997-98 et des maximums de ~ 5 et ~6 % pour le Champsaur et le Queyras respectivement en 1998-99, ce qui ne change toujours pas sensiblement les valeurs de flux journaliers pour ces deux massifs.

5.1.4.3. Facteur d'enrichissement

Tout comme pour le cadmium, les facteurs d'enrichissement moyen subissent une nette diminution entre les deux hivers. On note toujours un très fort enrichissement anthropique pour le massif du Vercors, avec un EF de 1600, ainsi que pour celui de Belledonne (~800), également à proximité de Grenoble, alors que pour le massif du Chablais, il faudra trouver une autre source pour explique le facteur d'enrichissement de ~700 pour l'hiver 97-98. Le massif du Queyras présente le plus faible EF pour les deux hivers, 30 et 20 respectivement en 97-98 et 98-99, montrant une tendance nettement moins anthropique pour les apports en zinc de ce massif.

Figure 5.6.: Comparaison des facteurs d'enrichissement moyen en Zn pour les deux hivers

5.1.5. Le Cuivre

5.1.5.1. Flux de dépôt

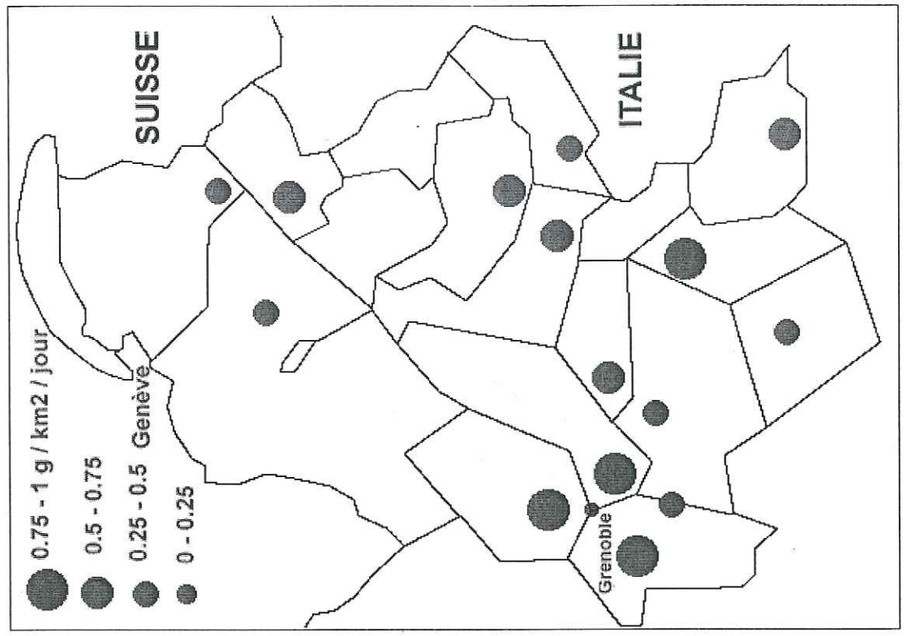
Les flux journaliers de cuivre sont en moyenne 3 fois inférieurs aux flux de plomb, les valeurs s'échelonnant entre 0.06 $g.km^{-2}$ (massif des Grandes Rousses) et 1.30 $g.km^{-2}$ (massif du Vercors) pour l'hiver 97-98, et entre 0.33 $g.km^{-2}$ (Champsaur) et 1.05 $g.km^{-2}$ (Pelvoux) pour l'hiver 98-99. On observe alors des rapports de flux de 20 et 3 entre ces massifs extrêmes pour les hivers 97-98 et 98-99 respectivement. La variabilité inter-annuelle nous montre une augmentation d'en moyenne 1.5 fois entre les hivers 97-98 et 98-99.

5.1.5.2.Répartition crustal/anthropique

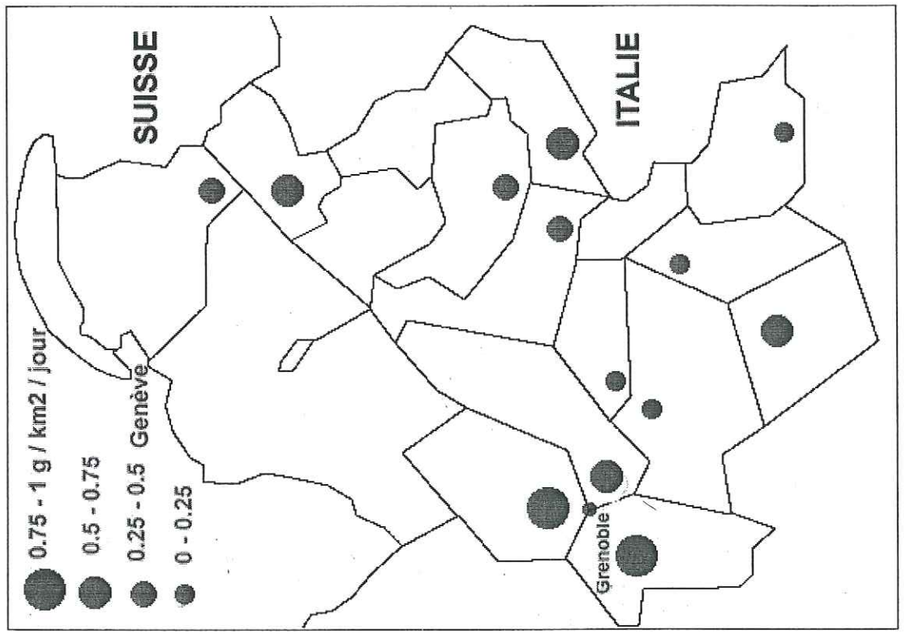
La contribution crustale du cuivre est relativement plus élevée que pour les autres métaux, avec en moyenne 2.5% du dépôt total pouvant être attribuée à l'érosion naturelle de la croûte terrestre. Ce pourcentage varie de ~1% (Belledonne) à 10% (Queyras) en 97-98 et de 1% (Chartreuse, Grandes Rousses) à 5 et 6% respectivement pour les massifs de Haute-Maurienne et de Maurienne. Si l'on retranche la part crustale au massif du Queyras pour l'année 97-98, on passe d'un flux de 0.18 à 0.16 $g.km^{-2}$, ce qui ne change rien quant à nos interprétations.

5.1.5.3. Facteur d'enrichissement

On retrouve les observations ci-dessus si l'on considère les facteurs d'enrichissement dans chacun des massifs. Ces derniers sont parmi les plus faibles observés (EF de 45 en moyenne) avec des maximums de 150 et 180 en 1997-98 pour les massifs du Vercors et de Belledonne respectivement, et un minimum de ~10 pour le Queyras en 97-98 également. Cette valeur nous incite encore à conclure que les apports atmosphériques métalliques dans le massif du Queyras sont essentiellement d'origine crustale.



Flux de Cuivre 1998-99 (en g / km^2 / jour)



Flux de Cuivre 1997-98 (en g / km^2 / jour)

Figure 5.7.: flux journalier de cuivre dans les massifs alpins

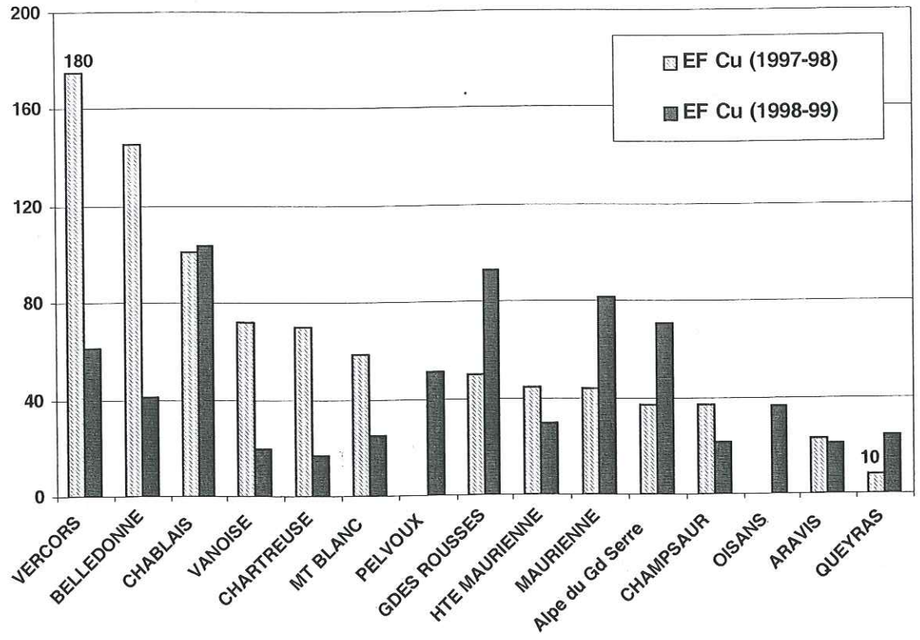


Figure 5.8: Comparaison des facteurs d'enrichissement moyen en Cu pour les deux hivers

Pour les métaux suivants (As, Ag, Ni et Cr), seuls les échantillons de l'hiver 98-99 ont été analysés par ICP -MS Haute Résolution. Par la suite, nous comparerons donc nos valeurs uniquement avec les données de la littérature.

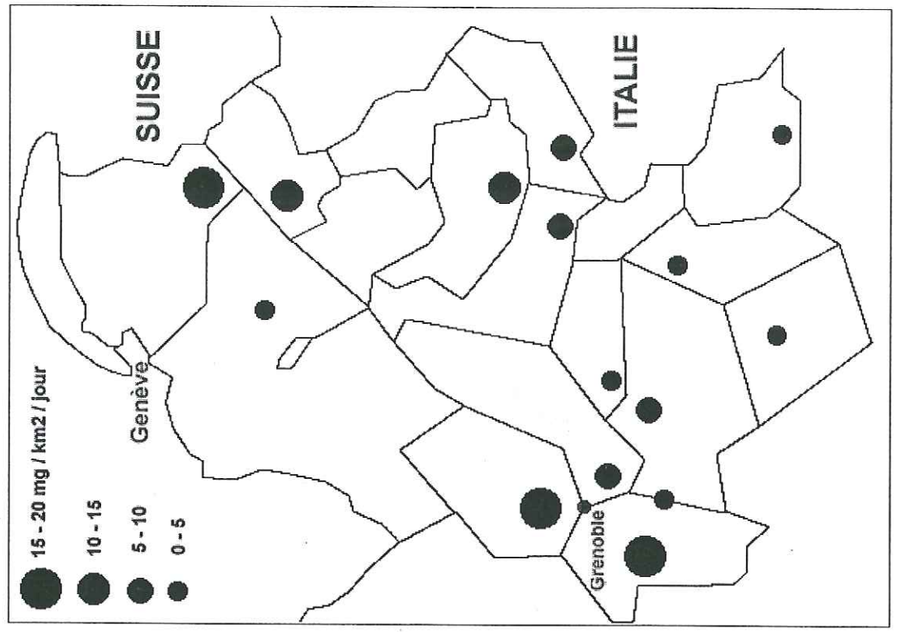
5.1.6. L'Arsenic

5.1.6.1.Flux de dépôt

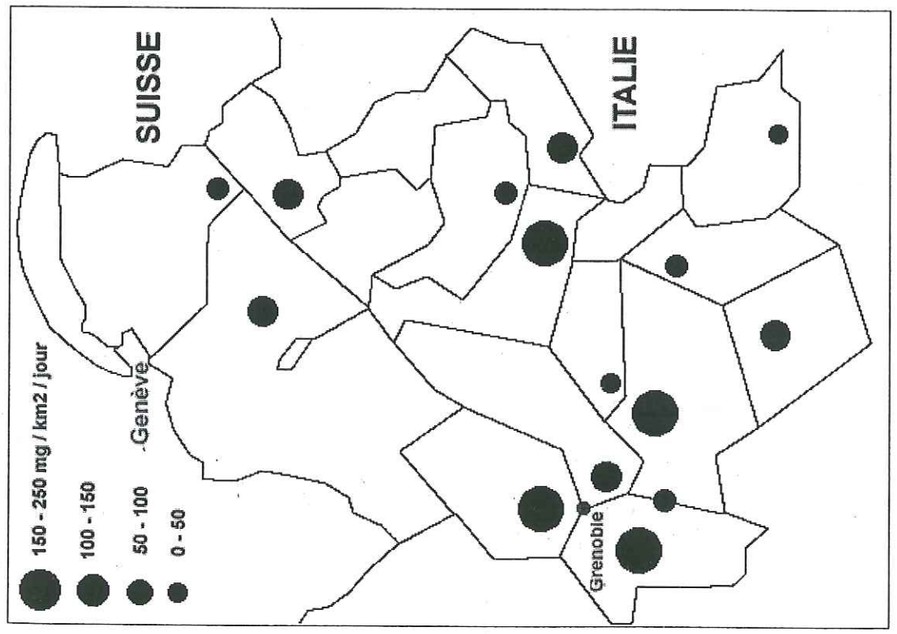
Les flux d'arsenic observés sont du même ordre de grandeur que les flux de cadmium et varient entre 60 mg. km^{-2} (massif des Grandes Rousses et Queyras) et 225 mg. km^{-2} (massif de la Chartreuse), ce qui nous donne un rapport de flux d'environ 4 entre ces massifs extrêmes.

5.1.6.2.Répartition crustal/anthropique

La composante crustale de l'arsenic est similaire à celle du cuivre, avec en moyenne ~2% du dépôt total d'arsenic attribué à l'érosion naturelle de la croûte terrestre. On observe une contribution crustale représentant au minimum ~ 1% (Alpe du Grand Serre) du dépôt total.



Flux d'Argent 1998-99 (en mg / km^2 / jour)



Flux d'Arsenic 1998-99 (en mg / km^2 / jour)

Figure 5.9.: flux journalier d'Arsenic et d'Argent dans les massifs alpins

et ~ 10% (Mont Blanc) au maximum. Pour ce dernier massif, le flux passe de 110 à 100 mg.km^2 si l'on retranche la part crustale, ce qui ne change pas la gamme de flux dans laquelle ce massif se situe.

5.1.6.3. Facteur d'enrichissement

On retrouve une grande similarité avec le cuivre, avec des facteurs d'enrichissement modérément enrichis (EF de 55 en moyenne). On observe des maximum de ~150 et 180 pour les massifs de la Vanoise et le site de l'Alpe du Grand Serre respectivement, et des minimum de ~10 et 15 pour le massif du Mont Blanc et le Vercors respectivement, montrant un apport crustal en arsenic relativement important dans ces deux derniers massifs. Il est surprenant d'observer cette tendance plutôt naturelle pour le massif du Vercors alors qu'il était jusqu'à présent l'un des massif présentant les facteurs d'enrichissement les plus élevés pour les métaux décrits précédemment, mais il est difficile de donner une explication à ce résultat.

5.1.7. L'Argent

5.1.7.1.Flux de dépôt

Les flux d'argent observés sont en moyenne 7 fois inférieurs aux flux de cadmium relevés en 1998-99 et varient entre 3 mg. km^{-2} (massifs du Pelvoux et du Champsaur) et 19 mg. km^{-2} (massif du Vercors), ce qui nous donne un rapport de flux d'environ 6 entre ces massifs extrêmes. Ce sont les flux les plus faibles observés parmi les éléments analysés.

5.1.7.2.Répartition crustal/anthropique

La composante crustale de l'argent représente en moyenne ~1% du dépôt total avec un minimum < 0.5 % (Alpe du Grand Serre et Chartreuse) du dépôt total et ~ 4% (Mont Blanc) au maximum.

5.1.7.3. Facteur d'enrichissement

On observe des facteurs d'enrichissement modérés, avec des maximum de ~330 et 480 pour les massifs du Chablais et le site de l'Alpe du Grand Serre respectivement, et un minimum de ~20 pour le massif du Mont Blanc, montrant un apport crustal en argent toujours relativement important pour ce dernier.

5.1.8. Le Nickel

5.1.8.1.Flux de dépôt

Les flux journaliers de nickel sont du même ordre de grandeur que les flux de cuivre. Les valeurs s'échelonnent entre 150 mg.km^{-2} (massif des Grandes Rousses) et 870 mg.km^{-2} (massif de l'Oisans), ce qui nous donne un rapport de flux d'environ 6 entre ces massifs extrêmes.

5.1.8.2.Répartition crustal/anthropique

La contribution crustale du nickel est relativement élevée par rapport aux autres métaux, avec en moyenne 15% du dépôt total pouvant être attribuée à l'érosion naturelle de la croûte terrestre. Ce pourcentage varie de ~5% (massifs du Champsaur) à 30% (massifs du Vercors et de la Haute-Maurienne). Si l'on retranche la part crustale à ces derniers massifs, on passe d'un flux de 395 à 275 mg.km^{-2} pour le Vercors et de 275 à 195 mg.km^{-2} pour la Haute-Maurienne, il faudra donc considérer la contribution crustale de cet élément avant de tirer des conclusions sur l'importance du dépôt dans ces massifs.

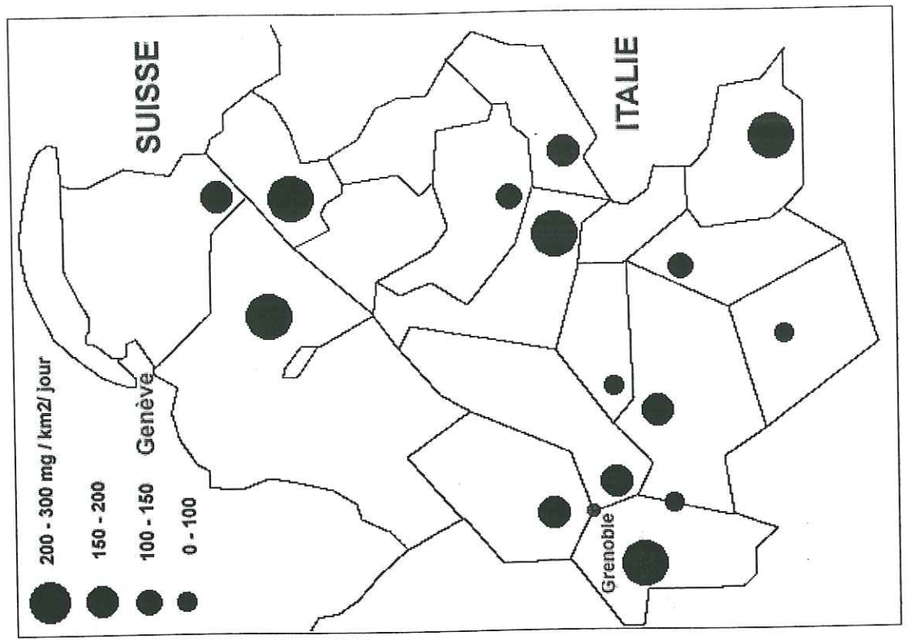
5.1.8.3. Facteur d'enrichissement

On retrouve les observations ci-dessus si l'on considère les facteurs d'enrichissement dans chacun des massifs. Ces derniers sont peu enrichis (EF de 20 en moyenne) avec un minimum de ~10 pour les massifs de Haute-Maurienne, Vercors, Queyras, Belledonne et Mont Blanc, ce qui dénote fortement d'une origine naturelle du nickel dans ces massifs. Un facteur d'enrichissement maximum de 40 est observé dans le massif de la Chartreuse.

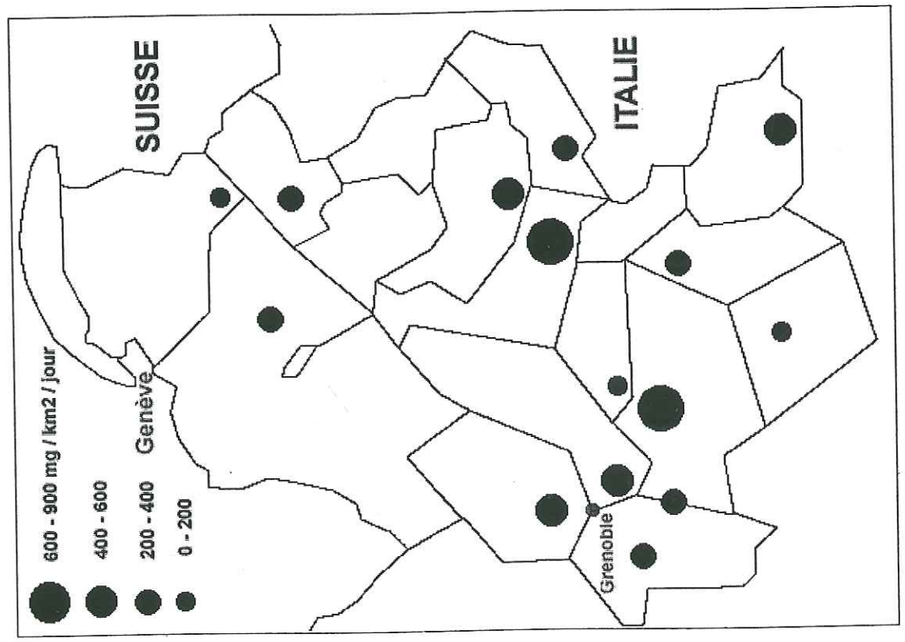
5.1.9. Le Chrome

5.1.9.1. Flux de dépôt

Les flux journaliers de chrome observés sont du même ordre de grandeur que les flux d'arsenic et varient entre 50 mg. km^{-2} (massif des Grandes Rousses) et 280 mg. km^{-2} (massif du Mont Blanc), ce qui nous donne un rapport de flux d'environ 5 entre ces massifs extrêmes.



Flux de Chrome 1998-99 (en mg / km^2 / jour)



Flux de Nickel 1998-99 (en mg / km^2 / jour)

Figure 5.10.: flux journalier de Nickel et de Chrome dans les massifs alpins

5.1.9.2.Répartition crustal/anthropique

La composante crustale du chrome est la plus élevée de tous les éléments analysés dans cette étude, avec en moyenne ~25% du dépôt total de chrome attribué à l'érosion naturelle de la croûte terrestre. On observe une contribution crustale représentant au minimum ~ 10% (massif du Champsaur) du dépôt total et ~ 60% (massifs du Vercors et de Haute-Maurienne) au maximum. Pour ces derniers massifs, le flux passe de 205 à 80 mg.km^{-2} pour le Vercors et de 170 à 70 mg.km^{-2} pour la Haute-Maurienne si l'on retranche la part crustale, il faudra donc garder à l'esprit cette très forte composante naturelle lors de la comparaison entre massifs, tout comme nous l'avons fait remarqué pour le nickel.

5.1.9.3. Facteur d'enrichissement

Cette importante contribution de la composante crustale est retrouvée lors de l'analyse des facteurs d'enrichissement, ces derniers étant tous inférieurs à 10. On peut donc dire que les apports en chrome dans le massif alpin sont essentiellement naturels et liés à l'érosion de la croûte terrestre.

5.2. Comparatif avec d'autres études récentes de flux de métaux lourds

5.2.1. En France

Il n'existe pas beaucoup d'études traitant des flux de métaux lourds en France, de nombreux auteurs rendent compte de concentrations mesurées dans l'eau de pluie voire dans la neige (entre autres Atteia *et al.*, 1994; Garnaud *et al.*, 1999), mais un facteur de dilution lié à l'intensité de la précipitation rentre alors en compte, et il devient plus difficile de comparer entre elles des concentrations sur des sites différents pouvant avoir une pluviométrie très contrastée. Comme l'avaient remarqués Sweet *et al.* (1998), l'importance du dépôt humide est plus étroitement lié à l'intensité de la précipitation qu'à la concentration du métal dans la pluie ou la neige. La concentration du polluant aura tendance a être plus élevée lors de faibles épisodes pluvieux ou neigeux car la plupart des particules sont alors lessivées dans la phase initiale de l'événement et les précipitations suivantes n'auront tendance qu'à diluer l'échantillon (Vermette *et al.*, 1995). L'utilisation du flux de métal nous permet de nous affranchir de ce paramètre de dilution puisque l'on ne s'intéresse qu'à la quantité de métal

déposé par unité de temps et de surface. Trois études menées en France dans les années 90 vont nous servir de comparaison pour nos mesures, deux d'entre elles se situaient dans le bassin méditerranéen, au Cap Ferrat et en Corse (Migon *et al.*, 1997; Ridame *et al.*, 1999), alors que la dernière se déroulait dans le bassin d'Arcachon (Maneux *et al.*, 1999). Nos sites présentant une grande variabilité d'une année sur l'autre et d'un massif à l'autre, il nous est apparu judicieux d'effectuer cette comparaison en utilisant un flux moyenné sur l'intégralité du massif alpin. Ce flux est obtenu, non pas en moyennant les différents flux obtenus pour chaque massif, mais en tenant compte de la surface des mailles considérées, et donc de la contribution de chaque massif au flux moyen. Dans le tableau ci-contre sont présentées les valeurs de flux de ce travail (flux moyen et valeurs extrêmes entre parenthèses), ainsi que celles obtenues dans les trois études menées en France.

On note tout d'abord un très bon accord de nos valeurs (flux moyenné sur tout le massif alpin) pour Pb, Zn et Cd avec les données du site Corse, qui correspond le mieux, de par son isolement, aux caractéristiques de nos sites. Les valeurs de cuivre et nickel sont 3 à 7 fois plus élevées pour le site Corse, ce qui peut s'expliquer par des apports crustaux plus élevés, ce site étant fortement influencé par les poussières d'origine saharienne et nous avons vu précédemment que ces deux éléments étaient (avec le chrome) les métaux les plus influencés par les apports crustaux (en moyenne 2% de l'apport total pour le cuivre et 15% pour le nickel). Les valeurs de flux d'aluminium confirment d'ailleurs cette hypothèse puisque ils sont de 5 à 14 fois supérieurs sur le site Corse.

Les valeurs de flux observées au Cap Ferrat et dans le bassin d'Arcachon sont en général supérieures à celles du massif alpin (à l'exception de Cd) et semblent dénoter l'influence des villes situées à proximité (Nice à 5km et Bordeaux à 40km respectivement), ce qui nous fait dire à première vue que nos sites représentent plus un niveau de "bruit de fond" (et donc caractéristique d'un apport plus lointain), tout comme le site Corse.

Il faut cependant considérer la grande variabilité observée entre nos massifs, et il semblerait que pour certains d'entre eux (comme pour le Vercors), les valeurs de flux obtenues soient fortement influencées par des émissions régionales, tout comme ce doit être le cas sur les sites du bassin d'Arcachon et du cap Ferrat, c'est pourquoi l'étude qui va suivre et qui traite les différents massifs séparément nous semble indispensable pour discerner les éventuels sites influencés par une pollution régionale.

	Corse (Pirio)		**Cap Ferrat**	**Bassin d'Arcachon**		**Massif alpin français**	
	(1)		*(2)*	*(3)*			
	1995-96	1996-97	1992-1993	1994	1995-96	1997-98	1998-99
Zn	16.80	11.35	219*	38.13	39.24	11.24 (0.87 - 52.11)	3.69 (1.17 - 7.46)
Pb	3.03	1.89	8.60	9.78	8.69	2.2 (0.15 - 6.0)	2.3 (0.5 - 4.7)
Cu	3.86	1.89	6.00	4.01	2.10	0.51 (0.06 - 1.30)	0.60 (0.33 - 1.05)
Cd	0.193	0.108	0.180	0.244	0.136	0.135 (0.020 - 0.470)	0.050 (0.010 - 0.110)
Al	471	730	-	-	-	52 (6.5 - 125)	90 (36 - 183)
Ni	1.10	1.08	3.70	3.85	1.77	-	0.42 (0.15 - 0.87)

*échantillon contaminé (d'après Ridame et al., 1999)

Tableau 5.1.: Flux journaliers de métaux lourds (en g / km²) dans 3 sites ruraux français et le massif alpin français. Les données sont tirées de: (1) Ridame et al. (1999), (2) Migon et al. (1997), (3) Maneux et al. (1999)

5.2.2. En Europe et Amérique du Nord

Les études menées sur les dépôts de métaux lourds en Europe sont plus communément menées dans les pays nordiques, et le plus souvent par le biais des mousses (Steinnes *et al.*, 1994; Reimann *et al.*, 1997), mais nous avons vu que cette méthode ne nous permettait pas d'arriver à des valeurs de flux. A titre de comparaison avec les valeurs de flux obtenues dans les massifs alpins, nous avons utilisé les données de deux sites nordiques, la Norvège (Berg *et al.*, 1994), et la Finlande (Chekushin *et al.*, 1998), et de deux sites Nord-Américains (nord-est), la région des grands lacs (Sweet *et al.*, 1998), et la région de Québec (Simonetti *et al.*, 2000a et 2000b).

L'étude norvégienne présente des valeurs de pluie dans différents sites répartis du nord au sud, nous en avons choisi deux, aux caractéristiques opposées. Le plus au sud (Birkenes) présente les niveaux de métaux lourds les plus élevés car, d'une part, ce site reçoit la quantité de précipitations la plus importante du pays et d'autre part, les arrivées de masses d'air se faisant la plupart du temps par le sud, elles se chargent en polluants au dessus de l'Europe de l'est, et les sites au sud sont les premiers arrosés. On observe ensuite une diminution des valeurs de flux au fur et à mesure que l'on va vers le nord, le site de Jergul représentant des valeurs de "bruit de fond". C'est également le cas du site finlandais, et ces deux derniers sites présentent des valeurs tout à fait comparables à celles obtenues dans les Alpes pour tous les éléments considérés dans notre étude.

Les sites Nord-Américains quant à eux semblent fortement influencés par les émissions anthropiques, même s'ils ne sont pas situés à proximité des sources. Les valeurs en plomb sont plus ou moins comparables aux valeurs des sites de fond, et démontrent l'impact de l'utilisation décroissante des additifs au plomb dans l'essence qui constituaient la principale source atmosphérique de ce métal. Par contre, les valeurs de zinc (et dans une moindre mesure, les valeurs de cuivre) reflètent une forte industrialisation de cette région et une contamination assez importante de l'environnement. En ce qui concerne le cadmium, seules les valeurs des grands lacs montrent une forte contamination, les valeurs canadiennes ne s'éloignant pas énormément des valeurs de bruit de fond, ce qui est très surprenant, compte tenu de l'importance des valeurs de zinc, et du fait que ces deux métaux possèdent des sources très similaires (industries des métaux non ferreux, Nriagu and Pacyna, 1988).

	Massif alpin français		**Norvège** *(1)*		**Finlande** *(2)*	**USA Grands lacs** *(3)*			**Canada** *(4)*		
	1997-98	1998-99	1990 Birkenes (Sud)	Jergul (Nord)	1992-93	1993-94 Supérieur	Michigan	Erié	1997 Montréal Québec	North Shore Gaspé	1998 Nd-Est USA
Zn	11.24 (0.87 - 52.11)	3.69 (1.17 - 7.46)	46.57	1.89	-	24.11	16.44	45.20	427	1145	301
Pb	2.2 (0.15 - 6.0)	2.3 (0.5 - 4.7)	18.6	0.63	1.54	4.03	4.35	4.88	3.56	2.19	1.45
Cu	0.51 (0.06 - 1.30)	0.60 (0.33 - 1.05)	7.40	0.85	1.71	8.49	5.12	11.37	4.33	2.14	1.23
Cd	0.135 (0.020 - 0.470)	0.050 (0.010 - 0.110)	0.548	0.104	0.142	1.255	1.240	1.353	0.330	0.110	0.137
Al	52 (6.5 - 125)	90 (36 - 183)	-	-	25	-	-	-	-	-	-
Ni	-	0.42 (0.15 - 0.87)	3.29	0.33	0.60	2.19	1.67	2.03	-	-	-
As	-	0.134 (0.060 - 0.220)	2.329	0.121	-	8.493	5.205	11.507	-	-	-
Cr	-	0.175 (0.050 - 0.280)	1.151	0.115	-	0.463	0.378	0.499	-	-	-

Tableau 5.2.: flux journaliers de métaux lourds (en g / km^2) dans des sites européens et nord américains, et dans le massf alpin français. Les données sont tirées de: (1) Berg et al. (1994), (2) Chekushin et al. (1998), (3) Sweet et al. (1998), (4) Simonetti et al. (1999, 2000).

Lors de tous ces comparatifs, il faut tout de même garder à l'esprit que nos valeurs de flux journaliers représentent sans doute des valeurs minimums sur nos sites, du fait que nous n'ayons pu collecter que des précipitations hivernales. Les auteurs de l'étude sur le site corse (Ridame *et al.*, 1999) avaient noté une grande variabilité entre les différentes périodes de collecte, qu'ils avaient attribuée aux fluctuations d'intensité des précipitations, mais n'avaient pas démontré de variations saisonnières. Si l'on s'attache uniquement à l'intensité des précipitations, il est clair que l'on observera une forte variation entre hiver et été sur nos sites, mais il se peut que le paramètre le plus important soit lié à la météorologie locale, et que les variations saisonnières observées sur le site de haute altitude du Mont Blanc (Van de velde *et al.*, 1998) soient également présentes sur nos sites. Ces variations peuvent ou non exister indépendamment pour chaque site, puisqu'elles sont fonction de la présence de couches d'inversion, qui n'est pas un phénomène homogène sur tout le massif alpin, et qui dépendra fortement de l'altitude du site, de son exposition et du relief. Si l'on utilise les résultats obtenus au Mont-Blanc, on peut penser que les concentrations seront plus élevées en été, dû à une contribution accentuée des émissions régionales, et de ce fait, nos valeurs de flux journaliers peuvent se trouver légèrement faussées par rapport aux autre études où ce flux représente une moyenne annuelle.

5.3. Comparatif en terme de concentrations avec d'autres données de neige

5.3.1. Neige et glace alpine

Malgré les limites d'utilisation, décrites précédemment, des concentrations en métaux lourds comme outil de comparaison, il peut être tout de même intéressant de confronter nos valeurs à celles obtenues par Van de Velde (1999) dans son travail sur la carotte du col du Dôme (Mont-Blanc). Pour ce faire, nous avons uniquement répertorié dans le tableau 5.4. ci-après les concentrations extrêmes obtenues au cours des années 80 et 90 au col du Dôme. Les valeurs données pour notre étude correspondent aux valeurs minimum et maximum des concentrations moyennes calculées pour l'intégralité du manteau neigeux, pour tous les massifs confondus, et en distinguant les deux années de mesure. Le détail des concentrations

moyennes pour chaque massif et pour chaque hiver est fourni en Annexe 5.3.. Il nous est apparu plus judicieux de comparer ces valeurs moyennes plutôt que les concentrations de chaque évènement neigeux, afin de se rapprocher des caractéristiques des échantillons de la carotte qui, malgré un découpage régulier, intègrent plusieurs précipitations pouvant présenter une grande variabilité des concentrations de métaux.

	Massif alpin (cette étude)		Col du Dôme
	1997-98	1998-99	(années 90)
Zn (ppt)	590 - 6900	370 - 1600	120 - 5500
Pb (ppt)	100 - 900	155 - 800	60 - 3000
Cu (ppt)	45 - 180	55 - 415	10 - 800
Cd (ppt)	14 - 63	3 - 32	1.3 - 70
Al (ppb)	2 - 33	7.5 - 65	0.65 - 475
Na (ppb)	13.5 - 105	16.5 - 125	1.5 - 98.5
Cr (ppt)	-	15 - 215	50 - 830
Ag (ppt)	-	0.9 - 2.7	0.3 - 4.5

Tableau 5.3.: Comparaison des concentrations moyennes en métaux lourds dans les massifs alpins aux concentrations obtenues dans la carotte du col du Dôme (Van de Velde et al., 1998).

On note tout d'abord que ces concentrations sont dans les mêmes gammes de valeurs. Les valeurs minimums rencontrées en hiver au col du Dôme et qui étaient associées au transport longue distance de polluants (Van de Velde *et al.*, 1998) se retrouvent sur certains massifs de notre étude, montrant l'influence limitée en général des émissions régionales. Cependant, l'augmentation très forte des concentrations, observée pour certains épisodes particuliers et certains massifs, nous fait penser que nous nous trouvons dans une situation contrastée, avec des émissions régionales pouvant parfois atteindre les sites sous certaines conditions météorologiques, et la plupart du temps, une situation où les couches d'inversion bloquent les polluants en dessous des sites de prélèvements. Cette observation va compliquer la suite de notre étude qui consiste à identifier l'origine des sources, car nous ne nous trouvons pas en présence d'une situation constante tout au long de l'hiver. Le dépôt observé peut être issu à la fois d'un transport longue distance et moyenne distance (émissions régionales).

5.3.2. Manteau neigeux saisonnier

Seules deux études sont présentées rapidement ici à titre comparatif: l'étude menée au Canada en 1997 et 1998 (Simonetti *et al.*, 2000a et 2000b), et l'étude italienne menée dans les Dolomites durant l'hiver 1997-98 (Gabrielli, 1998). Ces études ont l'intérêt de se dérouler sur une période commune à la notre et de posséder un support similaire. La première fournit des concentrations moyennes sur l'intégralité du manteau neigeux pour différents sites, les échantillons ayant été prélevés à la fin de l'hiver, juste avant le redoux, en carottant le manteau neigeux dans sa quasi-intégralité, les résultats sont donc comparables à nos valeurs moyennes dans le manteau neigeux. On observe des valeurs de 0.01 à 2.5 ppb pour le plomb, 2 à 180 ppt pour le cadmium, 0.01 à 4 ppb pour le cuivre et 1 à 250 ppb pour le zinc, du même ordre de grandeur en général que les concentrations mesurées dans les Alpes, à l'exception du zinc, qui semble, d'après les auteurs, être fortement influencé par une source locale. La variabilité semble être encore plus forte qu'au sein de nos sites d'études, mais ceci peut s'expliquer aisément par la plus grande étendue du domaine d'étude comparativement au massif alpin.

L'étude menée dans les Dolomites diffère de notre travail de par la méthode de prélèvement utilisée, qui prévoit une collecte à intervalle régulier, quelle que soit la fréquence des précipitations. Elle n'est donc pas adaptée pour déterminer des flux de dépôt; mais on peut tout de même comparer les concentrations relevées. Nous avons utilisé pour cette comparaison un site comparable aux nôtres, c'est à dire isolé de toute source de pollution locale et à une altitude de 2250m. On observe des valeurs de 0.150 à 1.5 ppb pour le plomb, 20 à 70 ppt pour le cadmium, 20 à 600 ppt pour le cuivre, 10 à 150 ppt pour le chrome, 0.7 à 5.5ppt pour l'argent et 0.150 à 4 ppb pour le zinc. Ces concentrations, relativement faibles, sont tout à fait comparables à celles observées dans nos massifs, et semblent caractériser les différents sites de cette étude comme niveau de bruit de fond.

L'extrême variabilité des flux observés au sein de chaque massif, et d'une année sur l'autre démontre la difficulté de dégager une tendance générale pour les apports de polluants sur ces massifs. Après cette première partie de chapitre qui n'avait d'autre vocation que de faire un état des lieux du niveau de contamination des massifs alpins, nous nous proposons d'établir une interprétation en termes d'identification des sources, basée sur les corrélations inter-métaux et leurs rapports caractéristiques en fonction des sources anthropiques émettrices.

5.4. Relation flux de métal / flux d'eau et conséquences sur la distribution des polluants

Pour tenter d'expliquer la grande variabilité observée à la fois entre les massifs et au sein de chaque massif pour différents évènements neigeux, il est intéressant de considérer la relation existant entre le flux de métal et la quantité d'eau. De nombreux auteurs (entre autres Kane *et al.*, 1994) ont montré qu'il existait une anti-corrélation entre les teneurs en métaux lourds et les volumes de pluie. Cette observation implique un lessivage important par un faible volume d'eau en début de précipitation, suivi d'une dilution de l'échantillon avec l'augmentation des quantités tombées. Si nous effectuons cette analyse sur tous nos échantillons confondus, nous observons une dispersion très importante de l'ensemble des points ne permettant pas de mettre en évidence un lessivage plus efficace de la colonne d'air par des épisodes neigeux d'intensité limitée. La même analyse au sein de chaque massif fournit des résultats un peu plus satisfaisants, mais les anti-corrélations ne sont pas significatives et ne démontrent pas un phénomène général, les précipitations semblant lessiver l'atmosphère tout au long de l'événement neigeux.

Nous avons alors voulu déterminer s'il existait une relation entre le flux de métal et la quantité d'eau en fonction du massif considéré. Pour cela, nous avons dû transcrire la quantité d'eau tombée en une quantité comparable au sein de chaque massif, et avons donc utilisé la même stratégie que pour le flux de dépôt, c'est à dire un flux moyen journalier. Les résultats montrent une bonne corrélation de 0.83, significative au seuil de 5%, entre le flux d'eau et le flux de zinc pour l'hiver 97-98 et de 0.61 en 1998-99, comme le montre la figure ci-après. Le flux de plomb présente également une corrélation significative avec le flux d'eau de 0.65 pour le premier hiver, et 0.69 pour le deuxième hiver. Les flux de cadmium et de cuivre ne présentent pas de corrélation significatives avec le flux d'eau. Le graphique présenté met également en évidence la forte diminution du flux de zinc en 1998-99 par rapport au premier hiver étudié. Cette même tendance est retrouvée pour le dépôt de cadmium, alors que les flux de plomb et de cuivre n'ont pas évolué d'une manière générale entre les deux hivers.

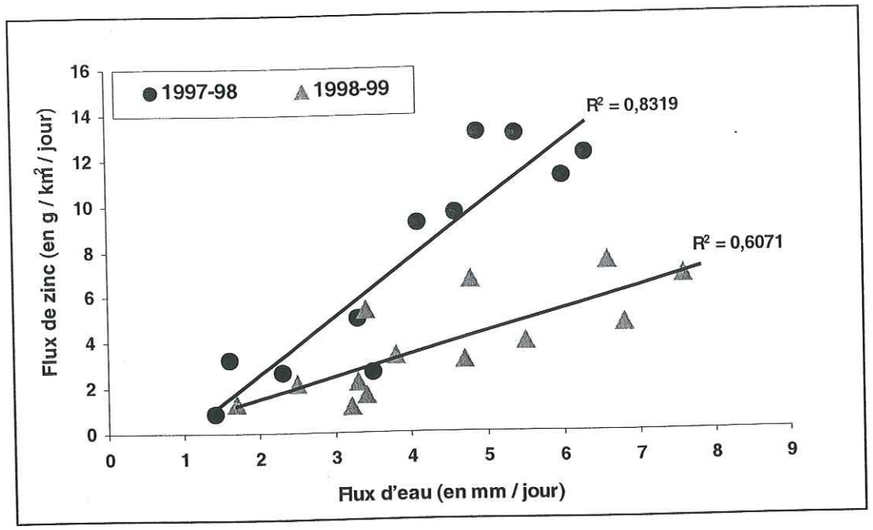


Figure 5.11: Relation entre le flux journalier de Zinc et le flux d'eau au sein des différents massifs alpins pour les hivers 1997-98 et 1998-99.

Cette analyse nous permet de tirer la conclusion suivante, qui est que les massifs reçoivent un dépôt proportionnel à la quantité d'eau contenue dans les précipitations neigeuses. Cette remarque est d'autant plus intéressante si nous considérons la localisation des différents massifs par rapport à l'origine des masses d'air. Nous avons vu qu'en grande majorité, les perturbations avaient une origine océanique durant la période hivernale, les premiers massifs arrosés seront donc ceux situés à l'ouest du relief alpin, c'est à dire les massifs du Vercors, Chartreuse et Chablais principalement. Ce sont effectivement ces massifs qui reçoivent les quantités d'eau les plus importantes, ainsi que les dépôts les plus importants, comme le montre la figure 5.5.2. ci-dessous. Au contraire, les massifs du Queyras, des Grandes Rousses, de l'Oisans et du Pelvoux, localisés bien plus à l'intérieur du relief, seront moins arrosés et auront un dépôt de métaux également plus faible. Cette tendance générale relativise l'influence de contamination très locale, et il semblerait plus que l'importance du dépôt soit fonction du trajet suivi par la masse d'air au fur et à mesure qu'elle se décharge.

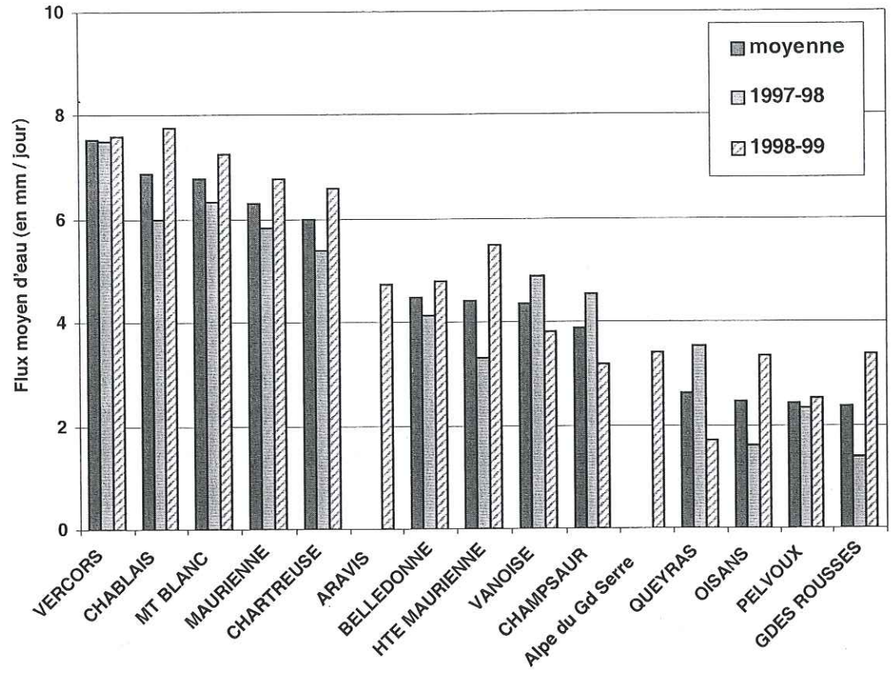


Figure 5.12: Flux moyens d'eau (en mm/jour) sur les massifs alpins pour les hivers 97-98 et 98-99. Les massifs sont classés par flux d'eau décroissant pour l'ensemble des deux hivers.

La masse d'air est soulevée au passage du relief, entraînant avec elle les polluants de la vallée. En s'élevant, elle se refroidit et se condense, les polluants servent alors de noyaux de condensation et se retrouvent rapidement lessivés par les précipitations. Au fur et à mesure que la perturbation se déplace, elle s'appauvrit et les massifs les plus à l'est recevront un flux bien moindre.

Cette relation de proportionnalité entre l'intensité du flux métallique et celle du flux d'eau démontre également l'importance du phénomène de lessivage sous le nuage par rapport au lessivage dans le nuage. Ce dernier semble être plus efficace au début de la précipitation car les particules métalliques servent de noyaux de nucléation et seront donc plus rapidement éliminées. Au contraire, lors du lessivage sous le nuage, les particules sont capturées à la suite de chocs avec les flocons ou par entraînement par les filets d'air. Ce processus moins efficace sera alors peut-être plus continu au cours du temps et l'importance du dépôt sera fonction de la durée (ou intensité) de la précipitation.

5.5. Interprétation en terme de rapports inter-métaux, corrélations avec les sources régionales

5.5.1. Tendance générale

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés aux relations existants entre les métaux Zn, Pb, Cu et Cd, afin d'identifier une éventuelle corrélation qui dénoterait un apport de source identique. Si l'on considère tous les massifs pour les deux années confondues, on obtient une assez bonne corrélation pour Zn et Cd, comme on peut le voir sur la figure ci-après, avec un coefficient de 0.45 significatif au seuil de 5% (14 valeurs extrêmes sur 172 ont été écartées, correspondant aux valeurs [Zn] > 8ppb et [Cd] > 100ppt). De plus si l'on considère la moyenne géométrique de l'ensemble des rapports Zn/Cd, on obtient une valeur de ~110, tout à fait comparable au rapport Zn/Cd calculé à partir des données globales d'émissions françaises pour l'année 1998 qui était de ~107. La moyenne géométrique est privilégiée par rapport à la moyenne arithmétique car elle accorde moins d'importance aux valeurs élevées épisodiques que, comme de nombreux auteurs (Flament *et al.*, 1996; Bertho *et al.*, 1998), nous ne considérons pas comme représentatives. Cette relation nous montre bien, d'une part, la similarité des sources anthropiques pour ces deux éléments, et d'autre part, l'absence de contribution significative de la source naturelle crustale, le rapport moyen de ces éléments dans la croûte terrestre s'élevant à ~510.

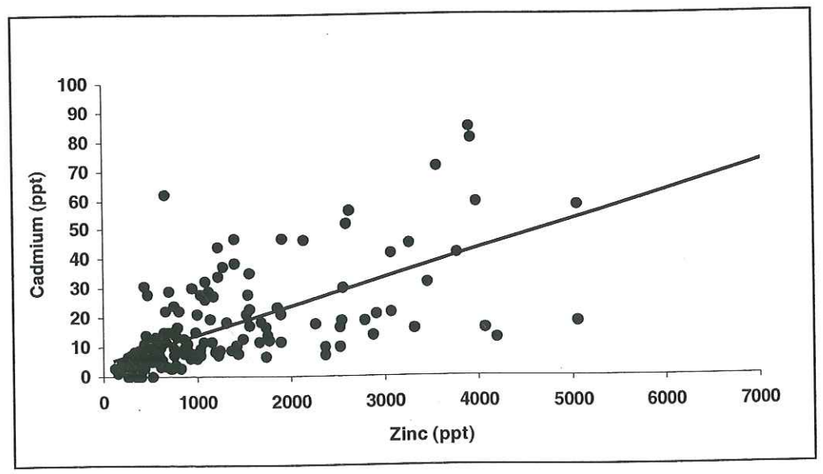


Figure 5.13.: Corrélation Zn-Cd au sein de tous les massifs pour les deux hivers confondus

Les autres éléments ne présentent pas de corrélation significative entre eux, les valeurs sont trop dispersées pour permettre de dégager une tendance éventuelle généralisée sur le massif alpin.

Nous avons alors utilisé une approche nous permettant d'identifier les massifs influencés par des émissions régionales en étudiant ces rapports inter-métaux au sein même de chaque massif.

5.5.2. Tendance au sein des massifs alpins

L'étude détaillée pour chaque massif ne sera pas fournie dans ce travail et seuls les résultats caractéristiques seront présentés. Les meilleures corrélations inter-métaux sont toujours obtenues pour le zinc et le cadmium mais ne sont pas observées pour tous les massifs. On note des coefficients de corrélations, significatifs au seuil de 5%, de 0.80 pour le massif de Belledonne durant l'hiver 98-99, 0.91 pour le Chablais et 0.99 pour le Champsaur pour les deux hivers cumulés. On peut donner deux interprétations différentes à cette observation:

- Puisque ces corrélations ne sont pas observées pour tous les massifs et le sont par contre pour un même site lors de précipitations issues de masses d'air d'origines variées, on peut supposer que ces métaux sont influencés majoritairement par une source locale permanente tout au long de l'hiver, qui peut éventuellement être identifiée à l'aide des rapports inter-métaux définis au chapitre précédent. Les facteurs d'enrichissement rencontrés seront alors élevés s'il s'agit d'une source locale, la majeure partie du dépôt se faisant dans la proximité immédiate du site d'émission.

- On peut raisonnablement imaginer que le dépôt de métal observé est issu à la fois d'un transport longue distance, et d'émissions régionales, ces dernières, présentes en plus grandes concentrations, "noyant" le signal longue distance qui s'est affaibli au cours du trajet, au fur et à mesure que la masse d'air est lessivée par les précipitations. Si les émissions régionales sont très faibles, on pourra alors distinguer un signal longue distance, qui sera alors un signal moyen en terme de rapport inter-métaux, toutes les sources anthropiques se confondant.

Ce dernier cas est retrouvé pour le massif du Pelvoux, où la moyenne géométrique des rapports Zn/Cd (coefficient de corrélation: 0.78) nous donne une valeur de ~90 pour l'hiver 98-99, comparable au rapport global des émissions de Zn et Cd en France (107). Le rapport Zn/Cu (coefficient de corrélation: 0.82), avec une valeur moyenne de 3 est quant à lui très similaire au rapport observé dans la croûte terrestre (3.6). Les facteurs d'enrichissement observés pour ce massif sont assez peu élevés, démontrant une contribution naturelle non négligeable pour le cuivre, le zinc et le plomb (moyenne Ef (Cu) = 50; Ef (Zn) = 40; Ef (Pb) = 70). La localisation de ce site par rapport aux sources d'émissions fait effectivement ressortir la quasi-inexistence de sources locales, à l'exception du transport routier, qui n'émet pas de zinc et de cadmium en quantité importante. La seule explication possible pour les facteurs d'enrichissement assez élevés du cadmium (210 en moyenne) reste alors le transport longue distance. De tous les métaux analysés, le cadmium est le moins abondant dans la croûte terrestre, c'est pourquoi, il est le seul à permettre la distinction d'un apport lointain par rapport aux émissions naturelles.

Le premier cas envisageant une contamination par des sources régionales est mis en évidence par l'analyse des dépôts de métaux lourds dans le massif de Belledonne, au cours de l'hiver 98-99. On observe des corrélations, toutes significatives au seuil de 5%, de 0.80 pour Zn/Cd, 0.80 également pour Zn/Pb, 0.83 pour Pb/Cu et 0.85 pour Pb/Cd. Les valeurs observées pour ces rapports (respectivement, 113, 2.3, 3, 49) tendent vers les valeurs observées dans les émissions anthropiques soit 107 pour les émissions globales de Zn et Cd, 1.3 pour Zn/Pb, 4.2 pour Pb/Cu et 38-43 pour Pb/Cd (sources majoritaires). Le rapport Pb/Cu est calculé en utilisant les émissions totales, sans prendre en compte le transport routier pour le plomb, qui, bien que représentant sa source principale d'émissions, n'est pas représentatif de la signature observée dans les dépôts, qui est dominée par les émissions industrielles, comme l'avait montrés Deboudt *et al.* (1999) dans une étude en bord d'autoroute, à l'aide de la signature isotopique du plomb. Les facteurs d'enrichissement sont tous relativement élevés, avec en moyenne Ef (Cu) = 100; Ef (Zn) = 200; Ef (Pb) = 250; Ef (Cd) = 1000. L'ensemble de ces paramètres fait que nous pouvons raisonnablement penser que les dépôts de métaux observés dans le massif de Belledonne sont fortement influencés par les émissions régionales, l'argument le plus frappant étant la très bonne corrélation entre tous les métaux, quelque soit l'événement neigeux considéré.

Le cas du massif du Champsaur semble assez particulier, le rapport Zn/Cd étant constant tout au long des deux hivers (coefficient de corrélation de 0.99 pour les deux années cumulées, 0.985 pour 97-98 et 0.995 pour 98-99) avec une valeur moyenne de ~44. Cette valeur est beaucoup plus basse que le rapport des émissions globales généralement observé (107) et pourrait être influencé par le rapport observé dans la combustion résidentielle (20). Ce type d'émissions représente en effet 13% des émissions totales de Cd contre seulement 2% pour le Zn et le Cu, et moins de 1% pour Pb, ce qui peut expliquer que seul ce métal soit influencé par ce type d'émissions. Les facteurs d'enrichissement dénotent une contribution crustale notable pour tous les éléments à l'exception du cadmium avec en moyenne Ef (Cu) = 30, Ef (Zn) = 60, Ef (Pb) = 60 et Ef (Cd) = 800. On note même une très bonne corrélation entre Pb et Al, avec un coefficient de corrélation de 0.84. La localisation de ce massif par rapport aux sources d'émissions fait effectivement ressortir l'inexistence de sources locales importantes. L'explication par une contamination en cadmium liée à un phénomène de combustion résidentielle locale justifierait l'importance du flux observé en 1997-98 sur ce massif, lié à un événement particulier où le rapport Zn/Cd est de 38. Les facteurs d'enrichissement en Pb et Cu pour cet événement dénotent une contribution essentiellement crustale pour ces éléments (Ef ~30 et 10 respectivement), alors que le cadmium est fortement influencé par un apport anthropique (Ef = 2200), et que le zinc l'est moyennement (Ef = 160).

On peut encore noter l'intérêt de l'utilisation de ces rapports inter-métaux avec une chute particulière observée dans le massif du Chablais (15/02/98). Malgré de très faibles concentrations liées à une dilution importante, on observe des facteurs d'enrichissement très élevés pour tous les métaux (Ef (Cu) = 140, Ef (Zn) = 360, Ef (Pb) = 800 et Ef (Cd) = 3800) et des rapports inter-métaux caractéristiques des émissions liées à la combustion dans l'industrie manufacturière soient Zn/Cd = 48 (valeur théorique: 54), Zn/Cu = 10 (13), Zn/Pb = 1.4 (1.4); Pb/Cu = 7 (9), Pb/Cd = 35 (38) et Cu/ Cd = 5 (4). Malheureusement dans ce cas, si ces rapports nous permettent d'identifier le type de source anthropique à l'origine de la contamination, ils ne nous permettent pas de déterminer s'il s'agit d'une contamination locale ou lié à un transport longue distance.

Les corrélations inter-métaux observées pour les autres massifs ne nous permettent pas de dégager une tendance propre à chaque massif. Puisque les apports varient en fonction des évènements neigeux, nous avons alors voulu appliquer le même traitement que précédemment, mais en regroupant cette fois les données, non plus par massif, mais par arrivée de masses d'air, comme nous les avions définies dans le chapitre 4.

5.5.3. Tendance pour un même apport de masse d'air

Lors du chapitre précédent , nous avions classé les différentes arrivées de masses d'air en 4 secteurs dénommés "Afrique du Nord", "Mer du Nord", "Atlantique - Espagne", "Atlantique - Iles Britanniques" et "Atlantique pur", qui correspondaient aux régions survolées par la masse d'air avant d'arriver sur les Alpes. Nous avons donc, dans un premier temps, voulu étudier les corrélations inter-métaux pouvant exister au sein de précipitations de même origine de masse d'air.

Si l'on considère l'ensemble des précipitations pour un même secteur de masse d'air, on n'obtient aucune corrélation entre les différents éléments. Ceci semble logique car même si la masse d'air survole une région identique avant d'arriver sur les Alpes, elle ne se chargera pas forcément de façon similaire, ou ne sera pas lessivée dans les mêmes conditions avant la précipitation qui nous intéresse. Il nous est alors apparu beaucoup plus judicieux de considérer les précipitations séparément, en considérant tous les massifs arrosés par une même chute de neige. La tâche devient plus difficile pour ce traitement qui nécessite un nombre minimum de données pour effectuer des corrélation significatives. Or, si nous sommes sûrs que l'intégralité du dépôt a été prélevée dans chaque massif pendant la période de collecte définie, il n'est pas évident d'obtenir un échantillon provenant de tous les massifs pour chaque précipitation. La fréquence de prélèvement a pu être très différente dans chaque massif, en fonction principalement des conditions climatiques régnant sur le site. Deux précipitations consécutives peuvent ainsi être collectées lors d'un même prélèvement, alors qu'elles n'ont pas forcément la même origine. Ces échantillons faussent notre interprétation et nous force à les écarter, réduisant encore la quantité d'échantillons disponibles pour cette analyse. Sur 27 évènements neigeux répertoriés, seuls 13 possèdent un ensemble minimum de 6 échantillons d'origine différente. L'analyse détaillée de chacune de ces chutes ne nous permet pas d'obtenir des corrélations inter-métaux significatives, qui auraient pu caractériser un apport de masse d'air particulier. Un seul événement mérite tout de même qu'on s'y intéresse. Il s'agit des précipitations survenues le 27/03/99, et qui ont été collectées parallèlement dans 8 massifs différents. Ces échantillons présentent tous des concentrations peu élevées (<1.2 ppb pour Zn, <850 ppt pour Pb, <500 ppt pour Cu et <15 ppt pour Cd) et surtout des facteurs d'enrichissement très faibles (en moyenne Ef (Cu) = 30, Ef (Zn) = 30, Ef (Pb) = 60), à l'exception de Cd (Ef (Cd) = 140). On obtient une corrélation significative au seuil de 5% de 0.89 pour Zn/Pb, 0.78 pour Pb/Al et 0.88 pour Zn/Al, l'ensemble de ces paramètres démontrant une contribution crustale non négligeable pour les éléments Zn (3-4%)

Pb (1-3%) et Cu (2-7%). Les rapports Zn/Cd de 107, Zn/Pb de 1.6 et Pb/Cd de 70 sont comparables aux rapports des émissions globales anthropiques de ces éléments (respectivement 107, 1.3 et 85) alors que les rapports Zn/Cu (3.5) et Pb/Cu (2.2) s'apparentent aux rapports naturels de ces éléments dans la croûte terrestre (respectivement 3.6 et 1.2). Ces résultats laissent supposer que les dépôts sont caractéristiques des émissions anthropiques moyennes françaises en Zn, Pb et Cd, et qu'ils ne résultent pas d'une contribution locale puisque la même tendance est retrouvée pour tous les massifs. Cette observation a été rendue possible du fait du très court temps de recharge de l'atmosphère depuis la chute de neige précédente du 23/03/99 (3 jours de recharge). Ainsi les émissions régionales sont peu représentées dans ce cas et laissent apparaître un signal longue distance, caractéristique des émissions françaises .

5.6. Comparatif entre les émissions régionales de métaux lourds et le dépôt observé dans le massif alpin

Tenant compte des observations faites au début de ce chapitre sur la validité de l'extrapolation à une valeur annuelle des flux mesurés sur la période hivernale, nous avons tout de même tenu à comparer les ordres de grandeurs relatifs entre les émissions annuelles de métaux lourds dans la région Rhône-Alpes et le dépôt déterminé dans le massif alpin. Pour cela, nous avons tout d'abord calculé le dépôt annuel pour chaque massif, en considérant d'une part le flux journalier présenté précédemment pour chaque métal, et d'autre part, la taille du massif (maille définie dans le découpage initial). Puis, pour chacune des deux années, la contribution de chaque massif a été ajoutée afin d'arriver à un dépôt global annuel sur le massif alpin, d'une surface approximative de 12000km^2. Les valeurs de dépôt annuel sur le massif alpin en Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, As et Cd sont présentées dans le tableau 5.3 ci-après, parallèlement aux émissions annuelles dans la région Rhône-Alpes. Ces dernières sont considérées comme représentant approximativement 10% des émissions nationales (cf. paragraphe 4.4.2.).

On observe des dépôts représentant ~ 8% des émissions régionales pour le plomb, 15 à 30% pour le zinc, ~ 25% pour le cuivre, ~ 15 à 30% pour le cadmium, ~ 8% pour le nickel, ~ 3% pour le chrome et ~30% pour l'arsenic. La valeur de dépôt observée pour le chrome confirme que cet élément a une origine naturelle dans nos massifs. L'écart observé entre le plomb et les autres éléments semble bien caractériser le faible impact des émissions automobiles (principale source de plomb atmosphérique) pour des sites éloignés des routes

(Deboudt *et al.*, 1999). Par contre, malgré un éloignement similaire par rapport aux sites industriels, il semble que la contribution de ces derniers au dépôt total est loin d'être négligeable.

Elément	Dépôt annuel (t) Massif alpin français		Emissions annuelles (t) Région Rhône-Alpes	
	1997	1998	1997	1998
Pb	8	9.5	130	120
Zn	42	16	145	150
Cu	2	2.5	9	9
Cd	0.5	0.2	1.4	1.4
Ni	-	1.8	22	22.5
Cr	-	0.7	23	24
As	-	0.6	2	2.2

Tableau 5.4.: comparaison émissions régionales / dépôt sur le massif alpin

La région Rhône-Alpes possède une superficie de 43700km^2 environ, elle englobe les départements de la Loire, du Rhône, de l'Isère, de la Savoie, Haute-Savoie, de l'Ain, de la Drôme et de l'Ardèche. D'après notre inventaires des principaux sites émetteurs de métaux, ces deux derniers ne contribuent pas en proportion notable aux émissions régionales. La majorité des émissions se concentre donc sur une surface approximative de 32000 km^2, soit 3 fois environ la taille du massif alpin considéré. Cette relation entre la taille des zones considérées (zones sources et zones réceptrices) et entre la quantité émise et déposée, nous montre que les émissions régionales contribuent principalement au dépôt de métaux lourds dans les Alpes, malgré l'isolement de ces sites par rapport aux sources anthropiques. La réalité est toutefois bien moins simpliste, et il faut garder à l'esprit l'influence considérable de la géographie des sites et des phénomènes de couches d'inversion qui vont bloquer plus ou moins efficacement les polluants au cours de l'hiver en fonction des conditions régnant sur les sites. On restera cependant prudent avec ce genre d'extrapolation, mais ce calcul possède l'avantage de fixer des ordres de grandeur (Migon *et al.*, 1991; Maneux *et al.*, 1999) qui dans ce cas, apparaissent relativement cohérents. Il ressort également de ce calcul qu'une part importante du dépôt est localisé à proximité des sources, c'est à dire dans les agglomérations et dans les vallées, posant de ce fait un problème de santé publique à considérer avec attention.

L'ensemble de ces observations confirme alors notre hypothèse initiale qui était de dire que le dépôt atmosphérique observé dans les massifs alpins possédait une double origine:

- ***d'une part les polluants issus du lessivage dans le nuage, et qui peuvent être issus d'un transport moyenne ou longue distance, en fonction du trajet de la masse d'air, de son altitude et des précipitations survenant au cours de ce trajet qui vont charger ou décharger la masse d'air en polluants***

- ***d'autre part les polluants issus du lessivage sous le nuage, et qui sont caractéristiques des émissions régionales. L'importance relative de ces polluants sera fonction de la localisation du site de prélèvement par rapport aux sites industriels pouvant induire une contamination. Les conditions météorologiques auront également leur importance, en permettant ou non une recharge suffisante de l'atmosphère ou encore la création de couches d'inversions qui isoleront nos sites des émissions régionales.***

L'ensemble de ces paramètres fait que nous pouvons difficilement obtenir un cas général pour l'ensemble du massif alpin, et encore moins déterminer la contribution relative des émissions régionales par rapport aux polluants issus d'un transport à longue distance. Concernant ces derniers, il semblerait qu'ils soient issus de sources françaises, toutes les masses d'air observées survolant le territoire avant d'arriver sur le massif alpin. Ce trajet s'accompagne souvent de précipitations, essentiellement au moment où la masse d'air (provenant de l'océan) survole le continent. Ces conditions induisent un lessivage partiel ou total de la masse d'air, affaiblissant la signature caractéristique de la source en terme de rapports inter-métaux. Les émissions régionales sont alors plus importantes et "noient" le signal longue distance.

Pour contourner cette disproportion entre les concentrations de polluants locaux et ceux issus d'un transport longue distance, la signature isotopique du plomb est un outil intéressant qui ne dépend pas de la concentration du polluant. Nous avons alors choisi quelques évènements neigeux d'origine variées pour tenter de les relier aux régions sources définies par les trajectographies de masses d'air. Un même événement neigeux a également été analysé pour plusieurs massifs différents afin de déterminer l'influence des émissions locales sur la signature isotopique du dépôt.

CHAPITRE 6:

IDENTIFICATION DES SOURCES:

LA DEMARCHE ISOTOPIQUE

6. Identification des sources: la démarche isotopique.....131

6.1. Utilisation de la signature isotopique du plomb.....131

6.1.1. Caractéristiques.....131

6.1.2. Utilisation des isotopes du plomb dans le cadre d'études géochimiques.....133

6.2. Caractérisation isotopique des sources françaises de Plomb.....135

6.2.1.: Sources naturelles.....135

6.2.2. Sources anthropiques.....136

6.2.2.1.: Emissions automobiles.....136

6.2.2.2.: Emissions industrielles.....137

6.3. Signature isotopique des régions sources définies à partir des trajectographies de masses d'air.....139

6.3.1. signature isotopique dans le Sud-Est de la France et à Genève.....139

6.3.2.: signature isotopique en Grande-Bretagne.....140

6.3.3.: Signature isotopique en Espagne.....140

6.3.4.: Signature isotopique en Afrique du Nord.....140

6.3.5: Signature isotopique en Italie.....140

6.3.6: Signature isotopique au Canada et aux Etats-Unis.....141

6.4. Impact des sources.....142

6.4.1. Sources longue distance.....142

6.4.2. Sources régionales.....144

6.4.3. Variabilité géographique.....148

6. Identification des sources: la démarche isotopique

6.1. Utilisation de la signature isotopique du plomb

La concentration d'un polluant est la plupart du temps utilisée pour évaluer l'impact de ce dernier sur un système donné. Cependant ce paramètre revêt un inconvénient majeur, il ne permet pas d'individualiser les différentes sources ni leur contribution respective, comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent. L'utilisation des isotopes du plomb, initiée par Patterson (1965), puis abondamment complété par Chow (1965, 1970), permet de pallier ce problème, ces derniers permettant un traçage de sources définies de plomb (Hamelin *et al.*, 1989; Hopper *et al.*, 1991; Monna, 1996; Alleman, 1997, Åberg *et al.*, 1999; Simonetti *et al.*, 1999; Véron *et al.*, 1999).

6.1.1. Caractéristiques

Le plomb se situe dans le groupe IVB de la classification périodique des éléments, son numéro atomique est 82, et sa masse atomique 207.2. Il possède 4 isotopes stables: ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb. Ces trois derniers sont radiogéniques, c'est à dire issus de la décroissance d'isotopes radioactifs, ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th, comme le montre la figure 6.1. ci-après.

Chacun de ces isotopes avait une abondance déterminée lors de la formation de la terre ; cette abondance originelle n'a pas changé au cours du temps, et ce plomb est appelé plomb primordial. Le plomb 204 n'étant pas radiogénique, son abondance est restée identique depuis la formation de la terre. Lors de la minéralisation, le plomb est séparé de ses parents radioactifs, et la composition isotopique du minerai s'en retrouve "gelée", c'est à dire qu'elle n'évolue plus au cours du temps (figure 6.2.).

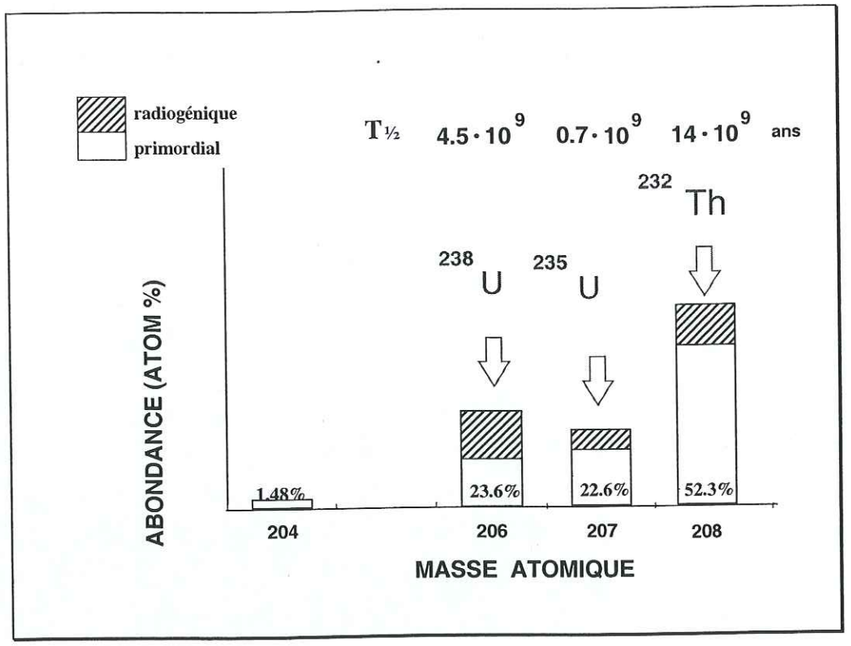


Figure 6.1.: Relations génétiques entre uranium, thorium et plomb

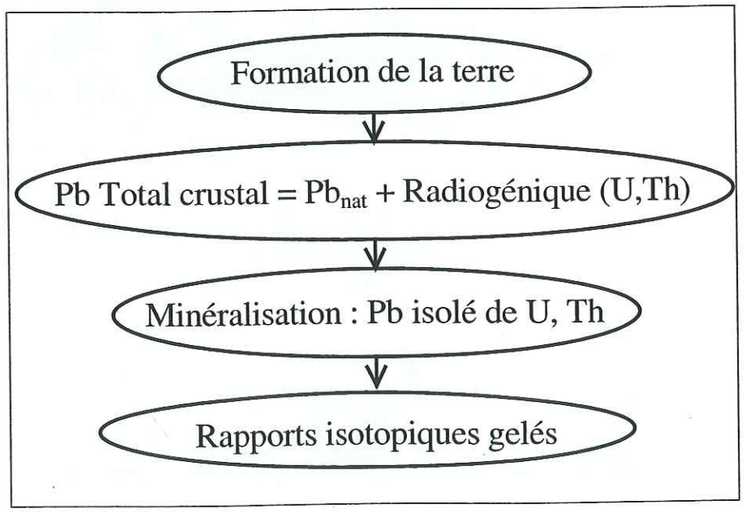


Figure 6.2. : formation du minerai de plomb

Ainsi chaque gisement possède une composition isotopique propre, qui est fonction de l'origine géographique et de l'âge du minerai (Doe *et al.*, 1974). Le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ mesuré dans les principaux gisements mondiaux varie dans une large gamme allant de 0.897 pour Barbeton (Afrique du sud), à 1.385 au Missouri (USA), comme le montre la figure 6.3. ci-après.

6.1.2. Utilisation des isotopes du plomb dans le cadre d'études géochimiques

Les 4 isotopes stables du plomb permettent de caractériser les sources anthropiques et naturelles du plomb, grâce aux rapports isotopiques caractéristiques (signature) des différents gisements. La diversité de ces rapports est d'une grande utilité dans le cadre d'études géochimiques, car elle nous permet de déterminer l'origine d'un polluant, ce qui n'est pas possible avec les concentrations. L'établissement de diagrammes montrant le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ en fonction du rapport $^{208}Pb/^{207}Pb$, est souvent utilisé pour déterminer la contribution des différents minerais, et donc l'origine de l'aérosol prélevé en un site donné. Sur ce diagramme sont placés les points correspondants aux gisements principaux, comme le montre la figure 6.4. ci-dessous:

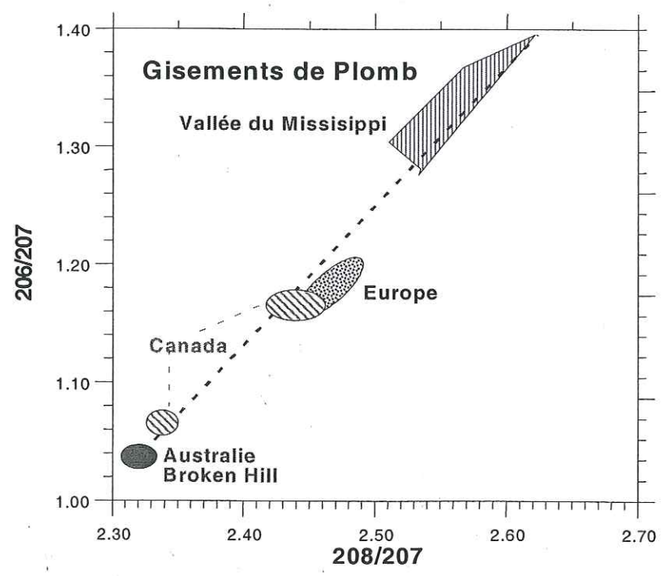


Figure 6.4.: Composition isotopique des principaux gisements mondiaux de plomb

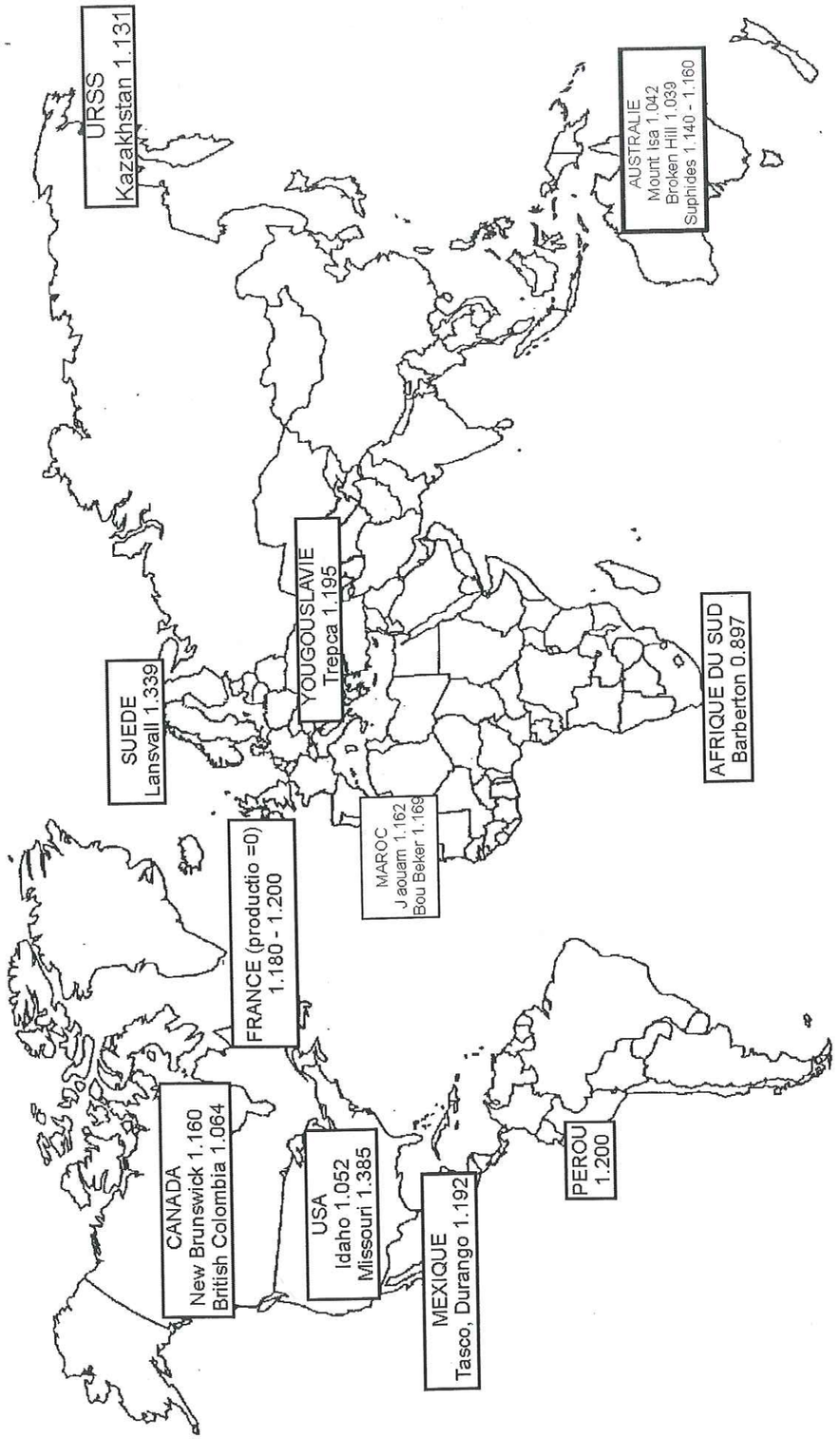


figure 6.3: Composition isotopique ($^{206}Pb/^{207}Pb$) et tonnage des gisements de Pb (Zn, Cu) d'importance mondiale.

Le plomb aujourd'hui utilisé par l'industrie française est importé de gisements précambriens situés à l'étranger. Si ces gisements sont caractérisés par une signature isotopique différente de celle du.Pb naturellement présent dans les roches, les minerais et les sols français, on pourra raisonnablement espérer différencier le plomb importé du plomb naturel.

Aujourd'hui, le plomb dans l'environnement présente deux origines potentielles. La première est terrigène sous l'effet de l'érosion et de l'altération de la croûte terrestre, la deuxième est anthropique, c'est à dire liée à l'activité humaine. Afin d'estimer la contribution de chacune de ces sources à l'aide des isotopes du plomb, il est indispensable que, d'une part, les signatures isotopiques des sources soient connues précisément, et d'autre part, que ces signatures soient distinctes.

Dans le cadre de notre étude, il est donc important de déterminer les sources potentielles des polluants sur nos sites, ainsi que leur signature isotopique respective, et c'est ce à quoi va s'attacher le paragraphe suivant. Nous étudierons ensuite la composition isotopique des échantillons de neige collectés dans le massif alpin, en s'attachant à déterminer l'impact des différentes sources présentées dans la première partie.

6.2. Caractérisation isotopique des sources françaises de Plomb

6.2.1.: Sources naturelles

La source naturelle concerne l'érosion des massifs environnants le site de prélèvement, ce phénomène d'abrasion produisant en effet des particules d'assez grosse taille (1-10 μm) (Milford *et al.,* 1985) qui ne peuvent donc subir un transport longue distance, et sont déposées assez rapidement par sédimentation. Le plomb naturel se caractérise par une composition très radiogénique avec un rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ compris entre 1.19 et 1.21 et entre 2.46 et 2.48 pour le rapport $^{208}Pb/^{207}Pb$ (Elbaz -Poulichet *et al.* 1986). Ces valeurs correspondent aux valeurs de plomb mesurées en France dans les sédiments pré-industriels de 4 fleuves: la Seine, la Gironde, la Loire et le Rhône. Ces sédiments correspondent à des âges compris entre 2000 et

42000 ans, et sont considérés comme non perturbés par les activités humaines récentes. Ils représentent ainsi la composante naturelle produite par l'érosion fluviatile et éolienne en France. Ces rapports peuvent être considérés comme identiques dans toute la France, le plomb naturel étant presque entièrement dérivé de granites Hercyniens (Michard-Vitrac *et al.*, 1981).

Un échantillon de roche du site "l'Alpe du Grand Serre" a également été analysé afin de déterminer si le plomb retrouvé sur le site provenait de particules liées à l'érosion de la croûte terrestre. Cet échantillon a subi un processus appelé "leaching", c'est à dire qu'il a été lessivé superficiellement par de l'acide bromique, nous donnant ainsi une valeur qui peut être attribuée au processus d'érosion éolienne sur ce site. Cet échantillon nous donne un rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ et $^{208}Pb/^{207}Pb$ de (1.1800; 2.4776). La valeur en $^{206}Pb/^{207}Pb$ est un peu basse par rapport à celles définies précédemment, il se peut que notre échantillon soit un peu influencé par des dépôts d'origine anthropique, celui-ci ayant été prélevé en surface. Par la suite, nous utiliserons les deux pôles de valeurs ci-dessus pour déterminer la contribution crustale de nos échantillons.

6.2.2. Sources anthropiques

6.2.2.1.: Emissions automobiles

Depuis l'introduction des additifs au plomb dans l'essence en 1920 (Thomas, 1995) le plomb anthropique est majoritairement dû aux émissions automobiles (Nriagu, 1990). Le plomb est rajouté dans l'essence dite « plombée » sous forme de plomb tetraéthyl, jouant le rôle d'anti-détonant, mais il existe déjà en plus petite quantité dans le pétrole brut, et donc se retrouve également dans l'essence dite « non plombée ». 70 à 80% des additifs aux plombs dans l'essence se retrouvent émis dans l'atmosphère lors de la combustion du carburant, sous forme de Pb particulaire, d'organo-plomb ou d'oxydes de plomb, en faisant ainsi la source principale de plomb anthropique dans l'atmosphère (Nriagu, 1990). En France, cette source représentait 90% des émissions totales de plomb en 1990 (CITEPA, 2000). Depuis la mise en place des lois "environnementales" visant à réduire les émissions de Pb (réduction des teneurs en plomb dans le super et l'ordinaire au plomb et utilisation massive des carburants sans Pb), on a pu noté une baisse considérable des teneurs en Pb dans l'atmosphère à l'échelle nationale. De 1990 à 1998, les émissions automobiles en Pb ont diminuées d'un facteur 5 et ne

représentaient plus que 68% des émissions totales en 1998 (CITEPA, 2000). Cette diminution de la contribution automobile (et donc, l'augmentation relative des autres sources potentielles telles que les sources industrielles ou naturelles) va nous permettre d'identifier des composantes autres que le Pb essence, qui reste cependant à prendre encore en considération (Monna, 1996).

Un échantillon d'essence plombée, d'essence "sans plomb" et un échantillon de diesel prélevés à la pompe à Grenoble en décembre 99 ont été analysés dans ce travail. Ils ont respectivement la signature de (1.0775; 2.3523), (1.1368; 2.4149) et (1.1198; 2.4003) en terme de rapports ($^{206}Pb/^{207}Pb$; $^{208}Pb/^{207}Pb$).

D'autres échantillons d'essence plombée prélevés par Monna *et al.* (1997) dans la région de Sète en 1995 nous permettent également de contraindre cette source qui est peu radiogénique: $1.069 < {}^{206}Pb/^{207}Pb < 1.094$ et $2.350 < {}^{208}Pb/^{207}Pb < 2.377$. Pour la période 1994-1995, l'additif au plomb dans l'essence française provenait à 80% des gisements australiens (Broken Hill: $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.039$ et Mount Isa: $^{206}Pb/^{207}Pb$ 1.042), et à 20% des gisements marocains ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.16-1.18). Véron *et al.* (1999) proposent un rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ moyen de 1.06 pour cette période, en fonction de l'origine du plomb utilisé et de la contribution relative de chaque gisement. Le mélange pour la période 97-99 ne doit pas beaucoup différer compte tenu de la valeur obtenue pour l'échantillon d'essence plombée à Grenoble, qui est en très bon accord avec les valeurs de Monna *et al.* (1997).

6.2.2.2.: Emissions industrielles

Seules des valeurs trouvées dans la littérature vont nous permettre de contraindre ces sources. Nous n'avons pas installé de filtres spécifiques aux abords de sites particuliers, compte tenu d'une part de l'étendu du domaine d'étude, mais également car nos sites sont censés être isolés des principaux sites industriels émetteurs de métaux lourds.

Contrairement à la signature relativement constante de l'essence, la composition isotopique des sources industrielles est très variable. Cependant, il apparaît que les cendres provenant d'incinérateurs urbains représentent bien la signature du plomb utilisé dans l'industrie, en moyennant les compositions isotopiques des différents produits

contenant cet élément (Monna, 1996). Différents auteurs ont analysés des échantillons de même type (cendres) à proximité d'incinérateurs urbains localisés dans des régions, voire des pays différents, et les valeurs obtenues nous montrent que cette signature est assez homogène. En France, deux études menées à Sète et à Dunkerque nous fournissent des données similaires:

- Sète (Monna *et al.*, 1997) : $^{206}Pb / ^{207}Pb = 1.1427 - 1.154$

  $^{208}Pb / ^{207}Pb = 2.4266 - 2.4362$

- Dunkerque (Bertho, 1998) : $^{206}Pb / ^{207}Pb = 1.154$

  $^{208}Pb / ^{207}Pb = 2.435$

Trois autre études menées respectivement en Suisse, Allemagne et au Japon fournissent également des valeurs du même ordre:

- Genève, Suisse (Chiaradia *et al.*, 1999) : $^{206}Pb / ^{207}Pb = 1.1542 - 1.1559$

  $^{208}Pb / ^{207}Pb = 2.4233 - 2.4236$

- Hamburg, Allemagne (Hamester *et al.*, 1994): $^{206}Pb / ^{207}Pb = 1.142 - 1.160$

- Japon (Mukai *et al.*, 1993) : $^{206}Pb / ^{207}Pb = 1.149$

Ces résultats suggèrent que dans les pays industriels, qui importent actuellement la quasi totalité du Pb destiné à leurs industries, on trouve une signature isotopique voisine de la moyenne des principaux gisements mondiaux actuellement exploités (Monna, 1996).

En ce qui concerne notre étude, aucun prélèvement n'a pu être effectué à proximité de l'incinérateur urbain de Grenoble, mais cette source semble être bien définie et nous utiliserons le pôle de valeur déterminé précédemment.

D'autres sources industrielles telles que les fonderies ou la sidérurgie, semblent nous donner une signature beaucoup plus radiogénique et enrichie en $^{206}Pb/^{207}Pb$ par rapport au $^{208}Pb/^{207}Pb$. Par exemple, dans la région du Pas de Calais, des valeurs de 1.18 à 1.20 pour le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ et 2.419-2.43 pour le $^{208}Pb/^{207}Pb$ sont obtenues par Bertho (1998). Véron

et al. (1999) déterminent également des valeurs très radiogéniques pour des émissions provenant d'une usine de métallurgie de l'acier située dans le Nord de la France, avec des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ de 1.1786 à 1.2226 pour différentes tailles de particules (impacteur en cascade). Quelques sites industriels de ce type ont été répertoriés dans le massif alpin lors du chapitre 4, ces sources ne devront donc pas être négligées en fonction du site de prélèvement considéré.

6.3. Signature isotopique des régions sources définies à partir des trajectographies de masses d'air

6.3.1. signature isotopique dans le Sud-Est de la France et à Genève

Les masses d'air survolant systématiquement le territoire français avant d'arriver sur les Alpes, il convient de déterminer la signature isotopique des régions avoisinant le massif alpin. Deux séries d'aérosols prélevés de 1996 à 1998 dans deux villes françaises, Grenoble et Avignon, ont été analysées par Bollhöfer *et al.* (2000). Les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ et $^{208}Pb/^{207}Pb$ varient de 1.1045 à 1.1154 et de 2.3808 à 2.4051 respectivement à Grenoble. Au cours de ce travail, nous avons analysé un autre filtre atmosphérique collecté à Grenoble (déc. 99) afin d'estimer si la signature isotopique du plomb avait évoluée depuis 1998. Nous obtenons des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ et $^{208}Pb/^{207}Pb$ de 1.1193 et 2.3942 respectivement, dans la même gamme de valeurs que les aérosols collectés entre 1996 et 1998. Ces mêmes rapports varient de 1.1240 à 1.1340 et 2.3903 à 2.4022 pour Avignon. Les émissions provenant d'Avignon servent uniquement à titre d'indication pour la région Sud-Est, à une période équivalente à la campagne de prélèvement. Par contre il est possible que les émissions de l'agglomération Grenobloise influencent certains des sites étudiés.

Des aérosols provenant de deux sites de la région genevoise (rural et urbain), collectés tout au long de l'année 1997 par Chiaradia *et al.* (2000), présentent des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ variant de 1.1231 à 1.1396 en zone urbaine et 1.1326 à 1.1472 en zone rurale et des rapports $^{208}Pb/^{207}Pb$ de 2.3924 à 2.4108 et 2.4001 à 2.4202 respectivement. Dans cette étude, les auteurs démontrent que les aérosols sont représentatifs d'émissions régionales, et que la contribution relative de l'essence est significativement moins importante en milieu rural qu'en milieu urbain.

6.3.2.: signature isotopique en Grande-Bretagne

Selon Véron *et al.* (1999), la signature isotopique en Grande-Bretagne, où le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ pour les aérosols varie de 1.095 à 1.122, avec un rapport moyen $^{206}Pb/^{207}Pb$ de ~1.116, n'a pas changé significativement depuis les 15 dernières années. C'est ce que confirment les mesures d'aérosols collectés à Oxford en 1998 par Bollhöfer *et al.* (2000) où le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ varie de 1.118 à 1.124 et le rapport $^{208}Pb/^{207}Pb$ de 2387 à 2.395.

6.3.3.: Signature isotopique en Espagne

Certaines masses d'air survolant le territoire espagnol avant d'entrer en France, il convient de s'attacher à la signature caractéristique des émissions anthropiques de ce pays. Quelques mesures d'aérosols collectés à Barcelone, Valence et Madrid en 1995-96 par Alleman (1997) suggèrent un rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ variant de 1.094 à 1.119. Des mesures effectuées par Bollhöfer *et al.* (2000) en 1998 à Valence indiquent des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ variant de 1.1136 à 1.1281 et $^{208}Pb/^{207}Pb$ de 2.3853 à 2.4054.

6.3.4.: Signature isotopique en Afrique du Nord

Lorsque les panaches de poussières sahariennes sont dispersées par le vent au dessus de l'Europe, la composition isotopique de la masse d'air est caractéristique des poussières désertiques. Les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ et $^{208}Pb/^{207}Pb$ de lœss datant de l'Holocène et collecté au sud de la Tunisie indiquent une signature fortement radiogénique de (1.1988; 2.4936) (Grousset *et al.*, 1994). Cette signature correspond aux épisodes de "poussières rouges", que nous n'avons pas observés durant la période de collecte. La composition isotopique de ces masses d'air est également influencée par les émissions de plomb industriel et automobile en Afrique du nord. Par exemple, les émissions anthropiques au Maroc et en Tunisie possèdent des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ de ~ 1.11-1.12 et $^{208}Pb/^{207}Pb$ de ~ 2.39 (Alleman, 1997; Bollhöfer et Rosman, 2000).

6.3.5: Signature isotopique en Italie

Les trajectographies de masses d'air répertoriées pour les évènements neigeux qui nous intéressent ne démontrent pas une origine italienne. Cependant nous avons quand même défini la signature isotopique des émissions anthropiques de ce pays car sa position frontalière avec la France le place comme émetteur potentiel de métaux lourds pouvant être transporté jusque

dans le massif alpin français. Dans le travail de Van de Velde au col du Dôme (1998), l'utilisation de la signature isotopique avait permis de mettre en évidence des apports italiens très caractéristiques lors de "l'événement de Turin" (Rosman *et al.*, 2000), cette source ne doit donc pas être écartée.

Des filtres atmosphériques collectés à Rome en 1998 présentent une signature isotopique variant de 1.1146 à 1.1205 pour le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ et 2.3800 à 2.3887 pour le rapport $^{208}Pb/^{207}Pb$ (Bollhöfer *et al.*, 2000). Durant la même période des aérosols collectés à Venise montrent une signature beaucoup plus radiogénique avec des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ variant de 1.1488 à 1.1597 et $^{208}Pb/^{207}Pb$ de 2.4187 à 2.4300 (Bollhöfer *et al.*, 2000). Devant cette grande disparité, nous utiliserons plutôt les valeurs obtenues à Venise comme représentatives des émissions de l'Italie du Nord qui nous intéressent le plus. Ces valeurs sont également en accord avec les rapports isotopiques d'essences prélevées par Alleman (1997) en 1996 à Gène et Savone avec des signatures de (1.1524; 2.4300) et (1.1553; 2.4300) respectivement. Nous avons également analysé un échantillon d'essence provenant de Milan (prélevé en janvier 2000), qui nous donne une signature fortement radiogénique de (1.1561; 2.4284). On peut déjà remarquer que la signature des aérosols est identique à celle de l'essence, ce qui nous permet de dire que les émissions italiennes en plomb sont uniquement liées aux émissions automobiles, contrairement à ce que l'on observe dans les villes françaises.

6.3.6: Signature isotopique au Canada et aux Etats-Unis

Certaines masses d'air provenant du secteur "Atlantique pur" ont des trajectographies à 4 jours commençant aux Etats-Unis ou au Canada. La possibilité de détecter la signature d'aérosols américains ou canadiens dans nos échantillons existe donc. Les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ rencontrés dans ces régions varient de 1.179 à 1.188 pour le Québec (Carignan et Gariépy, 1995; Simonetti *et al.*,1999) et de 1.17 à 1.20 pour les Etats-Unis (Rosman *et al.*, 1994; Bollhöfer, 2000). Des mesures récentes sur la côte Est par Bollhöfer et Rosman (2000) indiquent la présence de rapports toujours très élevés.

6.4. Impact des sources

6.4.1. Sources longue distance

Dans le but de discriminer l'origine des polluants observés dans le massif alpin, nous avons déterminé la composition isotopique de 25 échantillons de neige provenant des différents secteurs de masse d'air déterminés précédemment.

Nous ne possédons malheureusement pas d'analyses pour les secteurs "Mer du Nord" (2 évènements) et "Atlantique -Espagne", car ces échantillons correspondent à la première campagne de prélèvement de 1997-98, que nous n'avons pas analysé en isotopes du plomb. Pour des raisons de temps et de disponibilité du spectromètre, nous n'avons pu analyser l'intégralité de nos échantillons. Nous avons décidé d'analyser une série homogène sur une même année (hiver 1998-99), afin d'éviter les perturbations liées à des changements potentiels des sources (changement de signature, suppression ou addition d'une source locale…). Les échantillons se répartissent de la manière suivante: 13 proviennent du secteur "Atlantique pur", 8 du secteur "Atlantique - GB", 3 du secteur "Afrique du Nord" et 1 échantillon provenant de l'Europe de l'Est.

La composition isotopique des échantillons est fournie en Annexe 6. les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ et $^{208}Pb/^{207}Pb$ varient respectivement de 1.1391 à 1.1513 et 2.4074 à 2.4302. Sur la figure 6.5. sont reportés les points correspondant à nos échantillons, en fonction des différents secteurs de masses d'air. Nous avons également fait figurer la signature isotopique d'aérosols collectés dans des villes européennes pouvant influencer la composition de la masse d'air. Il apparaît clairement que la signature de nos échantillons n'est pas influencée par l'origine de la masse d'air. Les trois secteurs représentés se confondent au sein du domaine défini par l'ensemble des échantillons, à l'exception de trois points. Le premier, faiblement radiogénique, correspond à un prélèvement au site de l'Alpe du grand Serre du 6/01/99. La trajectographie de masse d'air correspondant à cet échantillon particulier indique une origine des Etats-Unis, mais la signature observée semble plutôt représenter une contamination anthropique locale, probablement par un skidoo, cet échantillon n'est donc malheureusement pas exploitable.

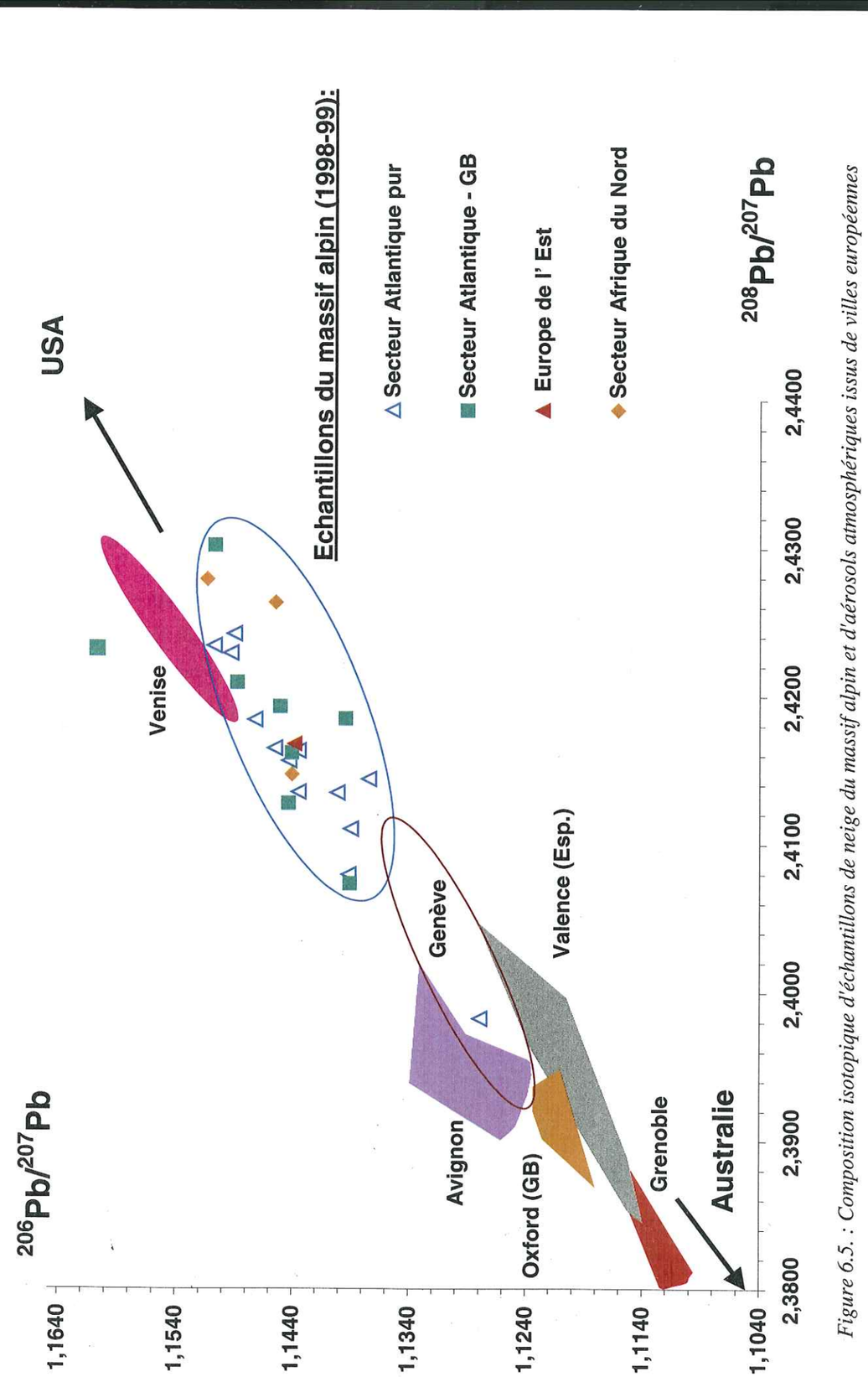


Figure 6.5. : Composition isotopique d'échantillons de neige du massif alpin et d'aérosols atmosphériques issus de villes européennes

Nous reviendrons sur cet échantillons dans le chapitre suivant où le site de l'Alpe du grand Serre est analysé en détail. Le deuxième, plus radiogénique, correspond à un prélèvement dans le massif du Pelvoux le 20/04/99. Il présente un enrichissement en $^{208}Pb/^{207}Pb$ par rapport au $^{206}Pb/^{207}Pb$, qui pourrait s'expliquer par des émissions industrielles régionales, comme nous le verrons au paragraphe suivant. Le troisième échantillon, prélevé dans le massif du Pelvoux le 12/02/99, ne figure pas sur ce graphique car il est fortement radiogénique ($^{206}Pb/^{207}Pb = 1.1891$), indiquant probablement une forte contribution crustale.

Les échantillons de chaque secteur présentent une variabilité moyenne au sein du domaine défini. La dispersion des sites de prélèvement n'explique pas forcément toute cette variabilité car pour le secteur "Atlantique pur", 6 échantillons sur 13 proviennent du site de l'Alpe du Grand Serre, où l'on observe la même variabilité.

Si l'on compare par ailleurs nos résultats aux données de la littérature pour des aérosols collectés dans les régions sources potentielles définies précédemment, on n'observe aucune influence des émissions de Grande-Bretagne, d'Espagne et même de Grenoble sur la composition isotopique de nos échantillons. Seules les émissions italiennes indiquent une signature isotopique comparable à certains de nos échantillons. Cette observation nous confirme que si le transport longue distance est présent, le signal isotopique des régions sources est noyé par les émissions régionales qui ne nous permettent pas de le distinguer.

L'impact des sources lointaines semble donc négligeable et nous nous sommes alors intéressés aux sources régionales pouvant influencer les dépôts atmosphériques dans le massif alpin. Nous considèrerons les émissions italiennes comme régionales, compte tenu de la localisation de cette source par rapport au massif alpin, et de l'influence qu'elle semble avoir sur certains de nos sites.

6.4.2. Sources régionales

Nous avons reporté sur une même figure (6.6.) les compositions isotopiques ($^{206}Pb/^{207}Pb$ en fonction de $^{208}Pb/^{207}Pb$) des différentes sources régionales de plomb anthropiques définies précédemment (essence, industriel et urbain), et de la source naturelle (érosion de la croûte terrestre) tirées de la littérature. Nos échantillons provenant du massif alpin sont également placés sur ce graphique.

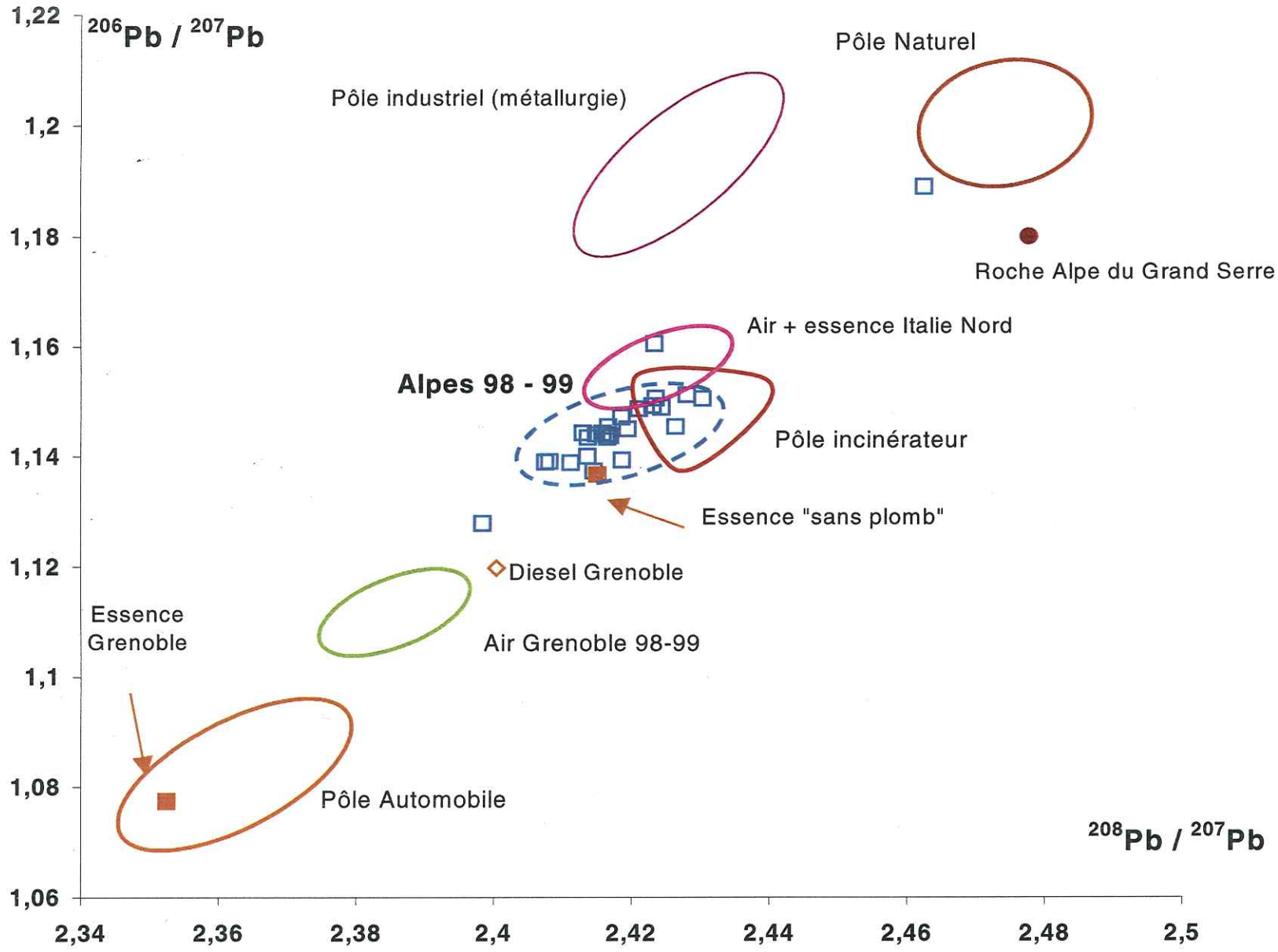


Figure 6.6.: Composition isotopique des sources potentielles régionales et des échantillons de neige du massif alpin

L'observation de ce graphique fait ressortir une contribution double, voire triple pour les retombées atmosphériques dans ces massifs: les émissions automobiles, industrielles (incinérateurs) et naturelles. Nos points s'alignent sur une droite rejoignant ces 3 pôles mais il est difficile de déterminer la contribution respective de chacun d'entre eux.

A titre de comparaison, les aérosols urbains prélevés dans Grenoble de 1998 à 1999 indiquent un mélange de deux sources: automobile et incinérateur. Sur la base d'un mélange binaire, la signature urbaine Grenobloise peut s'expliquer par un mélange à 45% d'émissions automobiles et à 55% d'émissions industrielles (type incinérateur). Cette première observation nous montre que les émissions automobiles ne sont plus majoritaires, même en zone urbaine, et laissent apparaître d'autres contributions, comme l'avaient déjà observé Monna *et al.* (1997) dans plusieurs villes de France, où la contribution du plomb automobile au plomb total variait de 20 à 80%. Ce résultat est également intéressant si on le confronte à la valeur théorique obtenue grâce aux inventaires de la DRIRE. Ces derniers nous disent qu'environ 65% du plomb atmosphérique était issu des émissions automobiles en 1998 (CITEPA, 2000). Or, d'après nos résultats, on s'aperçoit que ce pourcentage est nettement moins élevé en réalité (~45%). L'estimation des émissions automobiles est relativement fiable puisqu'elle se base sur des données connues avec précision telles que la quantité de plomb dans l'essence ou encore l'importance du parc automobile fonctionnant à l'essence dite « plombée ». On peut par contre se demander s'il n'existe pas une sous-estimation des émissions industrielles, ce qui apparaît très probable compte tenu des difficultés liées à la mesure directe de ces dernières.

Le décalage du domaine défini par nos échantillons vers une signature plus radiogénique que la signature urbaine peut alors s'expliquer de deux manières. Soit la source naturelle, fortement radiogénique, contribue plus largement au dépôt sur nos sites qu'en zone urbaine, soit la contribution relative des émissions automobiles et industrielles n'est pas la même en zone urbaine et en zone rurale.

Si l'on considère que les émissions automobiles et industrielles contribuent plus ou moins dans les mêmes proportions à la signature isotopique de nos échantillons, comme c'était le cas pour l'aérosol urbain, ce décalage vers une signature plus radiogénique peut s'expliquer par une contribution naturelle de 30% environ. Nous avons vu précédemment que pour tous nos échantillons confondus, le plomb naturel contribuait en moyenne pour 1 % du dépôt total, et au maximum pour 5%, cette hypothèse n'est donc pas valable. En considérant alors

uniquement les source "automobile" et "incinérateur", la signature de nos échantillons peut s'expliquer par une contribution respective de ces deux sources de 20% et 80%.

Cette diminution de la contribution du plomb automobile avait déjà été observée par Deboudt *et al.* (1999) dans une étude menée en 1997 au bord d'une autoroute, et qui montrait que cette contribution devenait négligeable à 400m de la voie routière, laissant apparaître la signature isotopique des sources industrielles. De même, Chiaradia *et al.* (2000) ont mis en évidence dans des échantillons urbains et ruraux prélevés en 1997 dans la région genevoise, la double contribution de la source automobile et incinérateur. L'étude montrait également une signature plus radiogénique pour les aérosols des sites ruraux que pour les sites urbains, démontrant une contribution moins importante des émissions automobiles.

Il semble donc que pour l'ensemble de nos échantillons la signature isotopique peut s'expliquer comme un mélange d'émissions régionales automobiles et industrielles, avec une contribution relative des émissions automobiles significativement moins importantes qu'en milieu urbain.

Cependant, quelques échantillons indiquent une contribution particulière de sources. Il s'agit des 3 échantillons identifiés précédemment: Alpe du Grand Serre (6/01/99), Pelvoux (20/04/99) et Pelvoux (12/02/99). Nous suspections une contamination par un skidoo pour le premier car le graphique présentant les sources régionales indique une composition nettement moins radiogénique pour cet échantillon. Sur la base d'un mélange binaire, la signature isotopique de cet échantillon peut s'expliquer par 30% d'émissions automobiles et 70% d'émissions industrielles.

Le second, avec un enrichissement en $^{206}Pb/^{207}Pb$ par rapport au $^{208}Pb/^{207}Pb$ semblait être influencé par des émissions industrielles de type métallurgie-sidérurgie. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer l'origine de cette contamination, le site de prélèvement étant situé loin de tout établissement de ce type . Le domaine défini par la composition isotopique des émissions italiennes nous laisse cependant penser que ces dernières peuvent influencer les dépôts dans le massif alpin.La signature isotopique de l'échantillon du Pelvoux est très similaire à celle de l'échantillon d'essence prélevé à Milan, mais nous ne pouvons affirmer avec certitude que le plomb analysé est d'origine italienne. De même pour l'intégralité des échantillons de neige, la signature isotopique alpine s'écarte de la signature italienne, avec des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ plus faible par rapport au $^{208}Pb/^{207}Pb$, ce qui nous laisse supposer que les émissions italiennes ne sont à prendre en considération qu'en certains sites les plus près de la

frontière, comme c'est le cas pour le massif de Haute-Maurienne, où nous obtenons un rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ de 1.1507. Nous verrons également dans le chapitre suivant que ces émissions sont à prendre en considération dans la vallée de Chamonix.

Le troisième échantillon indique clairement une forte contribution crustale, la signature se superposant presque avec le pôle naturel. Les facteurs d'enrichissement pour deux de ces échantillons confirment effectivement ces tendances, avec un facteur d'enrichissement en plomb relativement très fort pour le site de l'Alpe du Grand Serre (Ef (Pb) = 1100 avec Ef moyen = 240 sur ce site), et très faible pour le site du Pelvoux du 12/2/99 (Ef (Pb) = 25).

La signature isotopique de l'échantillon d'essence "sans plomb" est très intéressante car elle s'inscrit dans le domaine défini par nos échantillons alpins, ce qui pourrait nous laisser supposer une grande influence de ce type d'émissions sur la composition isotopique des échantillons de neige. Cependant, on voit bien que les aérosols prélevés à Grenoble ne sont pas caractéristiques de ce type d'émissions, puisqu'ils présentent une signature beaucoup moins radiogénique. On ne peut pas non plus supposer que la signature urbaine est caractéristique d'un mélange essence plombée et "sans plomb", car on ne peut alors plus expliquer le décalage observé entre les échantillons urbains et ruraux. Si les polluants sont issus du même type d'émissions (combustion automobile), ils subiront le même transport, et se retrouveront déposés dans les mêmes proportions en ville et dans les sites alpins, ce qui n'est pas le cas. L'explication la plus plausible semble être que la quantité de plomb contenue dans ces deux types d'essence est très différente, l'essence "sans plomb" , avec environ 0.02g Pb / L (contenu du pétrole brut) influençant nettement moins le dépôt total en plomb que l'essence plombée qui contient 0.12 g Pb / L d'essence.

6.4.3. Variabilité géographique

Nous avons vu que nous n'obtenions pas une signature similaire pour une même origine de masse d'air, ce qui indiquait que la région source n'était pas une source longue distance. Cependant, la masse d'air peut se charger beaucoup plus localement, et il devient intéressant de voir si elle possède une signature isotopique homogène que l'on peut retrouver dans nos échantillons. Pour cela, nous avons déterminé la composition isotopique de 6 échantillons de neige, prélevés lors d'un même épisode neigeux (4/3/99) dans différents massifs: Alpe du Grand Serre, Vercors, Chartreuse, Belledonne, Oisans et Champsaur.

L'événement neigeux du 4/3/99 correspond au secteur "Atlantique pur", et s'est accompagné de précipitations supérieures à 0.1mm/heure, tout au long du parcours (4 jours). Si l'on obtient une signature identique pour les différents massifs, cette dernière sera représentative de la composition chimique de la masse d'air, par contre, si l'on obtient des signatures complètement différentes, il se peut que ces échantillons représentent un apport local assez marqué pour certains.

Sur la figure 6.7. ci-dessous, la composition isotopique des échantillons du (4/3/99) est représentée parallèlement à la totalité des échantillons alpins analysés, afin de comparer la gamme de valeurs obtenues pour une même masse d'air par rapport à l'ensemble des masses d'air et massifs considérés. La signature obtenue pour ces 6 échantillons n'est pas vraiment homogène, mais les valeurs apparaissent nettement moins dispersées que pour l'ensemble des échantillons d'origine variées. Les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ varient entre 1.1392 et 1.1472 et les rapports $^{208}Pb/^{207}Pb$ entre 2.4080 et 2.4184. La signature isotopique de nos échantillons ne semble pas être totalement caractéristique de la composition chimique de la masse d'air, mais plutôt de celle d'un mélange avec les aérosols présents au dessus du site de prélèvement, et entraînés par le lessivage "sous le nuage". On peut toutefois écarter l'hypothèse d'une "contamination locale" par les émissions automobiles ou des industries, les signatures n'étant pas assez différenciées.

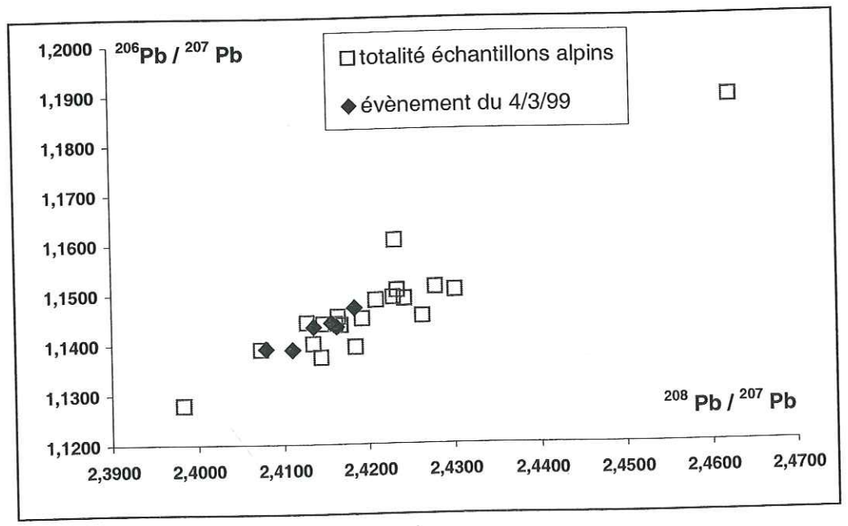


Figure 6.7: Signature isotopique de différents massifs pour un même événement neigeux (même origine de masse d'air)

L'ensemble de ces observations fait ressortir une situation complètement différente de ce qui peut se passer sur les sites côtiers où les apports longue distance sont aisément distingués (par exemple Bertho, 1998; Véron et al., 1999). Cette situation semble caractéristique du massif alpin, car d'une part, il est situé à l'intérieur du continent, laissant le temps à la masse d'air de se décharger avant d'atteindre les sites considérés. D'autre part, le relief influence fortement la dispersion des polluants et la localisation du dépôt.

Au vu de ces résultats, il nous a paru intéressant de considérer en détail un site particulier, afin de s'affranchir du paramètre "influence locale", qui peut être significatif en fonction du site considéré, et pourrait expliquer la dispersion de nos valeurs. Nous avons alors choisi de suivre la signature isotopique des échantillons de neige prélevés sur le site de l'Alpe du Grand Serre, afin de déterminer s'il existait une signature caractéristique du site, que l'on pourrait identifier à des émissions régionales. Nous avons voulu pousser plus loin cette investigation en analysant également la signature isotopique sur des filtres atmosphériques collectés sur le même site et à même intervalle de temps que les échantillons de neige. Cette étude nous permettra d'expliquer en partie l'origine des polluants retrouvés dans la neige, et le mode de lessivage majoritaire sur nos sites. C'est cet aspect qui va être traité dans le chapitre suivant.

Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'influence des émissions régionales sur la répartition des polluants dans les vallées, avec une étude menées dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne, sur deux hivers consécutifs. La particularité de cette étude est d'avoir collecté des échantillons à différentes altitudes, pour un même évènement neigeux, ce qui devrait nous permettre d'estimer l'influence de l'altitude mais également de l'éloignement du site par rapport aux sources sur le dépôt métallique observé.

CHAPITRE 7:

ETUDE DE CAS

RELATION AIR/NEIGE SUR LE SITE DE L'ALPE DU GD SERRE ET DISITRIBUTION DES POLLUANTS EN FONCTION DE L'ALTITUDE DANS LES VALLEES DE CHAMONIX ET DE LA MAURIENNE

7 - Etude de cas: relation air / neige sur le site de l'Alpe du Grand Serre et distribution des polluants en fonction de l'altitude dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne. 153

7.1. Relation air / neige sur le site de l'Alpe du Grand Serre.....153

7.2. Distribution des polluants en fonction de l'altitude dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne. 161

7.2.1. Caractéristiques des échantillons.....162

7.2.1.1. Vallée de Chamonix (vallée de l'Arve, Haute Savoie) 162

7.2.1.2.: Vallée de la Maurienne (vallée de l'Arc, Savoie).....165

7.2.2. Distribution des métaux en fonction de l'altitude 166

7.2.3. Discrimination des sources et contribution des émissions de vallée par l'approche isotopique 169

7.2.4. Identification et contribution de la source automobile.....175

7.2.5. Modélisation du transport des polluants 178

7 - Etude de cas: relation air / neige sur le site de l'Alpe du Grand Serre et distribution des polluants en fonction de l'altitude dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne.

7.1. Relation air / neige sur le site de l'Alpe du Grand Serre

Sept filtres atmosphériques et 8 échantillons de neige ont été prélevés en parallèle durant l'hiver 98-99 sur le site de l'Alpe du Grand Serre, en Isère (38). Le pas de prélèvement prévu pour les filtres était de 1 à 2 semaines initialement, mais les conditions météorologiques et des conditions de sécurité inadéquates sur le terrain n'ont pas permis cette régularité. Finalement, les filtres ont été prélevés en même temps que chaque prélèvement de neige, ce qui fait varier le pas de prélèvement de 9 à 20 jours, mais nous permet d'établir un parallèle entre les dépôts atmosphériques humides (neige), et les aérosols pompés pendant une même période. Des trajectographies de masses d'air ont été établies pour les 8 évènements neigeux correspondant aux échantillons prélevés, et l'ensemble de ces échantillons a été analysé en isotopes du plomb.

Parallèlement à ces échantillons, des filtres atmosphériques et des échantillons de neige ont été prélevés à Grenoble, afin de déterminer si notre site d'altitude « propre » possédait les même sources de contamination que le site urbain le plus proche.

La composition isotopique de nos échantillons est reportée dans les tableaux 7.1. et 7.2. ci-après, et présentée sur la figure 7.1. sur un graphique $^{206}Pb/^{207}Pb$ versus $^{208}Pb/^{207}Pb$. Ce graphique présente simultanément les résultats obtenus pour les filtres et échantillons de neige de l'Alpe du Grand Serre et de Grenoble. Les résultats sont placés sur le même graphique proposé au chapitre précédent pour identifier les différentes sources régionales dans le massif alpin.

Figure 7.1.: Composition isotopique des échantillons de l'Alpe du Grand Serre et des différentes sources régionales

Secteur Masse d'air	Site	Date de collecte	Concentration (pg/g) Pb	Ba	206/207	208/207	Ef (Pb)
4	Alpe du Gd Serre	20/11/98	1135	619	1.1493 ± 0.0006	2.4229 ± 0.0012	62
4	Alpe du Gd Serre	03/12/98	385	461	1.1455 ± 0.0006	2.4165 ± 0.0012	28
4	Alpe du Gd Serre	06/01/99	440	114	1.1279 ± 0.0006	2.3983 ± 0.0012	131
4	Alpe du Gd Serre	21/01/99	1300	175	1.1507 ± 0.0006	2.4234 ± 0.0012	253
4	Alpe du Gd Serre	01/03/99	534	218	1.1401 ± 0.0006	2.4135 ± 0.0012	83
4	Alpe du Gd Serre	11/03/99	18.6	50	1.1392 ± 0.0022	2.4080 ± 0.0017	13
3	Alpe du Gd Serre	15/02/99	508	85	1.1391 ± 0.0002	2.4074 ± 0.0008	203
3	Alpe du Gd Serre	01/04/99	59.5	233,5	1.1443 ± 0.0012	2.4128 ± 0.0023	9
4	Grenoble	20/11/98	1210	-	1.1374 ± 0.0006	2.4144 ± 0.0012	
3	Grenoble	15/04/99	300	171	1.1394 ± 0.0006	2.4185 ± 0.0012	60

Tableau 7.1.: Composition isotopique et concentration en Plomb et Barium des échantillons de neige collectés sur le site de l'Alpe du Grand Serre et à Grenoble.

Période de prélèvement	Concentration ($ng.m^{-3}$) Pb	Ba	206/207	208/207	Ef (Pb)
Alpe du grand Serre					
03/12/98 - 16/12/98	0.57 ± 0.05	0.09 ± 0.01	1.1367 ± 0.0006	2.4103 ± 0.0012	216
16/12/98 - 06/01/99	0.46 ± 0.04	0.10 ± 0.01	1.1326 ± 0.0006	2.4059 ± 0.0012	155
06/01/99 - 21/01/99	0.42 ± 0.04	0.35 ± 0.05	1.1361 ± 0.0006	2.4076 ± 0.0012	41
21/01/99 - 30/01/99	0.64 ± 0.05	0.21 ± 0.03	1.1321 ± 0.0006	2.4029 ± 0.0012	106
15/02/99 - 24/02/99	0.54 ± 0.04	0.12 ± 0.02	1.1398 ± 0.006	2.4120 ± 0.0022	150
01/03/99 - 11/03/99	1.31 ± 0.12	0.78 ± 0.12	1.1398 ± 0.0002	2.4127 ± 0.0003	57
11/03/99 - 01/04/99	5.96 ± 0.40	0.75 ± 0.11	1.1427 ± 0.0033	2.4160 ± 0.0067	271
Grenoble					
9/12/97 - 5/02/98	35	-	1.1045 ±0.0006	2.3863 ± 0.0012	-
05/02/98 - 07/04/98	23	-	1.1097 ±0.0006	2.3818 ± 0.0012	-
07/04/98 - 06/06/98	27	-	1.1155 ± 0.0006	2.3884 ± 0.0012	-
06/06/98 - 11/08/98	29.5	-	1.1136 ± 0.0006	2.3858 ± 0.0012	-
11/08/98 - 13/09/98	11.5	-	1.1134 ± 0.0006	2.3853 ± 0.0012	-
13/09/98 - 24/12/98	12.6	-	1.1121 ± 0.0006	2.3808 ± 0.0012	-
Décembre 99	55	-	1.1193 ± 0.0006	2.3942 ± 0.0012	-

Tableau 7.2.: Composition isotopique et concentration en plomb et barium des aérosols collectés sur le site de l'Alpe du Grand Serre et à Grenoble. Les échantillons de Grenoble sont de Bollhöfer (2000), à l'exception du filtre collecté en décembre 1999 (ce travail).

On remarque ainsi que les filtres prélevés sur le site de l'Alpe du Grand Serre et ceux de Grenoble possèdent une signature relativement différente, ce qui nous prouve que ces deux sites ne sont pas influencés par les mêmes émissions de polluants, ou du moins, pas dans les mêmes proportions, comme nous l'avions déjà observé au chapitre précédent pour les échantillons de neige. Les filtres de l'Alpe du Grand Serre, tout comme les échantillons de neige, semblent donc moins influencés par les émissions automobiles qu'en zone urbaine. Les compositions isotopiques de ces filtres ainsi que la concentration en plomb sont reportées dans le tableau 7.2. On remarque que les concentrations en plomb sur le site de l'Alpe du Grand Serre sont généralement inférieur à 1ng / m^3 d'air, à l'exception d'un échantillon prélevé en mars 99 (6 ng / m^3). Ces valeurs sont en moyenne 20 fois inférieures à celles trouvées sur le site urbain de Grenoble.

Si l'on considère maintenant uniquement les échantillons de l'Alpe du Grand Serre, on observe un léger décalage entre les deux domaines "air" et "neige", les échantillons de neige présentant une signature plus radiogénique en général. Cette différence est mise en évidence sur la figure 7.2. ci-contre. Avant d'établir un parallèle entre la signature isotopique dans la neige et dans l'air sur ce site, il convient tout d'abord de rappeler que ces échantillons ne peuvent pas être comparés directement étant donné qu'ils n'intègrent pas la même période de temps. En effet, les échantillons de neige ont été prélevés rapidement après un épisode neigeux, ils sont donc représentatifs de la composition chimique d'une masse d'air, qui a pu éventuellement se charger en cours de route. Les filtres intègrent 2 à 3 semaines de pompage et sont caractéristiques de l'air présent sur ce site pendant cette période. Cependant, il est intéressant de comparer ces deux séries d'échantillons afin de vérifier si la neige, qui intercepte des polluants dans toute la colonne atmosphérique lors de l'épisode neigeux, est plus caractéristique de la composition chimique de la masse d'air, ou de la composition chimique de l'air au-dessus du site de prélèvement le jour de l'épisode neigeux.

On peut déjà écarter l'hypothèse d'une source locale de contamination pour les échantillons de neige, comme pour les filtres atmosphériques, le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ s'inscrivant dans une plage assez large, entre 1,13 et 1,15, une source locale fixe nous donnerait des valeurs avec une variabilité beaucoup plus réduite.

L'étude des trajectographies de masse d'air ne justifie pas non plus ce décalage. Seul l'échantillon de neige collecté le 6/01/99 correspond à une masse d'air provenant des Etats-Unis, on devrait alors obtenir une signature bien plus radiogénique dans la neige que dans l'air, et nous observons l'inverse.

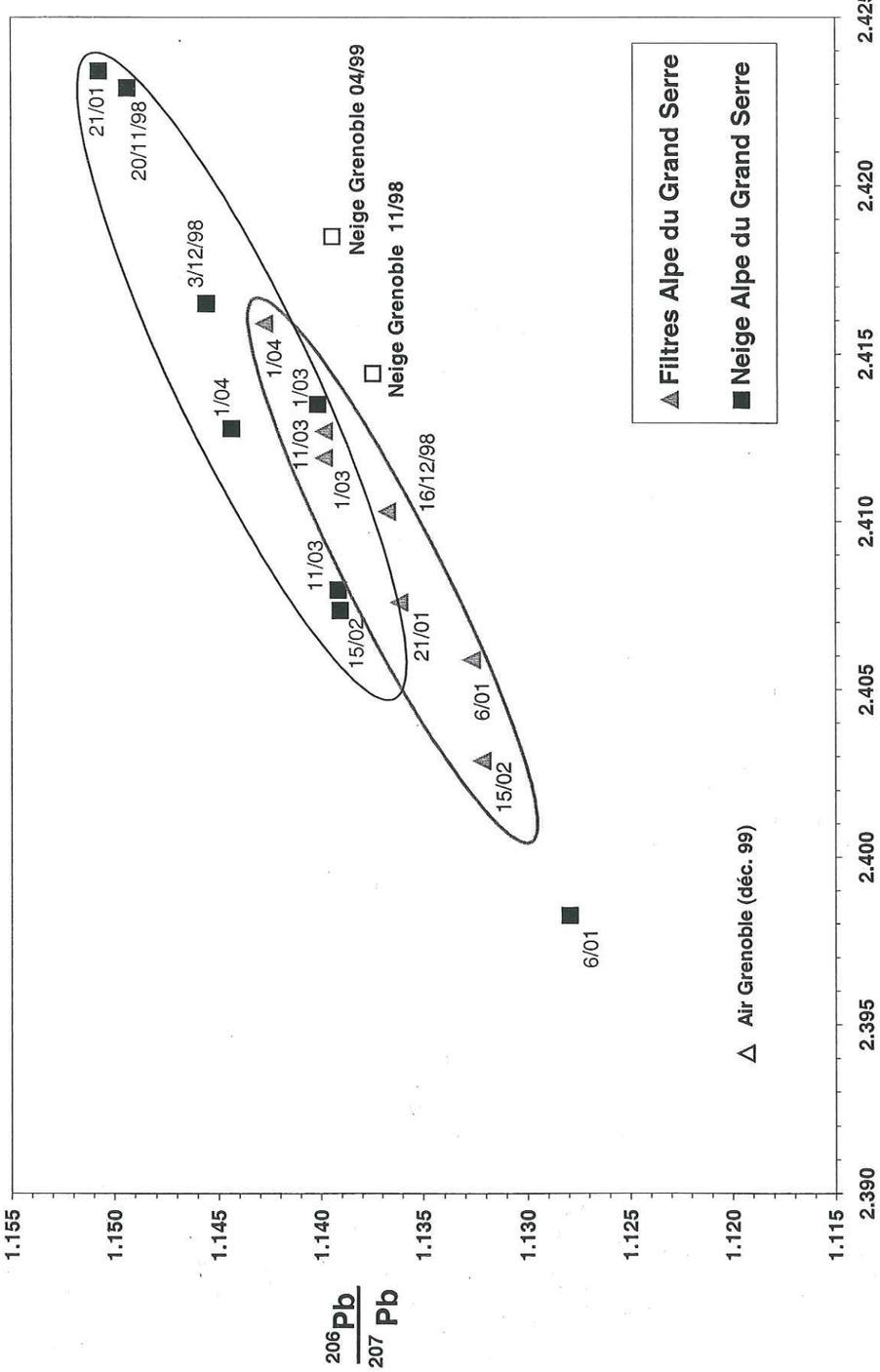


Figure 7.2: composition isotopique des échantillons de neige et des filtres atmosphériques prélevés sur le site de l'Alpe du Grand Serre.

De même, l'échantillon prélevé le 15/02/99 correspond à une masse d'air qui a survolé la Grande Bretagne un jour avant, à basse altitude (environ 1000hPa). On pourrait donc s'attendre à obtenir une signature caractéristique de la Grande Bretagne dans l'échantillon de neige, et une signature plus radiogénique pour le filtre atmosphérique, caractéristique de l'atmosphère régionale. Ce n'est pas ce que nous observons, la neige présentant une signature légèrement plus radiogénique ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.1391) que l'air ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.1321), toutes deux étant très différentes des émissions anglo-saxonnes ($^{206}Pb/^{207}Pb$~ 1.116).

Deux échantillons de neige prélevés à Grenoble en novembre 98 et avril 99 figurent également sur ce graphique. Il est intéressant de noter que ces échantillons possèdent une composition isotopique beaucoup plus proche de la signature obtenue sur le site de l'Alpe du Grand Serre (que ce soit dans la neige ou les filtres) que la signature urbaine caractérisée par les filtres Grenoblois. Les concentrations en plomb obtenues pour ces deux échantillons sont également comparables à celles rencontrées dans les échantillons de neige de l'Alpe du Grand Serre, contrairement à ce que nous avions pu observer pour les filtres. Cette observation nous conduit à formuler deux hypothèses:

- La neige possède bien une signature caractéristique de la masse d'air, et elle intercepte peu ou pas les polluants présents dans la colonne d'air lors de sa chute. On peut effectivement penser que le processus de lessivage de l'atmosphère par la neige est différent de celui observé pour la pluie, et que contrairement à ce dernier, il est beaucoup moins efficace. Ceci a été observé par Borys *et al.* (1988) pour le lessivage "dans le nuage". Le lessivage par la neige n'est efficace que sous certaines conditions de température et d'humidité, lorsque les aérosols sont incorporés au flocon de neige par un processus de givrage. Cette différence d'efficacité de lessivage entre la pluie et la neige peut également se justifier pour le lessivage "sous le nuage". Pour des raisons mécaniques et physiques, les polluants interceptés ne se « collent » pas aux flocons de neige de la même manière que la pluie, ou encore, la densité des gouttes de pluie peut être bien plus importante que celle des flocons, conduisant ainsi à un lessivage beaucoup plus efficace, plus rapidement.

- La seconde hypothèse consiste à dire que la signature isotopique des échantillons de neige prélevés à Grenoble est influencée par les aérosols issus de l'incinérateur urbain se trouvant à quelques centaines de mètres du lieu de prélèvement. En effet, ce type d'installation rejette les polluants sous forme de cendres qui ont pu être plus

facilement interceptées par la neige que sur le filtre atmosphérique. Les deux échantillons de neige Grenoblois présentent un léger enrichissement en $^{208}Pb/^{207}Pb$ par rapport au $^{206}Pb/^{207}Pb$, qui pourrait s'expliquer au vu de la signature industrielle des incinérateurs urbains. Cette "contamination" préférentielle de la neige par rapport à l'air justifierait cette différence entre l'air et la neige sur le site grenoblois.

Cette seconde hypothèse paraît la plus probable car dans le cas contraire, nous devrions obtenir une décalage beaucoup plus important sur le site de l'Alpe du Grand Serre.

Si l'on étudie cependant un par un les échantillons de neige et les filtres correspondant, ce décalage n'est pas systématique, et l'on observe une évolution au cours du temps des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans l'air et la neige, qui sont présentés sur la figure 7.3. ci-dessous.

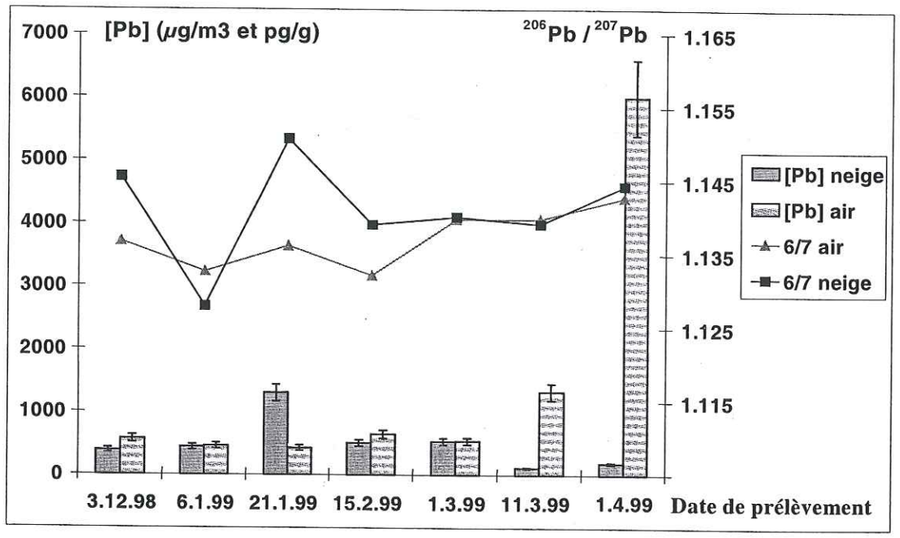


Figure 7.3. : Evolution de $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans l'air et dans la neige au cours du temps

Les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans l'air et la neige sont très décalées au début de l'hiver, comme par exemple pour la chute du 21/01//99, avec un rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ de 1.1361 dans l'air et 1.1507 dans la neige. La masse d'air à l'origine de cette précipitation appartient au secteur "Atlantique pur", est restée à une altitude assez haute (environ 850hPa) et a été peu lessivée au cours du transport. On peut supposer, d'après ce parcours, qu'elle provient des Etats-Unis, et qu'elle a gardé la signature caractéristique des émissions de ce pays, ce qui expliquerait cette signature fortement radiogénique dans la neige. Cette hypothèse se confirme lorsque l'on regarde les facteurs d'enrichissement pour ces deux échantillons. Ces derniers

sont calculés relativement au barium qui peut être analysé en même temps que les isotopes du plomb, et nous avons vérifié par ailleurs, qu'il existait un bon accord entre les EF par rapport à l'aluminium et au barium. Seul le plomb, ses isotopes et le barium ont été analysés sur les filtres, c'est pourquoi nous utilisons les EF relatifs au Ba pour effectuer la comparaison "air / neige". Le facteur d'enrichissement dans l'air est relativement faible (40), alors que celui dans la neige est très élevé (250), ce qui nous permet d'écarter la contribution crustale. Il semble donc que dans ce cas précis, le lessivage "dans le nuage" soit efficace, et que le décalage "air/neige" s'explique par une différence de sources, régionales pour l'air, et longue distance (probablement Etats-Unis) pour la neige.

Les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans l'air et la neige deviennent ensuite pratiquement identiques à partir de mars (chutes du 01/03, 11/03 et 01/04/99), mettant en évidence une fois de plus l'impact de la météorologie locale sur l'origine des polluants métalliques déposés dans le manteau neigeux. En effet, au cours de la période mars–avril, les fronts froids d'origine polaires sont assez fréquents et conduisent à un brassage beaucoup plus important de la masse d'air, alors que l'on était plutôt en présence d'une atmosphère stratifiée jusqu'à présent. Le lessivage de la masse d'air conduit alors à l'élimination de polluants caractéristiques du signal régional, qu'il s'agisse du lessivage « sous le nuage » ou « dans le nuage ». Cette observation est confirmée par l'évolution de la concentration atmosphérique en plomb au dessus du site de prélèvement, qui augmente aux mois de mars avril, mettant en évidence un apport de polluants plus important. On note en parallèle que le signal $^{206}Pb/^{207}Pb$ dans l'air n'évolue pas significativement, démontrant bien que la source ne change pas au cours du temps, mais qu'elle s'intensifie seulement du fait d'un meilleur brassage de la masse d'air.

Ces observations nous permettent de conclure qu'il n'existe pas de situation type sur ce site, et probablement sur l'ensemble du massif alpin. L'origine du dépôt métallique observé dans ces massifs peut être issu d'un transport longue distance ou bien simplement régional. Il dépend beaucoup du type de nuage conduisant à la précipitation. Si les conditions de température permettent un processus de givrage, le lessivage "dans le nuage "sera efficace et permettra peut-être de distinguer le transport longue distance, à condition que la masse d'air n'ait pas subi de lessivages tout au long du transport, ce qui est souvent *le cas. L'origine du polluant déposé dépendra également fortement du type de perturbation conduisant à la précipitation, autorisant un brassage plus ou moins efficace de la masse d'air.*

7.2. Distribution des polluants en fonction de l'altitude dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne.

La vallée de Chamonix est caractérisée par un intense trafic automobile de par sa position frontalière avec l'Italie, que l'on peut rejoindre par le tunnel du Mont Blanc. On observe une situation similaire dans la vallée de la Maurienne, où la liaison avec l'Italie s'effectue par le tunnel de Fréjus. Cette vallée est également fortement industrialisée, comme nous avons pu le constater au chapitre 4 décrivant les sources régionales. De ce fait, cette situation particulière nous a fait choisir ces deux sites dans l'optique d'estimer l'influence des émissions automobiles mais également industrielles sur les niveaux de métaux lourds dans la neige.

Pour cette étude, nous avons utilisé une approche différente de celle mise en œuvre pour les autres sites de prélèvements décrits précédemment. Nous ne nous sommes pas intéressés à l'intégralité du dépôt dans ces vallées à une altitude précise, mais à la distribution spatiale des polluants en fonction de l'altitude, dans l'optique de mettre en évidence une éventuelle influence des émissions de vallées. Pour ce faire, nous avons procédé à de nombreuses analyses sur ces échantillons, avec tout d'abord la détermination des concentrations totales de nombreux métaux, qui n'ont pas été analysés pour l'ensemble de nos échantillons au cours de cette campagne. L'intégralité des échantillons a été analysée à Grenoble par spectromètre d'absorption atomique (Zn, Pb, Cu, Cd, Al) et les échantillons de l'hiver 97-98 ont également été analysés à Venise par ICP-MS (Li, B, Ti, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Ba, Pt, Au, Pb, Bi, U). Nous n'avons pas répété ces analyses pour le deuxième hiver car l'information tirée de ces résultats n'était pas suffisamment concluante. L'approche par la concentration totale de métal ne permettant pas de discriminer les différentes sources, nous avons alors complété ces analyses par la détermination de la

composition isotopique en plomb. Ces analyses n'ont été réalisées que sur les échantillons de l'hiver 98-99, pour les même raisons de disponibilité du spectromètre de masse données dans le chapitre précédent. Nous possédions une série plus complète d'échantillons pour l'hiver 98-99 et c'est pourquoi elle a été choisie. Finalement, nous avons également déterminé la composition en organo-plomb de l'intégralité de ces échantillons, dans l'optique d'étudier l'impact des émissions automobiles sur le dépôt total de Pb.

7.2.1. Caractéristiques des échantillons

7.2.1.1. Vallée de Chamonix (vallée de l'Arve, Haute Savoie)

Les échantillons ont été prélevés le long de la "vallée blanche" reliant l'Aiguille du Midi (3842m) à Chamonix (897m), à différentes altitudes. Les échantillons n'ont pas été prélevés exactement au même endroit les deux années, le pas de prélèvement ayant été "resserré" pour le deuxième prélèvement. La localisation précise des sites est fournie sur la figure 7.3. et ces derniers sont décrits ci-dessous, avec entre parenthèse, l'année de prélèvement:

-3500m *(98 et 99)* : Col du Midi, sous le refuge des Cosmiques

- 3242m *(99)* : sur le glacier du Géant

-3080m *(98)* et 2990m *(99)* : sur le glacier du Géant

- 2710m *(98 et 99)* : sur le glacier du Géant, à "la Bédière"

-2433m *(99)* : haut du glacier du Tacul - "la salle à manger"

-2310m *(98)*: station du Plan de l'Aiguille (versant Chamonix), en retrait de la gare du télécabine de l'Aiguille du Midi

- 2250m *(98)* et 2175m *(99)* : Sur la plaine du Glacier du Tacul

- 1990m *(98)* et 1915m *(99)* : Sur la mer de Glace, au niveau des Echelles

- 1625m *(98)* et 1650m (99) : sur la mer de Glace, sous la gare du Mont envers

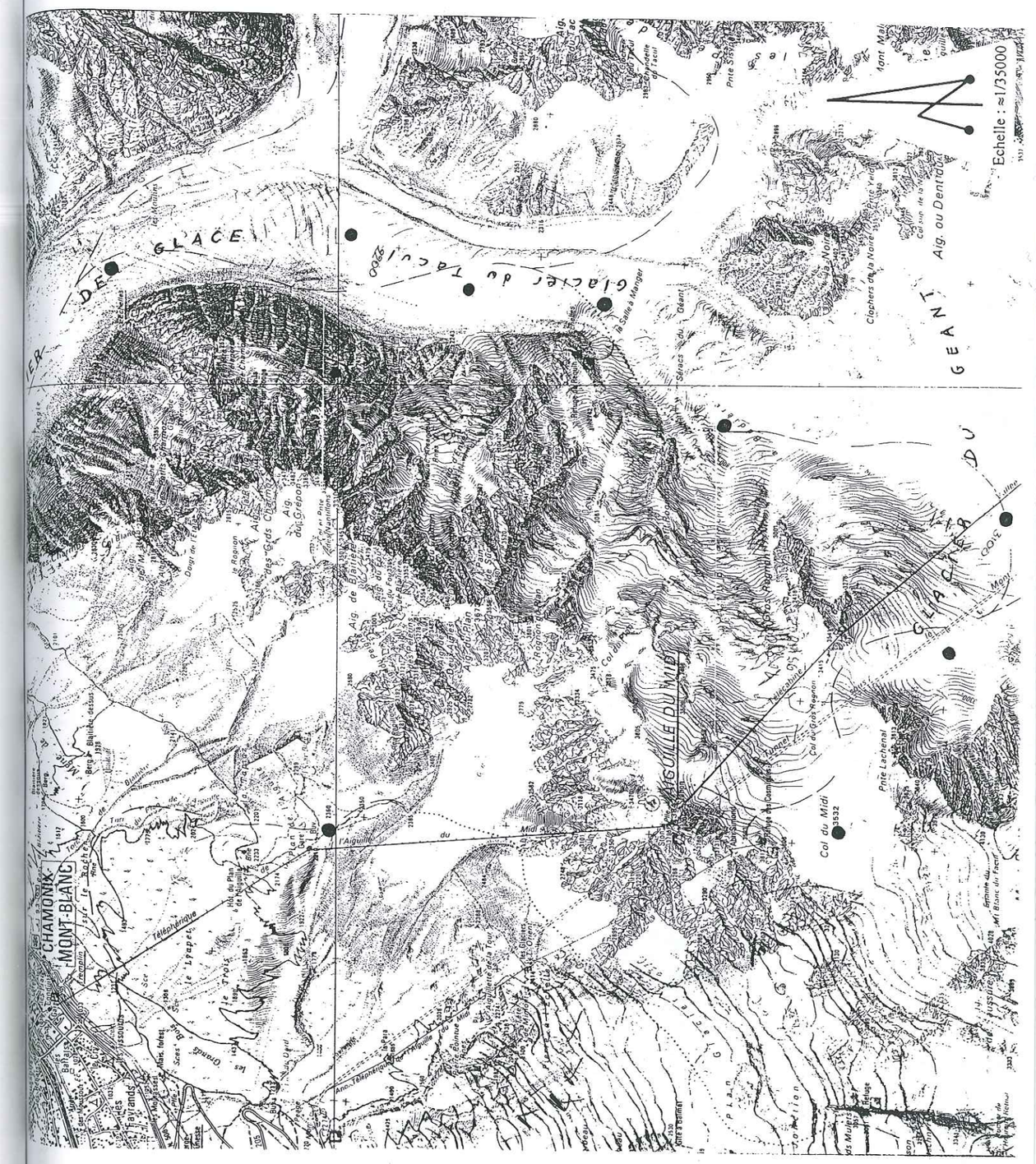


Figure 7.4.: Localisation des sites de prélèvement dans la vallée de Chamonix

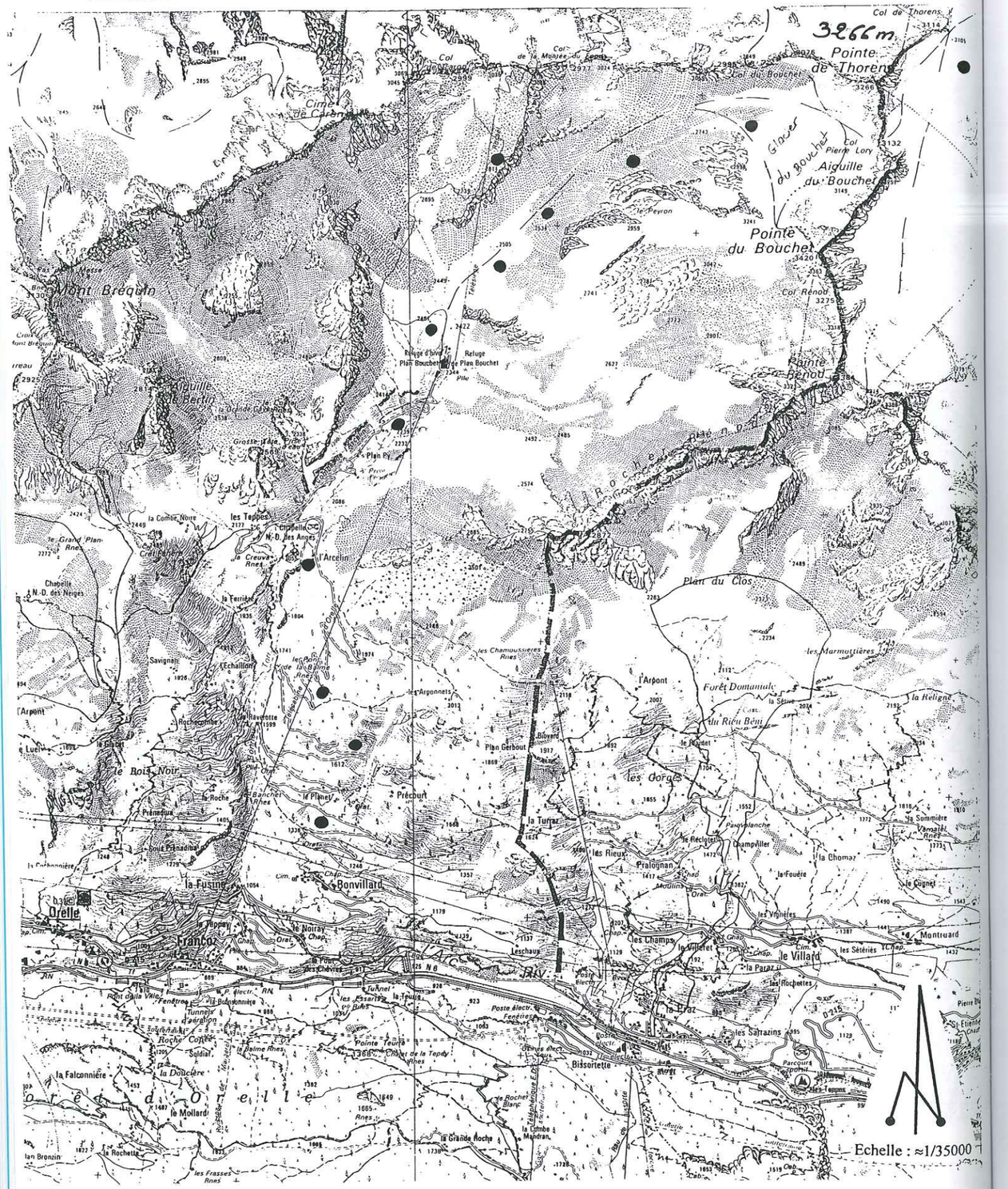


Figure 7.5.: Localisation des sites de prélèvement dans la vallée de la Maurienne

-1230m *(99)* et 1410m *(99)*: sur le chemin reliant le bas de la mer de glace à Chamonix

- 1150m : sous le parking de la station des Houches *(98)*

- 897m : Chamonix, derrière le chalet du clos de l'Ours (CNRS) *(99)*

La première série d'échantillons (8) de l'hiver 97-98 a été collectée le 13 mars 1998, après deux épisodes neigeux du 8 et 11 mars 98. La perturbation provenait du secteur "Atlantique pur" et était restée durant les 4 jours à une pression constante de 950 hPa. La deuxième série d'échantillons (11) de l'hiver 98-99 a été prélevée le 24 mars 1999. La perturbation à l'origine de ces précipitations a eu lieu les 21 et 22 mars, et la masse d'air provenait du secteur "Atlantique - GB". Lors du survol de la Grande Bretagne, la pression était de 950 hPa environ.

7.2.1.2.: Vallée de la Maurienne (vallée de l'Arc, Savoie)

Les échantillons ont été collectés sur le versant opposé à la station de Val Thorens (versant sud) surplombant la vallée de la Maurienne et le village d'Orelle. Comme pour la vallée de Chamonix les échantillons n'ont pas toujours été prélevés précisément au même endroit pour les deux années, compte tenu des conditions d'enneigement. Nous n'avons pas pu prélever de neige fraîche jusqu'en fond de vallée, par manque d'enneigement les deux années. La localisation précise des sites est donnée sur la figure 7.4. ci-contre et les sites sont décrits ci-dessous:

-3150m *(98 et 99)* : sur le Glacier de Chavière, à proximité du col de Thorens

-2800m *(98)* : Sur les crêtes de Rosaël

-2850m *(99)*: haut du vallon sous le glacier du Bouchet, hors domaine skiable

-2550m *(98)* et 2645m *(99)* : milieu du vallon sous le glacier du Bouchet

-2480m *(99)*: bas du vallon sous le glacier du Bouchet

-2450m *(98 et 99)* : site d'étude continu, Plan Bouchet

-2240m *(98 et 99)* : dans la combe de l'Arcelin, en contre-bas du sentier forestier. Un échantillon d'eau de ruisseau a également été prélevé à cet endroit.

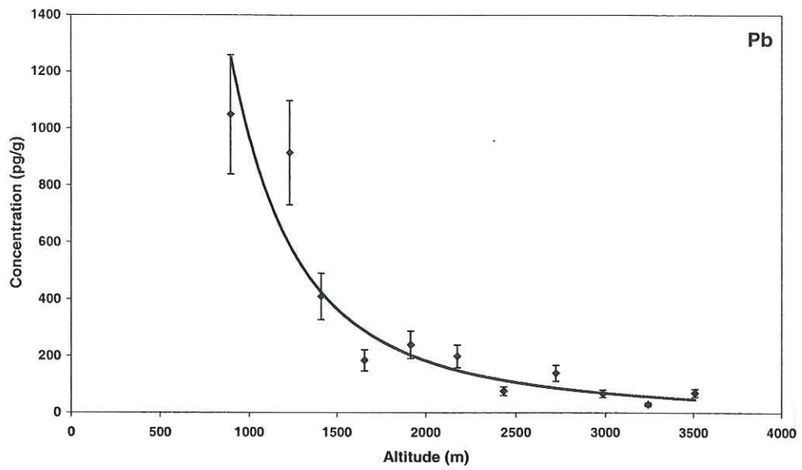
-2050m *(98 et 99)* : Proximité de la chapelle Notre Dame des Anges, en retrait du chemin forestier

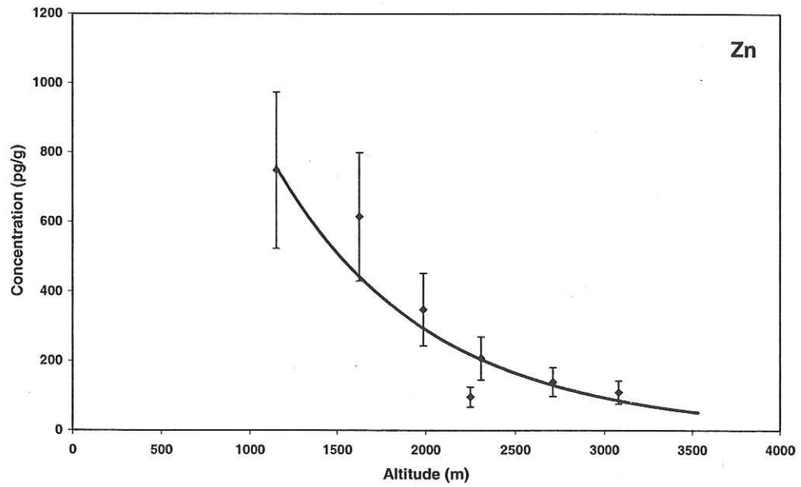
-1830m, 1655m et 1445m *(99)*, le long du chemin forestier descendant jusqu'à Orelle, en retrait du chemin forestier, et en zone découverte.

La première série d'échantillons (6) de l'hiver 97-98 a été collectée le 26 février 1998, à la suite d'une perturbation les 22 et 23 février 98. La perturbation provenait d'Europe de l'Est et était restée durant les 4 jours à une pression supérieure à 850 hPa. La deuxième série d'échantillons (10) de l'hiver 98-99 a été prélevée le 10 mars 1999, après un épisode neigeux du 4 au 6 mars 99. La masse d'air se situait au dessus du sud-Ouest de la France 4 jours avant, puis s'est déplacé au dessus de la Méditerranée, a atteint l'Afrique du Nord avant de revenir sur les Alpes. La pression durant ces 4 jours était de 1000hPa environ, ce qui laisse penser que la masse d'air a pu se charger au cours du trajet.

7.2.2. Distribution des métaux en fonction de l'altitude

Les concentrations déterminées dans les deux vallées à différentes altitudes et pour les deux hivers successifs sont données en Annexe 7. Nous ne traiterons pas en détail le profil de chaque métal, les résultats de la première année ont fait l'objet d'un article publié dans Atmospheric Environment qui est présenté à la fin de ce manuscrit. Les principaux résultats de ce travail montrent tout d'abord que les concentrations observées sont très basses, même en fond de vallée. D'autre part cette étude met en évidence une tendance décroissante des concentrations au fur et à mesure que l'on s'élève en altitude. Cette tendance est illustrée sur la figure 7.5. ci-après pour le Zn, le Pb et le Cu dans la vallée de Chamonix.





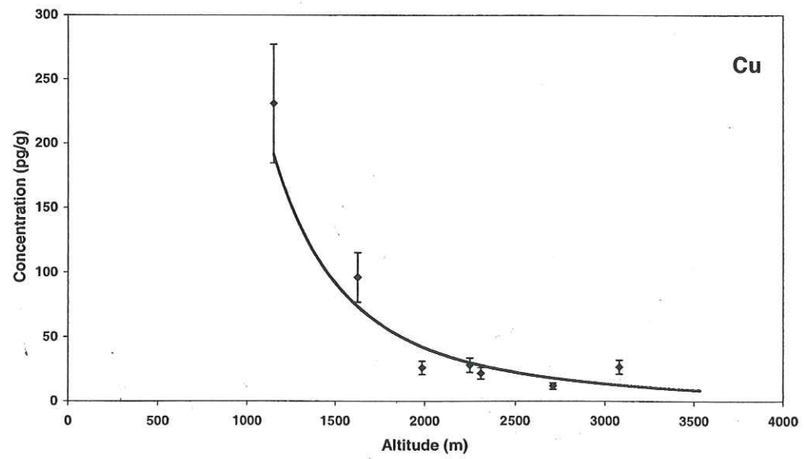


Figure 7.6. : Profil altitudinal des concentrations en, Zn, Pb et Cu sur le site de Chamonix

Cette répartition des polluants dans la neige en fonction de l'altitude avait déjà été étudiée pour les polluants organiques persistants (POPs) (Blais *et al.*, 1998). Cependant, la tendance observée montrait un enrichissement des polluants au fur et à mesure que l'on s'élevait en altitude, provoqué par une condensation plus importante en altitude (températures plus froides). A notre connaissance, c'est la première fois que l'on étudie la répartition des métaux dans la neige en fonction de l'altitude.

Les gammes de concentrations sont similaires pour les deux années et pour les deux vallées, ce qui laisse supposer que le transport longue distance n'influence pas les dépôts de métaux lourds sur ce site. En effet, les trajectographies de masse d'air indiquant des origines différentes, nous devrions alors obtenir des concentrations assez différentes. Par exemple pour la vallée de Chamonix, on observe des masses d'air du secteur "Atlantique pur " et "Atlantique - GB", la première à haute altitude, et la seconde à basse altitude, impliquant une charge différente de la masse d'air, mais nos échantillons ne le mettent pas en évidence. On peut alors penser que seules les émissions régionales influencent le dépôt de métaux sur ces sites.

La majorité des métaux analysés présentent une tendance similaire, à l'exception de Li, B, Au, Pt, Pd et Sn dont les concentrations restent constantes en fonction de l'altitude. L'intérêt d'analyser autant d'éléments est assez limité puisqu'ils ne nous permettent pas d'identifier les sources. Néanmoins, ils nous permettent de constater que cette tendance à la décroissance en fonction de l'altitude est commune à presque tous les éléments, qu'ils soient d'origine purement naturelle (comme Al, Fe, Ba et Ti) ou purement anthropique (Pb, Zn, Cd, Ag...).

Il est surprenant de voir que cette tendance est également observée pour les éléments d'origine purement naturelle. En effet, on peut supposer que cette source, contrairement aux sources anthropiques, n'est pas localisée uniquement en plaine. On peut alors se demander si cette tendance n'est pas simplement liée à un phénomène de dilution des échantillons au fur et à mesure que l'on s'élève en altitude, les sommets recevant des quantités de neige bien plus importantes qu'en plaine. L'intégralité de la chute de neige n'a pas été prélevée et nous ne pouvons donc transcrire ces concentrations en quantité de métal déposé comme nous l'avions fait pour l'ensemble des échantillons de cette étude. L'outil isotopique va nous permettre de nous affranchir de ce paramètre de dilution, et de déterminer si la contribution des émissions de la vallée diminue au fur et à mesure que l'on s'élève en altitude.

7.2.3. Discrimination des sources et contribution des émissions de vallée par l'approche isotopique

Connaissant la signature isotopique des principales sources anthropiques de la vallée (émissions automobiles et industrielles), nous allons pouvoir identifier la nature et l'origine du plomb déposé sur un versant de la vallée. Si la tendance observée précédemment est liée à un phénomène de dilution (sous entendu, le dépôt est homogène quelle que soit la distance par rapport à la source, et la tendance observée est artificielle), nous devrions alors observer une signature identique quelle que soit l'altitude du site de prélèvement.

Les compositions isotopiques des échantillons de vallées prélevés au cours de l'hiver 98-99 sont données dans le tableau 7.3. ci-dessous, ainsi que la concentration en plomb et en barium pour certains échantillons.

Altitude (m)	Concentration (pg / g)		$^{206}Pb/^{207}Pb$	$^{208}Pb/^{207}Pb$	$^{206}Pb/^{204}Pb$
Chamonix(24/3/99)	**Pb**	**Ba**			
3508	110	76	1.1534 ± 0.0006	2.4279 ± 0.0012	17.62 ± 0.02
3242	88.5	62	1.1487 ± 0.0006	2.4195 ± 0.0012	17.76 ± 0.02
2986	-*	-	1.1502 ± 0.0006	2.4277 ± 0.0012	17.62 ± 0.02
2723	127	286	1.1581 ± 0.0006	2.4335 ± 0.0012	17.88 ± 0.02
2433	106	259	1.1599 ± 0.0006	2.4309 ± 0.0012	17.94 ± 0.02
2176	199	472	1.1628± 0.0006	2.4305 ± 0.0012	18.00 ± 0.02
1655	115	281	1.1487± 0.0006	2.4209 ± 0.0012	17.94 ± 0.02
1410	449	329	1.1406± 0.0006	2.4154 ± 0.0012	17.65 ± 0.02
1230	754	617	1.1371± 0.0006	2.4116 ± 0.0012	17.65 ± 0.02
897	830	1504	1.1441± 0.0006	2.4188 ± 0.0012	17.80 ± 0.02
Maurienne (10/3/99)					
3100	45	145	1.1499 ±0.0006	2.4245 ± 0.0012	18.42 ± 0.02
2856	21	72.5	1.1558 ±0.0006	2.4316 ± 0.0012	17.82 ± 0.02
2646	-	-	1.1444 ± 0.0006	2.4172 ± 0.0012	-
2480	8805	326	1.1558 ± 0.0006	2.4241 ± 0.0012	17.80 ± 0.02
2240	87	332	1.1513 ± 0.0006	2.4279 ± 0.0012	17.71± 0.02
2070	-	-	1.1514 ± 0.0006	2.4350 ± 0.0012	-
1830	-	-	1.1448 ± 0.0006	2.4172 ± 0.0012	-
1655	-	-	1.1435 ± 0.0006	2.4184 ± 0.0012	-
1445	-	-	1.1505 ± 0.0006	2.4226 ± 0.0012	-

*Les échantillons dont la concentration ne figure pas ont uniquement été analysés en Faraday

Tableau 7.3.: Composition isotopique et concentration en plomb et barium des échantillons de neige collectés dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne au cours de l'hiver 1999.

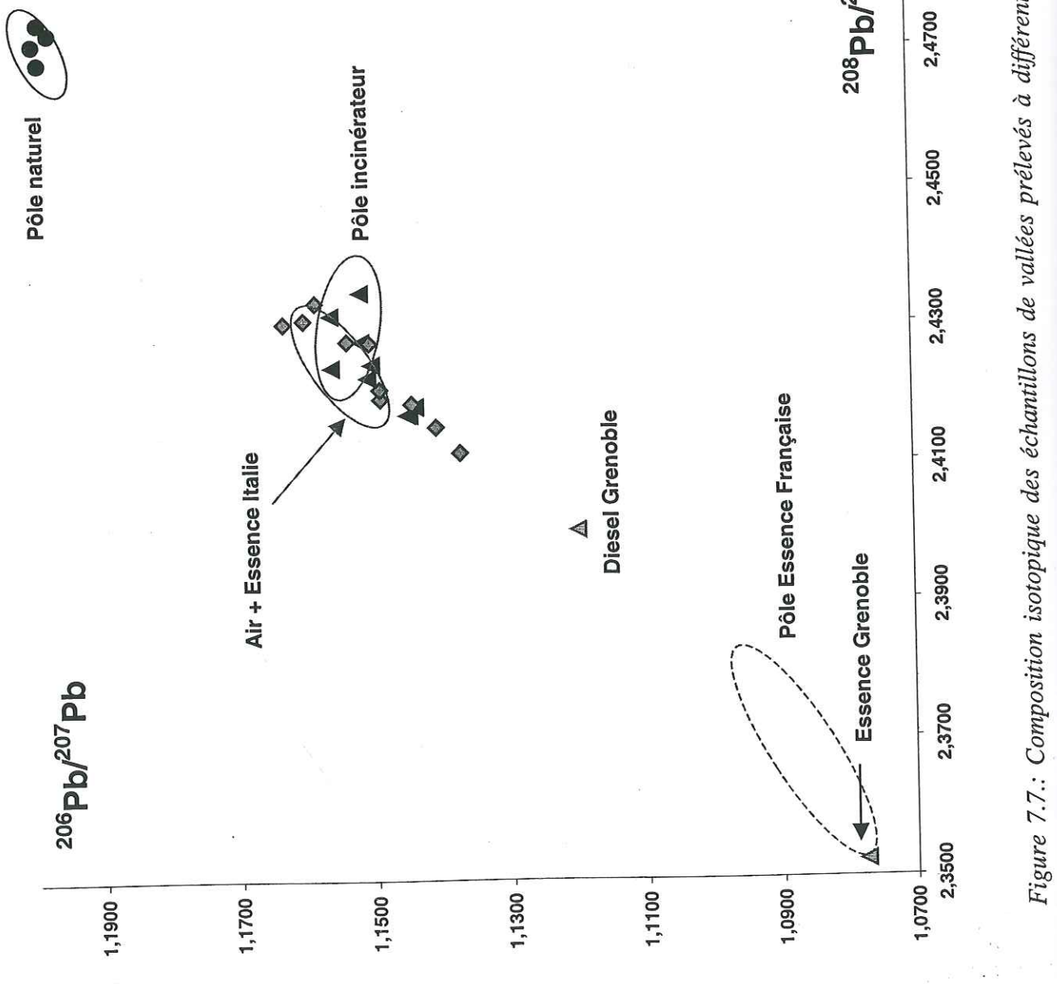


Figure 7.7.: Composition isotopique des échantillons de vallées prélevés à différentes altitudes et des différentes sources régionales.

Les résultats sont présentés ci-contre sur un graphique $^{206}Pb/^{207}Pb$ versus $^{208}Pb/^{207}Pb$. Les altitudes figureront sur un graphique ultérieur. Sur ce graphique figurent également les compositions isotopiques des sources régionales que nous avions définies au chapitre précédent, à savoir, l'érosion de la croûte terrestre, les émissions automobiles françaises et italiennes et les émissions industrielles de type usine d'incinération.

On remarque immédiatement que la signature isotopique de nos échantillons n'est pas constante quelle que soit l'altitude. De plus, la variabilité du signal isotopique est étonnamment large pour un même site. Le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ varie de 1.1371 à 1.1628 pour le site de Chamonix et de 1.1435 à 1.1558 pour la Maurienne, impliquant un mélange de deux sources minimum, dont la contribution relative est variable en fonction de l'altitude. On peut donc d'entrée écarter l'hypothèse de la dilution pour expliquer la tendance décroissante des concentrations en fonction de l'altitude.

Ces signatures très radiogéniques peuvent s'expliquer de trois manières différentes: une contribution crustale ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.20), une contribution des émissions d'origine italiennes ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.1484 à 1.1597) ou une contribution de la source industrielle (type usine d'incinération, $^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.1501 à 1.1559). Au vu du graphique, Les émissions italiennes semblent clairement influencer le dépôt de plomb dans la neige de ces vallées alpines, mais il n'est pas possible de déterminer la contribution de ces émissions sur le dépôt total.

Un autre aspect intéressant de cette étude est de considérer la signature isotopique de nos échantillons en fonction de l'altitude des points de prélèvement. C'est qui a été fait sur la figure 7.7. ci-après pour la vallée de Chamonix.

Si la signature isotopique observée résultait simplement d'un mélange binaire entre d'une part un polluant émis dans la vallée, et d'autre part une source crustale par exemple, on devrait obtenir une relation linéaire en fonction de l'altitude. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la source locale, sa contribution relative diminue et celle de la source crustale augmente, conduisant à un signal plus radiogénique en altitude. Or, ce que l'on observe ne ressemble pas à ce schéma, les premiers points à basse altitude, suivent effectivement une tendance linéaire, puis les points autour de 2000m d'altitude ont brusquement une signature isotopique plus radiogénique. Il s'agit des échantillons à 2176m, 2433m et 2723m qui présentent des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$ de 1.1628, 1.1599 et 1.1581 respectivement.

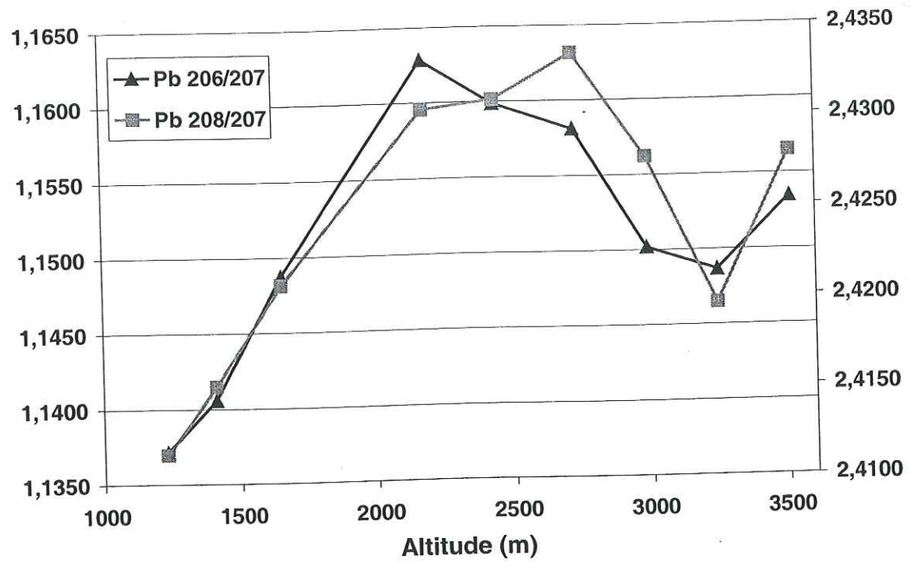


Figure 7.8: Signature isotopique des échantillons de neige de Chamonix prélevés à différentes altitudes.

Ces signatures sont plus radiogéniques que celle des émissions italiennes, ce qui laisse penser que la source crustale explique en partie cette augmentation. La contribution crustale en Pb de ces échantillons est effectivement relativement élevée, de 6 à 8%, alors qu'elle n'est que de 1% pour les points les plus bas. Cependant, cette contribution ne suffit pas à expliquer la signature observée, et l'on peut penser que la contribution des émissions italiennes est également plus élevée pour ces échantillons , situés les plus près de l'Italie à vol d'oiseau.

Le point à 897m est un peu particulier car il ne présente pas la signature la moins radiogénique. Il est censé représenter le signal des émissions de la vallée, mais il a été prélevé dans un jardin et a pu être influencé par des dépôts d'épines de sapins ou encore par les émissions de feux de bois, et ne représente donc pas si fidèlement ce signal de fond de vallée. Par contre si l'on considère les points entre 1230m et 1655m, on constate que la signature augmente au fur et à mesure que l'on s'élève en altitude, c'est à dire au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la source "fond de vallée" et que l'on se rapproche de la source crustale.

La figure 7.8. ci-dessous, présentant le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ en fonction de l'inverse de la concentration, nous donne une information supplémentaire concernant les sources possibles de contamination sur ce site. Tout échantillon possédant une signature résultant d'un mélange binaire entre deux pôles de contamination, s'alignera sur une droite, dont l'intersection avec l'axe des ordonnées nous donnera la signature isotopique de l'un de ces deux pôles (Rosman *et al*; 1994).

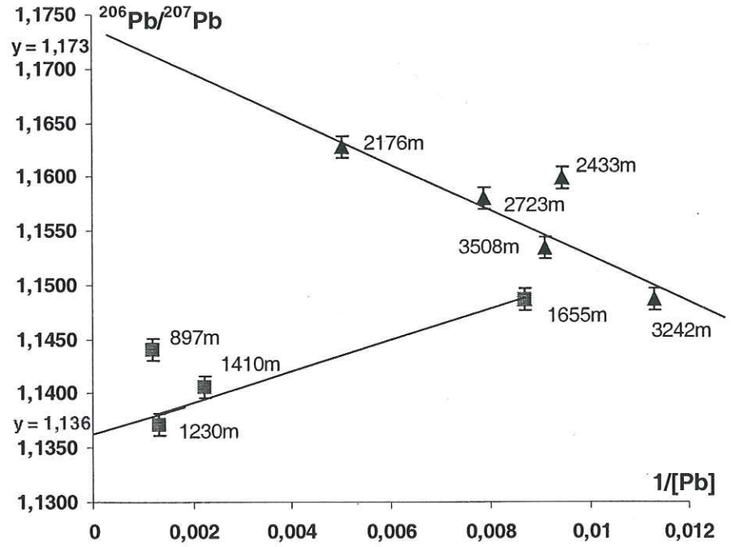


Figure 7.9.: Identification de pôle de contamination sur le site de Chamonix

On peut distinguer deux tendances différentes pour ces échantillons:

- les points les plus bas (<2000m) semblent être influencés par un mélange de deux sources, dont l'une possède une signature en $^{206}Pb/^{207}Pb$ de 1.136. Cette signature pourrait correspondre à un mélange d'émissions automobiles et industrielles.

- Les points les plus hauts (>2000m) possèdent tous une contribution crustale assez importante par rapport à l'ensemble des échantillons analysés (>5%). La valeur de 1.173, moins radiogénique que la signature "naturelle" obtenue dans les sédiments pré-industriels ($^{206}Pb/^{207}Pb$ ~1.20), pourrait représenter un mélange entre la source crustale et la source urbaine italienne ($^{206}Pb/^{207}Pb$ de 1.1484 à 1.1597).

Ces deux tendances différentes peuvent être interprétées comme le résultat d'un phénomène de couche d'inversion, avec des sources différentes au dessus et au dessous. Sous cette couche (~2000m), la contribution de la vallée diminue au fur et à mesure que l'on s'élève en altitude, au dessus de cette couche, la proximité par rapport à la source (et donc l'altitude) n'est plus un facteur déterminant pour expliquer la composition isotopique de nos échantillons qui varie plutôt en fonction de sa localisation par rapport à la source crustale (zone de rocher non enneigée par exemple) et également par rapport au versant italien. Ce phénomène ne semble par contre pas visible si l'on considère uniquement les concentrations.

La situation apparaît cependant plus complexe que celle décrite ci-dessus. L'utilisation de la signature isotopique ne nous permet pas d'expliquer complètement l'origine et la dispersion des polluants, puisque nous nous trouvons en présence d'un mélange de plus de deux sources, et le graphique présenté précédemment ne nous permet plus d'identifier la signature d'un pôle de contamination, mais d'un mélange de source uniquement, ce qui n'est pas suffisant.

Le même traitement n'a pas pu être appliqué aux échantillons de la vallée de la Maurienne, car seule la composition isotopique a été déterminée. La signature isotopique (rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ versus $^{208}Pb/^{207}Pb$) ne présente aucune tendance linéaire en fonction de l'altitude, ce qui rend l'interprétation encore plus complexe que pour la vallée de Chamonix. La gamme de valeur est cependant un peu plus réduite que dans la vallée de Chamonix, et est assez similaire à la signature industrielle. Ce type d'émissions est fortement présent dans cette vallée (électrométallurgie) et il existe également un incinérateur d'ordures ménagères à St Martin de Belleville en contrebas de la station de Val Thorens, sur le versant opposé à nos sites de prélèvement (15 km à vol d'oiseau). Cette installation traite les déchets de la station et fonctionne donc à plein rendement pendant la période hivernale qui nous intéresse. Il est donc possible que ces émissions influencent le dépôt de plomb sur ce massif.

Dans la vallée de Chamonix comme celle de la Maurienne, il apparaît clairement, grâce à la signature isotopique du plomb, que les émissions automobiles n'influencent pas (ou très peu) le dépôt de plomb dans la neige. Une autre preuve en est donnée avec l'analyse des organo-plombs pour ces mêmes échantillons.

7.2.4. Identification et contribution de la source automobile

Les composés Pb tétraalkyls sont utilisés dans le monde entier comme agent anti-détonant dans l'essence. Durant le processus de combustion, la majorité des liens Pb-Carbone sont rompus et les organo-plomb sont transformés en Pb inorganique qui s'échappent *via* le pot d'échappement. Selon le type de moteur et la vitesse, une faible quantité d'organo-plomb (environ 2%) est émise dans l'atmosphère du fait d'une combustion incomplète. Compte tenu de la grande consommation d'essence "plombée", c'est de loin la source la plus importante d'organo-plomb dans l'atmosphère. Une fois émises dans l'atmosphère, ces espèces (Pbtétraméthyl [TeML], Pbtétraéthyl [TeEL]) se décomposent, *via* leur forme ionique (Pbtriméthyl [TML], Pbtriéthyl [TEL], Pbdiméthyl [DML] et Pbdiéthyl [DEL]) en Pb inorganique. La réaction de décomposition est initiée par des espèces réactives telles que les radicaux hydroxydes générés par l'activité photochimique ou directement par photolyse. Les organo-plomb ioniques sont éliminés de l'atmosphère par le biais des précipitations (Heisterkamp et Adams, 1998).

L'intégralité des échantillons de vallées (hiver 97-98 et 98-99) a été analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. La technique utilisée, la préparation des échantillons et les limites de détection ont été décrites dans le chapitre 3. Les résultats sont présentés dans le tableau 7.4. ci-contre, avec en parallèle la concentration totale en plomb inorganique déterminée par spectromètre d'absorption atomique.

A l'exception d'un échantillon, (Chamonix, 13/03/98, 2710m), seule l'espèce Pb triméthyl est identifiée dans nos échantillons. Cette observation est en bon accord avec le fait que les pays européens utilisent depuis les année 60 un mélange enrichi en Pb tétraméthyl au lieu du Pb tétraéthyl pur. Ce mélange est encore enrichi en hiver car ce composé permet une meilleure efficacité à basse température (Heisterkamp *et al.*, 1999). De plus, il présente une meilleure stabilité photochimique que le Pb tétraéthyl ce qui justifie son abondance relative plus importante (Van Cleuvenberg et Adams, 1992). Les niveaux observés dans nos échantillons varient énormément en fonction du site de prélèvement, de 90 à 115 fg/g pour Chamonix en 1998 (avec un point particulier à 4303 fg/g), de 168 à 237 fg/g pour la Maurienne en 1998, et de 337 à 5849 fg/g en 1999. Aucun organo-Pb n'a été détecté dans les échantillons prélevés à Chamonix en 1999. Ces résultats ne laissent pas apparaître de contribution moins importante des émissions automobiles au plomb total au fur et à mesure que l'on s'élève en altitude.

Altitude (m)	TML [fg g^{-1}][a]	DML [fg g^{-1}]	TEL [fg g^{-1}]	DEL [fg g^{-1}]	[Pb] ($pg.g^{-1}$)	% organo-Pb total
Chamonix - prélèvement du 13 mars 1998[b]						
1150	90	<DL[c]	<DL	<DL	810	<0.06
1625	91	<DL	<DL	<DL	1765	<0.06
1986	<DL	<DL	<DL	<DL	500	-
2250	<DL	<DL	<DL	<DL	260	-
2310	<DL	<DL	<DL	<DL	200	-
2710	4303	625	<DL	447	95	<6
3080	<DL	<DL	<DL	<DL	65	-
3532	115	<DL	<DL	<DL	95	<0.4
Maurienne - prélèvement du 26 février 1998						
2050	<DL	<DL	<DL	<DL	600	-
2240	-[d]	-	-	-	530	-
2422	168	<DL	<DL	<DL	250	<0.23
2550	209	<DL	<DL	<DL	200	<0.31
2810	237	<DL	<DL	<DL	280	<0.23
3150	<DL	<DL	<DL	<DL	110	-
Maurienne - prélèvement du 10 mars 1999[e]						
2480	752	<DL	<DL	<DL	150	<0.77
2241	337	<DL	<DL	<DL	170	<0.44
2071	5849	<DL	<DL	<DL	440	<1.42
1830	2751	<DL	<DL	<DL	200	<1.58
1655	2567	<DL	<DL	<DL	250	<1.19
1445	1079	<DL	<DL	<DL	1180	<0.12

[a] Les concentrations sont exprimées en $fg.g^{-1}$ de Pb.

[b] Aucun organo-plomb n'a été détecté dans tous les échantillons prélevés dans la vallée de Chamonix, de 900m à 3500m d'altitude, le 24 mars 1999.

[c] <DL: sous la limite de détection

[d] non analysé :verre cassé pendant la phase de préparation

[e] les échantillons de Maurienne prélevés le 10/03/99 aux altitudes 3100m, 2856m et 2646m n'ont pas été analysés compte tenu du fait que la concentration en plomb total était déjà en dessous de la limite de détection (environ 50 pg/g).

Tableau 7.4. : Concentrations en organo-plomb des échantillons de neige collectés dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne au cours de hivers 97-98 et 98-99

Les niveaux observés à Chamonix les deux hivers et en Maurienne en 1998 sont très bas et comparables aux concentrations déterminées par K. Van de Velde dans son travail de thèse (1999) dans des échantillons de neige fraîche collectés en 1994 au Dôme du Goûter (4000m). Les 4 espèces TML, DML, TEL et DEL avaient été identifiées, mais les deux premières étaient largement majoritaires. Les concentrations obtenues variaient de 93 à 430 fg/g pour le TML et de 104 à 1013 fg/g pour le DML (Heisterkamp *et al.*, 1999). Les niveaux obtenues au Mont Blanc pour le TEL (de 13 à 146 fg/g) et DEL (de 10 à 42 fg/g) sont en dessous de notre limite de détection (TEL: 275 fg/g et DEL: 70 fg/g), pour ces deux espèces nous ne pouvons donc pas comparer nos résultats à ce travail qui utilisait une méthode avec une meilleure limite de détection. Notre limite de détection pour le DML étant de 65 fg/g, nous sommes en mesure de détecter les niveaux observés au Dôme du Goûter en 1994, mais nous nous trouvons en dessous de cette limite.

Les échantillons prélevés en Maurienne en 1999 semblent refléter une contamination locale beaucoup plus importante que pour l'ensemble de nos échantillons, avec des concentrations de l'ordre du pg/g, pour 4 échantillons prélevés entre 2070m et 1455m d'altitude. Ces résultats sont comparables avec des échantillons de pluie prélevés en 1996 dans un environnement semi-urbain et analysés par M. Heisterkamp dans son travail de thèse (2000). Des échantillons de pluie collectés en zone urbaine dans le nord de l'Espagne (Baena *et al*, 2000) indiquent également des concentrations en TML inférieures à 2 pg/g, mais les niveaux en DML, TEL et DEL sont nettement supérieurs (70, 140 et 80 pg/g respectivement pour une concentration totale en Pb de 1350pg/g). Il est possible que la concentration en TML observée dans ces échantillons soit influencée par des rejets automobiles. En effet, les prélèvements en dessous de 2000m d'altitude, ont été réalisés en contrebas d'un sentier forestier que le personnel de la station emprunte à skidoo deux fois par jour. Cette influence n'était pas visible par l'étude de la composition isotopique du plomb, ce qui pourrait refléter un comportement différent (stabilité, transport) du plomb organique et inorganique.

Les analyses en organo-Pb des échantillons de vallées confirment la tendance que nous avions observée grâce à la composition isotopique du plomb, à savoir que malgré le très fort trafic routier, les émissions automobiles de fond de vallée influencent peu le dépôt total en plomb en altitude.

Cette étude a montré qu'il existait une tendance décroissante des concentrations en métaux lourds dans la neige lorsque l'on s'élève en altitude. L'utilisation de la signature isotopique du plomb nous a permis d'établir que cette tendance n'était pas liée à un phénomène de dilution de l'échantillon. Cet outil fait apparaître clairement la contribution des émissions italiennes sur le dépôt total en plomb, mais ne nous permet pas de déterminer la contribution relative de chaque source. Il semble que la répartition des polluants en fonction de l'altitude soit beaucoup plus complexe qu'une simple relation linéaire, des phénomènes météorologiques très locaux étant à prendre en compte (couche d'inversion, écoulement de vent le long des pentes…). C'est dans l'optique d'intégrer ces phénomènes à notre interprétation que nous nous sommes impliqués dans un travail de collaboration avec d'autre équipes de recherche pour établir un modèle de transport méso-échelle des polluants appliqué aux vallées alpines.

7.2.5. Modélisation du transport des polluants

Dans les fonds de vallées, la circulation atmosphérique locale est très marquée par la présence du relief. D'une part, le relief détermine l'orientation des vents dominants dans les basses couches de l'atmosphère qui jouent un rôle particulièrement important pour le transport de la pollution. D'autre part, lorsque les vents sont faibles (conditions météorologiques critiques vis à vis des niveaux de pollution), une dynamique plus complexe de vents thermiques (liés au réchauffement / refroidissement de l'air au contact du sol) se met en place le long des pentes. De plus, durant la période hivernale d'autres phénomènes météorologiques (couche d'inversion thermique) peuvent induire une répartition particulière des polluants dans l'atmosphère, un transport différent par rapport au reste de l'année, et donc un dépôt différent des particules émises dans l'atmosphère.

Cette complexité des phénomènes météorologiques gouvernant le transport des polluants dans les vallées nous montre bien qu'une simple mesure des concentrations de métaux lourds pour étudier leur distribution spatiale est insuffisante. Un couplage avec un modèle de transport méso-échelle appliqué aux vallées alpines pourrait nous permettre de compléter nos résultats et d'approfondir leur exploitation. C'est dans cette perspective qu'un Programme Pluri Formation a vu le jour en 1998, en collaboration avec le laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels (L.E.G.I.) et le Laboratoire d'étude de transferts en

Hydrologie et Environnement (L.T.H.E.), sur le transport et mélange de polluants dans les vallées alpines. L'étude fine des mécanismes de formation et de destruction des inversions thermiques dans les vallées alpines a été initiée au L.E.G.I. qui s'est intéressé à l'impact des couches d'inversion sur la dispersion d'un polluant en simulant le transport d'un traceur passif émis en continu le long de la pente ouest de la vallée (Anquetin *et al.*, 1999). Cette collaboration se propose d'effectuer une modélisation non-hydrostatique tridimensionnelle de la dynamique des basses couches de l'atmosphère en terrain complexe. Cette dernière permettra de rendre compte de la variabilité spatio-temporelle de la thermodynamique des basses couches de l'atmosphère liée à la présence du relief et à la nature fortement hétérogène de la surface (présence de neige, de végétation, de surfaces bâties…). Ce type de modélisation instationnaire pourrait devenir un outil d'analyse des mesures de concentration de particules dans le couvert neigeux, dans la mesure où il est possible d'identifier les phénomènes physiques responsables du transport et du mélange des particules émises.

Ces deux approches complémentaires devraient nous permettre à terme d'évaluer l'impact des émissions anthropiques en terme de répartition spatiale et temporelle en étudiant par exemple l'influence saisonnière sur ces variabilités. L'objectif de ce programme de recherche et d'associer des approches complémentaires (expérimentation sur site, modélisation numérique, théorie) afin de mieux comprendre les phénomènes physiques responsables de la pollution particulaire dans les vallées alpines.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion

Au cours de ce travail, les cartographies des flux de métaux lourds (Pb, Cd, Zn, Cu, As, Ni, Cr, Ag) dans les Alpes Françaises ont été dressées, répondant ainsi au besoin de l'ADEME et du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, de posséder des données précises sur le dépôt atmosphérique de ces métaux. Ces outils permettront dans un second temps d'accéder à des cartes d'excès de polluants, destinées à évaluer les réductions d'émissions nécessaires pour préserver les milieux naturels européens. Ces cartes de dépôt (qui ne correspondent qu'à la période hivernale) montrent en général des niveaux relativement faibles, comparables à ceux obtenus dans d'autres études menées en France et en Europe sur des sites dits de "bruit de fond". Il existe cependant une grande variabilité en fonction des massifs considérés, qui a pu être observée grâce au maillage relativement fin du massif alpin.

Au delà de ce travail de cartographie, cette étude s'est attachée à identifier les différents facteurs influençant la localisation et l'importance du dépôt, qui se traduit par cette grande variabilité entre les différents massifs. Trois paramètres clés gouvernent ce dépôt:

- **Le paramètre source**, c'est à dire principalement le trafic routier et les industries de la région Rhône-Alpes. En superposant les cartes de dépôts à la carte localisant les principaux sites industriels émetteurs de poussières de la région Rhône-Alpes, on s'aperçoit que les massifs les plus au sud, qui reçoivent les dépôts les moins importants, sont également ceux où les établissements industriels sont les moins implantés. Au contraire, les sites environnant l'agglomération Grenobloise ou encore la vallée de la Maurienne, montrent bien souvent des dépôts relativement plus élevés, qui sembleraient se justifier par la présence importante et la proximité des sites industriels.
- **Le paramètre météorologique**, c'est à dire les trajectographies et l'évolution des masses d'air à l'origine des précipitations neigeuses. Ces dernières ont pu se charger en polluants au cours du transport et possèdent ainsi une composition chimique caractéristique d'une source longue distance.
- **Le paramètre géographique**, c'est dire le relief montagneux. Ce dernier peut générer des situations très particulières en période hivernale telles que les couches d'inversion, dont la formation permettra ou non la dispersion des polluants à plus haute altitude. Ce relief

constitue également le premier obstacle aux perturbations d'origine atlantique, majoritaires en période hivernale, et influencera donc fortement l'intensité des précipitations et donc l'importance du dépôt.

L'étude particulière menée sur le site de l'Alpe du Grand Serre (au cours de laquelle nous avons déterminé la signature isotopique d'échantillons de neige et de filtres atmosphériques collectés parallèlement), et une analyse fine, détaillant chaque massif et événement neigeux, nous a permis de conclure que les dépôts atmosphériques observés dans le massif alpin possèdent une double origine:

- d'une part les polluants issus du lessivage "dans le nuage", et qui peuvent être issus d'un transport moyenne ou longue distance, en fonction du trajet de la masse d'air, de son altitude et des précipitations survenant au cours de ce trajet qui vont charger ou décharger la masse d'air en polluants. L'efficacité de ce lessivage dépendra beaucoup du type de nuage conduisant à la précipitation, et des conditions de température régnant au sein du nuage (processus de givrage).
- d'autre part les polluants issus du lessivage "sous le nuage", et qui sont caractéristiques des émissions régionales. L'importance relative de ces polluants sera fonction de la localisation du site de prélèvement par rapport aux sites industriels pouvant induire une contamination. Les conditions météorologiques auront également leur importance, en permettant ou non une recharge suffisante de l'atmosphère ou encore la création de couches d'inversions qui isoleront nos sites des émissions régionales.

Il n'existe donc pas de cas général pour l'ensemble du massif alpin, les polluants observés résultent d'un mélange entre des émissions régionales et celles issus d'un transport à longue distance. Les premières sont souvent prépondérantes en terme de concentration, du fait de leur proximité, et "noient" le signal longue distance, difficilement identifiable. La détermination de la composition isotopique du plomb ne nous permet pas clairement de discriminer ces différentes sources, les principaux candidats, comme les émissions italiennes ou les émissions industrielles françaises possédant des signatures assez similaires. Il ressort cependant que les dépôts observés sur les sites en bordure de la frontière italienne semblent être influencés par les émissions de ce pays. On note également que le plomb issu des émissions automobiles n'est plus majoritaire et que l'utilisation croissante de l'essence sans plomb laisse apparaître une signature industrielle plus radiogénique, qui caractérise désormais les émissions françaises.

L'ensemble de ces observations fait donc ressortir une situation complètement différente de ce qui peut se passer sur les sites côtiers où les apports longue distance sont aisément distingués dans les pluies et les aérosols. Cette situation semble caractéristique du massif alpin, car d'une part, il est situé à l'intérieur du continent, laissant le temps à la masse d'air de se décharger avant d'atteindre les sites considérés. D'autre part, le relief influence fortement la dispersion des polluants et la localisation du dépôt.

Finalement, nous nous sommes intéressés à l'influence des émissions régionales sur la répartition altitudinale des polluants dans les vallées, avec une étude menée dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne, sur deux hivers consécutifs. Cette étude a montré qu'il existait une tendance décroissante des concentrations en métaux lourds dans la neige lorsque l'on s'élève en altitude. L'utilisation de la signature isotopique du plomb nous a permis d'établir que cette tendance n'était pas liée à un phénomène de dilution de l'échantillon. Cet outil fait apparaître clairement la contribution des émissions italiennes sur le dépôt total en plomb, mais ne nous permet pas de déterminer la contribution relative de chaque source.

Il semble que la répartition des polluants en fonction de l'altitude soit beaucoup plus complexe. En effet, des phénomènes météorologiques très locaux étant à prendre en compte (couche d'inversion, écoulement de vent le long des pentes…) et une simple mesure des concentrations de métaux lourds pour étudier leur distribution spatiale est insuffisante. C'est pourquoi nous nous sommes impliqués dans un travail de collaboration avec d'autre équipes de recherche pour établir un modèle de transport méso-échelle des polluants appliqué aux vallées alpines qui pourrait nous permettre de compléter nos résultats et d'approfondir leur exploitation.

Perspectives

Cette étude nous a montré les limites de notre méthode pour la collecte des métaux impliqués dans des complexes photoréductibles tels que le mercure. Cet élément fait cependant parti des métaux considérés comme prioritaires dans le protocole sur le métaux lourd, de par sa toxicité et ses effets sur l'être humain et l'environnement. L'élaboration d'un protocole particulier, permettant d'isoler l'échantillon de la lumière jusqu'à la collecte devient alors nécessaire si l'on veut suivre le flux de dépôt de cet élément.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé le manteau neigeux comme support du dépôt métallique, et avons ainsi déterminé des flux de dépôt hivernaux. Il convient alors de s'interroger sur la validité de ces flux lorsque l'on considère l'intégralité de l'année. Il serait intéressant de suivre l'évolution du dépôt pour la période estivale par exemple où les phénomènes météorologiques locaux sont complètement différents de ceux observés en hiver, permettant un brassage des masses d'air et une meilleures distribution des polluants régionaux. Un suivi continu des flux pourrait avoir lieu sur les même sites de prélèvements, avec une collecte d'échantillons de neige l'hiver et de pluie le reste de l'année, nous permettant ainsi d'estimer les variations saisonnières. Il serait également intéressant de lancer en parallèle une campagne de collecte d'échantillons de pluie en été dans les vallées alpines déjà étudiées (Maurienne et Chamonix), afin d'estimer l'impact des phénomènes météorologiques locaux sur la distribution spatiale des polluants.

En prolongement de l'étude dans la vallée de Chamonix, une expérience pourrait être menée profitant de l'arrêt du tunnel du Mont Blanc. Une campagne de mesures réalisée dans ces conditions de trafic automobile nul nous permettrait en effet de vérifier que la signature isotopique que nous obtenons dans les échantillons de neige n'est pas influencée, ou très peu, par les émissions liées à la combustion de l'essence.

Cette étude appelle ensuite à une généralisation des mesures à un échelon national, permettant d'établir une cartographie de flux étendue à tout le territoire français. En effet, nous avons vu que le relief, mais également la localisation des sites de prélèvement loin des côtes, influençaient fortement le dépôt. L'élaboration de cartes d'excès de polluants ne peut pas être réalisée en extrapolant des données issues d'une seule zone géographique. Il conviendrait alors d'établir un maillage judicieux du territoire français, prenant en compte des

paramètres comme le relief, l'implantation plus ou moins forte des zones industrielles… Le réseau MERA (MEsure des Retombées Atmosphériques) du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement pourrait servir de base à la collecte continue d'échantillons de pluies

L'impact des processus de lessivage apparaît comme déterminant à l'issu de ce travail, et il nous manque encore de nombreuses informations concernant l'efficacité de lessivage dans le nuage (processus de givrage) et sous le nuage. Le rapport d'efficacité de lessivage entre la neige et la pluie nous manque également et pourrait peut-être nous permettre d'expliquer des variations de dépôts qui ne se justifient pas par le paramètre source.

Lors du suivi des flux de dépôt en période estivale, une meilleure estimation du dépôt sec relativement au dépôt humide sera nécessaire. En effet, nous ne nous trouverons plus dans le cas où l'atmosphère est lessivé régulièrement, de longues périodes sans précipitations peuvent conduire à une forte augmentation de la contribution du dépôt sec au dépôt total, qui sera alors sous estimé avec notre méthode de collecte actuelle.

L'outil isotopique s'est avéré limité dans cette étude pour discriminer les sources à l'origine du dépôt. L'aspect spéciation des métaux devient alors nécessaire, tout comme la détermination de spectre de taille pouvant nous conduire à une meilleure identification des sources qui se distinguent par leur processus d'émissions (température de combustion par exemple).

Finalement, une dernière étude pourrait être menée pour estimer l'impact des ces métaux à la fonte du manteau neigeux. Existe-t-il un largage massif de ces polluants dans les rivières au printemps, et cela pose-t-il un problème de santé publique? Est ce que les polluants s'infiltrent dans les sols ou restent stockés en surface, s'accumulant d'année en année? Les niveaux même relativement bas observés dans la majorité des précipitations pourraient alors avoir un impact non négligeable sur les écosystèmes à plus long terme.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

Åberg G., Pacyna J.M., Stray H. and Skjelvale B.L. (1999) The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. *Atm. Env.* **33**: 3335-3344.

Akagi *et al.,* (1995) Human exposure to mercury due to gold mining in the Tapajos river basin, Amazon, Brazil: speciation of mercury in human hair, blood and urine, *Water, air soil pollut.*, **80** : 85-94.

Alleman L. (1997) Apport des isotopes stables du plomb au suivi des traces métalliques en Méditerranée et en Atlantique nord. *Thèse de doctorat*, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, 245pp.

Alcamo J., Bartnicki J., Olendrzynski K. and Pacyna J. (1992) Computing heavy metals in Europe's atmosphere- I. model development and testing. *Atm. Env.* **26A** : 3355-3369.

Andrea M.O., Asami T., Bertine K.K., Buat-ménard P.E., Duce R.A., Filip Z., Förstner U., Goldberg E.D., Heinrichs H., Jernelöv A.B., Pacyna J.M., Thornton I., Tobschall H.J. and Zoller W.H. (1984) Changing biogeochimical cycles In : J.O. Nriagu (ed.) Changing metal cycles and human health. Springer Verlag, Berlin, pp. 359-373.

Anquetin S., Guilbaud C., Chollet J.-P. (1998) The formation and the destruction of inversion layers within a deep valley, *Journal of Applied Meteorology* **37(12)**: 1547-1560.

Anquetin S., Guilbaud C. and Chollet J.-P. (1999) Thermal valley inversion impact on the dispersion of a passive pollutant in a complex mountainous area. *Atm. Env.* **33**: 3953-3959.

Atteia O. (1994) Major and trace elements in precipitation on Western Switzerland. *Atm. Env.* **28**: 3617-3624.

Baena J.R., Cardenas S., Gallego M. and Valcarcel M. (2000) Speciation of inorganic lead and ionic alkyllead compounds by GC/MS in prescreened rainwaters, *Anal. Chem.* **72 (7)**: 1510-1517.

Barbante, C., Cozzi, G., Capodaglio, G., Van de Velde, K., Ferrari, C., Veysseyre, A., Boutron, C.F., Scarponi, G., Cescon, P. (1999a) Determination of Rh, Pd and Pt in polar and alpine snow and ice by double focusing ICP-MS with microconcentric nebulisation. *Anal. Chem.* **71(19)** : 4125- 4133.

Barbante C., Cozzi G., Van de Velde K., Ferrari,C., Boutron C. and Cescon, P. (1999b) Trace element determination in Alpine snow and ice by Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microconcentric Nebulization. *J. Anal. Atom. Spectro* **14 (9)** : 1433-1438.

Batifol, F.M. and Boutron, C.F. (1984) Atmospheric heavy metals in high altitude surface snows from Mont Blanc, French Alps. *Atm. Env.* **11**: 2507-2515.

Berg T. (1993) Atmospheric trace element deposition in Norway studied by ICP-MS Dr. Scient. Thesis, University of Trondheim, AVH, Department of chemistry, N-7055 Dragvoll, Norway.

Berg T., Royset O., Steinnes E. (1994) Trace elements in atmospheric precipitation at norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS. *Atm. Env.* **28 (21)** : 3519-3536.

Berg T., Royset O., Steinnes E. (1994) Moss (Hylocomium splendens) used as biomonitor of atmospheric trace element deposition: estimation of uptake efficiencies. *Atm. Env.* **29(3):** 353-360.

Berg T., Royset O., Steinnes E. and Vadset M. (1995) Atmospheric trace element deposition: principal component analysis of ICP-MS data from moss samples. *Env. Pollution*, **88**: 67-77.

Bergametti, G., 1987. Apport de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée occidentale: aspects géochimiques et météorologiques. *Thèse de 3ème cycle, Université de Paris VII*, 290pp.

Bergvist B., Folkeson L., and Berggren D. (1989) Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr and Ni in temperate forest ecosystems. A literature review. *Water Air Soil Pollut.* **47**: 217-286.

Berrow M.L. and Burridge J.C. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, p.406.

Bertho M-L. (1998). Le plomb associé aux aérosols atmosphériques dans le détroit du Pas de Calais: sources et devenir à l'interface air-mer. *Thèse de doctorat*, Université du Littoral Côte d'Opale, 277pp.

Blais J. M., Schindler D. W., Muir D. C., Kimpe L., Donald D. B. and Rosenberg B., (1998) Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada, *Nature* **395**: 585-588.

Bollhöfer A., Chisholm W., Rosman K.J.R., (1999) Sampling aerosols for lead isotopes on a global scale, *Anal. Chim. Acta* **390**: 227-235.

Bollhöfer A. and Rosman K.J.R., (2000a) Isotopic source signatures for atmospheric lead: the southern hemisphere (*Geochim. Cosmochim. Acta*, In press).

Bollhöfer A. and Rosman K.J.R., (2000b) Isotopic source signatures for atmospheric lead: the northern hemisphere (submitted to *Geochim Cosmochim Acta*)

Borys R. D., Hindman E. E. and Demott P. J.(1988) The chemical fractionation of atmospheric aerosols as a result of snow crystal formation and growth, *Journal of Atmospheric chemistry* **7**: 213-239.

Boutron C.F. and Patterson C.C. (1987) Relative levels of natural and anthropogenic lead in recent Antarctic snow, *J. of Geophys. Res.* **92**: 8454-8464.

Boutron C.F. (1990) A clean laboratory for ultralow concentration heavy metals analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.* **337**: 482-491.

Boutron C.F. (1995) Historical reconstruction of the earth's past atmospheric environment from Greenland and Antarctic snow and ice cores, *Environ. Rev.* **3**: 1-28.

Ceburnis D., Valiulis D. (1999) Investigation of absolute uptake efficiency from precipitation in moss *Sci. Tot. Env.* **226** : 247-253.

Chekushin V., Bogatyrev I., De Caritat P., Niskavaara H. and Reimann C., (1998) Annual atmospheric deposition of 16 elements in eight catchments of the central Barents region. *Sci Tot. Env.* **220**: 95-114.

Chisholm W., Rosman K.J.R., Boutron C.F., Candelone J.P., Hong S., 1995. Determination of lead isotopic ratios in Greenland and Antarctic snow and ice at picogram per gram concentrations, *Anal. Chim. Acta* **311**: 141-151.

Chow T.J., 1970. Lead accumulation in roadside soil and grass. *Nature* **225**: 295-296.

Chow T.J. and EARL, J.L., 1970. Lead aerosols in the atmosphere: increasing concentrations. *Science* **169**: 577-580.

Chow T.J. and Johnstone, M.S., 1965. Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles basin, California. *Science* **147**: 502-503.

Church T.M., Véron A., Patterson C.C., Settle D., Erel Y., Maring H.R., Flegal A.R. (1990) Trace elements in the North Atlantic troposphere: shipboard results of precipitation and aerosols, *Global Biogeochemical Cycles* **4 (4)** :431-443.

CITEPA (2000) Inventaire des émissions dans l'air en France, rapport SECTEN, ref. CT 21865 - JPF/MG, Paris.

Coles D.G., Ragaini R.C., Ondov, J.M., Fisher G.L., Silberman D. and Prentice B. (1979) Chemical studies of stack fly ash from a coal fired power plant. *Environ. Sci. Technol.* **13** : 455-459.

Dambrine E., Ulrich E., Cénac N., Durand P., Gauquelin T., Mirabel P., Nys C., Probst A., Ranger J., Zéphoris M. (1995). In: Landmann G., Bonneau M. eds: Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Springer. Berlin. Heildelberg. New-York, 177-200.

Davis M. and Elias R.. (1996) Risk Assessment of Metals, In: Toxicology of metals, New-York, L. Chang (ed.), CRC Press, pp55-67.

Davidson C.I. and Osborn J.F. (1986) Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry. Chapman and Hall, New york, 255 pp.

Deboudt K., Flament P., Weis D., Mennessier J.-P. and Maquinghen P. (1999). Assessment of pollution aerosols sources above the Straits of Dover using lead isotope geochemistry. *Sci. Total Env.* **236**: 57-74.

De Vries W., Bakker D.J. (1996) Manual for calculating critical loads of heavy metals for soils and surface waters. Delft, The Netherlands, DLO-TNO Report N°114, 173p.

Doe B.R. and Stacey J.S., 1974. The application of lead isotopes to the problem of ore genesis and ore prospect evaluation: a review. *Econ. Geol.* **69**: 757-776.

Dommergue A. (2000) L mercure atmosphérique en zone périurbaine. Etude des sources anthropiques et de la réémission du mercure déposé par des épisodes pluvieux ou neigeux. *Rapport de DEA*, Université Joseph Fourier.

DRIRE, L'état de l'environnement industriel en Rhône-Alpes - données 1996, édition 1997.

DRIRE, L'état de l'environnement industriel en Rhône-Alpes - données 1998, édition 2000.

Elbaz-Poulichet F., Holliger P., Martin J.M. and Petit D., 1986. Stable lead isotopes ratios in major french rivers and estuaries. *Sci. Tot. Env.* **54**: 61-76.

Ewers U. and Schlipköter H.W. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.971-1014.

Fernandez M.A., Martinez L., Segarra M., Garcia J.C. and Espiell F.(1992) , Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators, *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 1040-1047.

Ferrand J.L. (1996) Etude isotopique du cycle géochimique du plomb anthropique et naturel en milieu marin et côtier, Thèse de l'Université de Droit d'Economie et de Sciences d'Aix-Marseille III, Marseille, France.

Flament P., Bertho M.-L., Ddeboudt Karine, Puskaric E., 1996. Changes in the lead content of atmospheric aerosols above the Eastern Channel between 1982/83 and 1994. *Sci Tot. Env.* **192**:193-206.

Gabrielli Paolo (1998) Elementi in Tracce nelle precipitazioni nevose delle alpi orientali: origine, evoluzione stagionale et relazione con le condizioni meteorologiche . Tesi di Laurea, Universita Ca Foscari Di Venezia, 248p.

Galloway, J.N., Thornton, J.D., Norton, S.A., Volchok, H.L. and McLean, R.A.N. (1982) Trace metals in atmospheric deposition : a review and assessment. *Atm. Env.* **16**: 1677-1700.

Galsomiès L., Letrouit M.A., Deschamps C., Savanne D. and Avnaim M., (1999) Atmospheric metal deposition in France: initial results on moss calibration from the 1996 biomonitoring. *Sci. Tot. Env.* **232**: 39-47.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G., Thévenot D.R. (1999) Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *Sci. Tot. Env.* **235**: 235-245.

Gauglhofer J. and Bianchi V. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.1089-1101.

Georgii H.W., Perseke C. and Rohbock E., 1984. Deposition of acidic components and heavy metals in the federal republic of Germany for the period 1979-1981, *Atm. Env.* **18** (3): 581-589.

Grodzinka K., Szarek-Lukaszewska G., Godzik B. (1999) Survey of heavy metals deposition in Poland using mosses as indicators *Sci. Tot. Env.* **229** : 41-51.

Guieu C., (1991) Apports atmosphériques à la Méditerranée Nord-Occidentale, thèse de doctorat, Université Paris VI, Paris, 225pp.

Halstead M.J.R., Cunninghame R.G., Hunter K.A. (2000) Wet deposition of trace metals to a remote site in Fiordlandn New Zealand. *Atm. Env.* **34**: 665-676.

Hamelin B., Grousset F., Biscaye P.E., Zindler A. and PROSPERO J.M., 1989. Lead isotopes in trade wind aerosols at Barbados: The influence of european emissions over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.* **94**: 16243-16259.

Hamester M., Stechmann H., Steiger M. and Dannecker W. 1994. The origin of lead in urban aerosols - a lead isotopic ratio study. *Sci. Tot. Env.* **146/147**: 321-323.

Heck; R.M. and Farrauto; R.J. (1995) *Catalytic Air Pollution Control-Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York.

Heisterkamp M. and Adams F.C. (1998) Speciation analysis of organo lead compounds in archives of atmospheric pollution In *From Urban Pollution to Extra Solar Planets*, vol.3, ERCA, ed. C.F. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, pp.227-254.

Heisterkamp M., Van de Velde K., Ferrari C., Boutron C.F. and Adams F. (1999) Present century record of organolead pollution in high altitude alpine snow, *Environ. Sci. Technol.* **33**: 4416-4421.

Heisterkamp M. (2000) Towards faster and more reliable methods for the speciation analysis of organo-lead compounds in environmental samples, PhD-thesis, Antwerp, Belgium.

Herpin U., Berlekamp J., Markert B., Wolterbeek B., Grodzinska K., Siewers U., Lieth H. and Weckert V. (1996) The distribution of heavy metals in a transect of the three states, the Netherlands, Germany and Poland, determined with the aid of moss monitoring, *Sci. Tot. Env.* **187**: 185-198.

Hong S., Candelone J.P., Patterson C.C. and Boutron C.F., (1994) Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations, *Science* **265**: 1841-1843.

Hong S., Candelone J.P., Patterson C.C. and Boutron C.F., (1996) History of ancient copper smelting pollution during Roman and medieval times recorded in Greenland ice, *Science* **272**: 246-249.

Hopper J.F., Ross H.B., Sturges W.T. and Barrier L.A., 1991. Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus* **43B**: 45-60.

Jaffrezo J.-L., 1987. Etude du lessivage des aérosols atmosphériques par les précipitations. *Thèse d'Etat, Université de Pars VII.*

Jaffrezo J.-L., Colin, J.-L., 1988. Rain aerosol coupling in urban area: scavenging ratio measurement and identification of some transfer processes, *Atm. Env.* **22(5)**: 929-935.

Johnson Mattey (1987-1998) Johnson Mattey, London, various issues.

Jones H.G. and Stein J. (1990) hydrochemistry of snow and snowmelt in catchment hydrology. In *Process Studies in hillslope Hydrology* (ed. M.G. Anderson and T.P. Burt), pp.255-297. John Wiley and Sons.

Kahl J.D. (1993) A cautionary note on the use of air trajectories in interpreting atmospheric chemistry measurements. *Atm. Env.* **27A**: 3037-3038.

Kane M. M., Rendell A. R. and Jickells T. D. (1994). Atmospheric scavenging processes over the North Sea. *Atm. Env.* **28(15)** : 2523-2530.

Kunerte M., Friese K., Weckert V. and Markert B. (1999) Lead isotope Systematics in Polytrichum formosum: An example from a biomonitoring field study with mosses. *Environ. Sci. Technol.* **33**:3502-3505.

Leach A. M., Heisterkamp M., Adams F. C., Hieftje G. M. (2000) Gas Chromatography inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry for the speciation analysis of organometallic compounds, *J. Anal. At. Spectrom.* **15**, 151-155.

Lindqvist O. (1991) Mercury in the Swedish environment. Special issue. *Water Air Soil Pollut.* **55**.

Lobinsky R., Boutron C.F., Candelone J.P., Hong S., Szpunar-Lobinska J. and Adams F.C. (1993) Speciation analysis of organolead compounds at the femtogram-per-gram level by capillary gas chromatography/atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.* **65**: 2510-2515.

Leonard A. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.751-774.

Maneux E., Grousset F.E., Buat-Ménard P., Lavaux G., Rimmelin P., Lapaquellerie Y. (1999). Temporal patterns of the wet deposition of Zn, Cu, Ni, Cd and Pb: the Arcachon lagoon (France), *Water, Air soil Pollut.* **114 (1-2)** : 95-120.

Markert B., Herpin U., Siewers U., Berlekamp J. and Lieth H. (1996) The German heavy metal survey by means of mosses, *Sci. Tot. Env.* **182**: 159-168.

Martin E, (1995) Modélisation de la climatologie nivale des alpes francaises, application des techniques de régionalisation à l'étude de l'impact d'un changement climatique sur l'enneigement, thèse de doctorat de l'universite paul sabatier, specialite: nivologie, climatologie.

Maupetit F., Wagenbacg D., Weddeling P., and Delmas R.J. (1995) Seasonal fluxes of major ions to a high altitude cold alpine glacier, *Atm., Env.* **29**: 1-9.

Météo France (1994) 30 années de radiosondage à bron et Satolas, résultats et commentaires. Direction interrégionale Centre-Est, Division Climatologie.

Michard-Vitrac A., Albarede F. and Allegre C.J., 1981. Isotopic composition of Hercynian granitic K-feldspars constrains continental genesis. *Nature* **291**: 460-464.

Migon C., Morelli J., Nicolas E. and Copin-Montegut G. (1991) Evaluation of total atmospheric deposition of Pb, Cd, Cu and Zn to the Ligurian Sea. *Sci Tot. Env.* **105**: 135-148.

Migon C., Journel B. and Nicolas E. (1997) Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian sea. *Atm. Env.* **31(6)** : 889-896.

Milford J.B. and Davidson C.I. (1985) The size of the particulate trace elements in the atmosphere-a review. *J. Air Poll. Contr. Assoc.* **35**: 1249-1260.

Miller J.M. (1987) The use of back air trajectories in interpreting atmospheric chemistry data: a review and bibliography. NOAA technical memorandum ERL ARL - 155, Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Misra.K., Chan W.H., Chung D. and Tang A.J.S. (1985) Scavenging ratios of acidic pollutants and their use in long-range transport models. *Atm. Env.* **19**: 1471-1475.

Moens L. and Jakubowski N. (1998) Double-focusing mass spectrometers in ICP-MS, *Anal. Chem.* **251A-256A**.

Monna F., 1996. Utilisation des isotopes du Pb dans les études environnementales. Application à l'évolution temporelle et à l'origine des apports en Pb dans l'étang de Thau (Hérault-France). *Thèse de doctorat*, Université de Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 248pp.

Monna F., Dominik J., Loizeau J.-L., Pardos M., Arpagaus P. (1999) Origin of Pb in sediments of Lake Geneva (Switzerland-France). Establishing a stable Pb record. *Environ. Sci. Technol.* **33**: 2850-2857.

Mukai H., Furuta N., Fujii T., Ambe Y., Sakamoto K. and Hashimoto Y., (1993) Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.* **27**(7): 1347-1356.

Mukai H. and Suzuki M. (1996) Using air trajectories to analyze the seasonal variation of aerosols transported to the Oki Islands. *Atm. Env.* **30(23)** : 3917-3934.

Muhlbaier and Wolf, T.J., 1989. Trace inorganic species in precipitation and their potential use in source apportionment studies. *Water Air Soil Pollut.* **42**, 401-412.

Noll K. E., Fang K. Y. and Watkins L. (1988) Characterization of the deposition of particles from the atmosphere to a flat plate, *Atm. Env.* **22(7):** 1461-1468.

Nriagu J.O. (1984) Changing metal cycles and human health. Dahlem Konferenzen. Springer-Verlag, Berlin.

Nriagu J.O. (1989) A global assesment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* **338**: 47-49.

Nriagu J.O. (1990a) Human influence on the global cycle of trace metals. *Palaeogeo., Palaeoclim., Palaeoecol.* **82**: 113-120.

Nriagu J.O. (1990b) Heavy metal pollution poisining the biosphere? *Environment* **32**: 7-11; 28-33.

Nriagu J.O. (1990c) The rise and fall of leaded gasoline. *Sci. Tot. Env.* **92**: 12-28.

Nriagu J.O. (1996) A history of global metal pollution, *Science* **272**: 223-224

Nriagu J. O. and Pacyna J.M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333** : 134-139.

Pacyna J.M. (1984) Estimation of atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atm. Env.* **18**: 41-50.

Pacyna J.M., (1986) Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources, in: Nriagu, J.O.and Davidson, C.I. (eds): Toxic Metals in the Atmosphere, Wiley, New-York.

Pacyna J.M., (1987) Atmospheric emissions of As, Cd, Pb and Hg from high-temperature processes on power generation industry, in: Hutchinson T.C. and Meema K.M. (eds): Pb, Hg, Cd and As in the Environment, Wiley, New-York.

Pacyna, J.M., Scholtz M.T. and Li Y.-F. (1995) Global budget of trace metal sources. *Environ. Rev.* **3**: 145-159.

Pacyna J.M. and Winchester J.W. (1990) Contamination of the global environment as observed in the Artic. *Palaeogeography, Palaeoclimatologie Palaeoecol*ogy, **82**, pp 149-157.

Patterson, C.C., 1965. Contaminated and natural lead environment of man. *Arch. Env. Health* **11**: 344-460

Patterson C.C. (1980) An alternative perspective - Lead pollution in the human environment : origin, extent and significance, in *Lead in the Human Environment* Natl. Acad. Of Sci., Washington, D.C., pp. 265-349.

Patterson C.C. (1987) Global pollution measured by lead in mid-ocean sediments, *Nature* **326**: 244-245.

Patterson C.C. and Settle D.M. (1976) 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 collection and analysis, NBS Spec. Publ. (U.S.) **422**: 321-351.

Paulsen P.J., Beary E.S., Bushee D.S. and Moody J.R. (1988) Inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of ultrapure acids. *Anal. Chem.* **60**: 971-975.

Petering H.G. and McClain C.J. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp. 1192-1201.

Puxbaum H. (1991) Metal compounds in the atmosphere. In : E. Merain (ed.) : *Metals and their Compounds in the Environment*. Occurrence, analysis and biological relevance. VCH, Weinheim, Germany, 1438 pp.

Quinn T. L. et Ondov J. M. (1998) Influence of temporal change in relative humidity on dry deposition velocities and fluxes of aerosol particles bearing trace elements, *Atm. Env.* **20**: 3467-3479.

Raynor G.S. and Haynes J.V. (1983) In Differential rain and snow scavenging efficiency implied by ionic concentration differences in winter precipitation. In: *Precipitation scavenging, Dry deposition and Resuspension* (ed. H.R. Pruppacher *et al.*), Vol.1, pp249-264. Elsevier.

Reimann C., De Caritat P., Halleraker J.H. *et al.* (1997) Regional atmospheric deposition pattern of Ag, As, Bi, Cd, Hg, Mo, Sb, and Tl in a 188,000 km^2 aera in the european artic as displayed by terrestrial moss samples - Long-Range atmospheric transport vs local impact. *Atm. Env.* **31(23)**: 3887-3901.

Reimann C., Siewers U., Skarphagen H. and Banks D., 1999. Does bottle type and acid-washing influence trace element analyses by ICP-MS on water samples? A test covering 62 elements and four bottle types: high density polyethylene (HDPE), plypropylene (PP), fluorinated ethene propene copolymer (FEP) and perfluoroalkoxy polymer (PFA). *Sci. Tot. Env.* **239**: 111-130.

Renner H. and Schmuckler G. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.1135-1152.

Ridame C., Guieu C. and Loye-Pilot M.-D. (1999) Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminium, iron, and trace metals in the northwestern Mediterranean over the past decade (1985-1997). *J. Geophys. Res.* **104** (D23): 30,127-30,138.

Rizzio E., Giaveri G., Arginelli D., Gini L., Profumo A. and Gallorini M., (1999) Trace elements total content and particle sizes distribution in the air particulate matter of a rural-residential area in north Italy investigated by instrumental neutron activation analysis. *Sci Tot. Env.* **226**: 47-56.

Rosner G. and Merget R. (1990) Allergic potential of platinum compounds, In Immunotoxicity of Metals and Immunotoxicology, eds. Dayan, A.D. et al., Plenum Press, New York, pp.93-102.

Rosman K.J.R., Chisholm W., Boutron C.F., Candelone J.-P. and Patterson C.C., (1994) Anthropogenic lead isotopes in Antarctica, *Geophys. Res. Lett.* **21(24)**: 2669-2672.

Rosman K.J.R., Chisholm W., Hong S., Candelone J.P. and Boutron C.F. (1997) Lead from cartagian and roman spanish mines isotopically identified in Greenland ice dated from 600 B.C. to 300 A.D., *Environ. Sci. Technol.* **31**: 3413-3416.

Rosman K.J.R., Ly C., Van de Velde K. and Boutron C.F. (2000) A two century record of lead isotopes in high altitude alpine snow and ice, *Earth Planet. Sci. Lett.* **176**: 413-424.

Rühling A., Steinnes E. (1998) Atmospheric heavy metal deposition in Europe 1995-1996. Nordic council of Ministers, Nord 1998:15, 1-66.

Savory J. and Wills M.R. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.715-741.

Scerbo R., Possenti L., Lampugnani L., Ristori T., Barale R., Barghigiani C. (1999) Lichen (Xanthoria parietina) biomonitoring of trace element contamination and air quality assessment in livorno Province (Tuscany, Italy). *Sci. Tot. Env.* **241** : 91-106.

Scheinberg H. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.892-908.

Schiele R. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.1035-1044.

Schroeder W.H., Dobson M., Kane D.M. and Johnson N.D. (1987) Toxic trace elements associated with aairborne particulate matter : a review. *JAPCA* **37**: 1267-1285.

Settle, D.M. et Patterson C.C. (1982) Magnitudes and sources of precipitation and dry deposition fluxes of industrial and natural leads to the North Pacific at Enewetak. *J. Geophys. Res.* **87**: 8857-8859.

Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., Fankhauser A., and Kramers J.D. (1996) Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in a peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **145**:E1-E7.

Shotyk W., Weiss D., Appleby P.G., Cheburkin A.K., Frei R., Gloor M., Kramers J. D., Reese S., and van der Knaap W.O (1998). History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP recorded in a peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Science* **281**:1635-1640.

Simonetti A., Gariepy C. and Carignan J., 2000a. Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Québec, Canada: inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64 (1)** : 5-20.

Simonetti A., Gariepy C. and Carignan J., 2000b. Chemical and Pb and Sr isotopic study of 1998 snowpack from northeastern North America: sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, In press.

Sobanska S., Ricq N., Laboudique A., Guillermo R., Brémard C., Laureyns J., Merlin J.-C. and Wignacourt J.-P. (1999) Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter, *Environ. Sci. Technol.* **33**: 1334-1339.

Steinnes E., Hanssen J.E.n Rambaek J.P., Vogt N.B. (1994) Atmospheric deposition of Trace elements in Norway: temporal and spatial trend studied by moss analysis. *Water, Air Soil Pollut.* **74**:121-140.

Stoeppler M. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.804-851.

Sunderman F. and Oskarsson A. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.1101-1126.

Thillet J.-J. (1997) La météo de montagne, dans: Les guides du Club Alpin Français, eds du Seuil, Paris, 190p.

Thomas V.M., 1995. The elimination of lead in gasoline. *Annu. Rev. Energy Environ.*, **20**: 301-324.

Tittes, W.N., Jakubowski, D., Stuwer, G., Tolg, J. Broekaert, (1994) Reduction of some selected spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. of analytical atomic spectrometry* **9**: 1015-1020.

Tramontano J.M., Scudlark, J.R. and Church T.M. (1987) A method for the collection and handling, and analysis of trace metals in precipitation. *Environ. Sci. Technol.* **21**: 749.

Ulrich E., Williot B. (1993) Les dépôts atmosphériques en France de 1850 à 1990. INRA-ONF, Ademe, 154p.

Van Cleuvenberg R. J. and Adams F. C. (1992) Seasonal variation of the ionic alkyllead species composition of rainwater, *Environ. Sci. Technol.* **26:** 1354-1360.

Van de Velde, K.P., Boutron, C., Ferrari, C.P., Bellomi, T., Barbante, C., Rudnev, S. and Bolshov, M. (1998) Seasonal variations of heavy metals in the 1960s alpine ice: sources versus meteorological factors. *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, 521-533.

Van de Velde K., 1999. Les neiges et glaces de haute altitude des Alpes, archives de l'histoire de la pollution atmosphérique en métaux lourds en Europe au cours de deux derniers siècles *Thèse de doctorat*, Université de Grenoble I , 270pp.

Van de Velde, K.P., Ferrari C., Barbante C., Moret I., Bellomi T., Hong S., Boutron C. (1999) A 200 Year record of Atmospheric Cobalt, Chromium, molybdenum, and Antimony in High Altitude Alpine firn and ice. *Environ. Sci. Technol.* **33 (20)** : 3495-3501.

Van de Velde, K.P., Boutron, C.F., Ferrari, C.P., Moreau, A-L., Delmas, R.J., Barbante, C., Bellomi, T., Capodaglio G. and Cescon P. (2000 a) A two hundred years record of atmospheric cadmium, copper and zinc concentrations in high altitude snow and ice from the French-Italians Alps. *Geophys. Res. Lett.* **27 (2)** : 249-252.

Van de Velde, K.P., Barbante, C., Cozzi, G., Moret, I., Bellomi, T., Ferrari, C.P. and Boutron C.F. (2000 b) Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the eighteenth century. *Atm. Env.* **34**: 3117-3127.

Vermette S.J., Peden M. E., Willoughby T.C., Lindberg S. E., Weiss A. D. (1995) Methodology for the sampling of metals in precipitation: results of the national atmospheric deposition program (NADP) pilot network, *Atm. Env.* **29 (11)** :1221-1229.

Véron A., Lambert C.E., Isley A., Linet P. and Grousset F. (1987) Evidence of recent lead pollution in deep north-east Atlantic sediments, *Nature* **326**, 278-281.

Véron A., Church T.M., Patterson C.C., Erel Y., Merrill J.T. (1992) Continental origin and industrial sources of trace metals in the western Atlantic troposphere. *J. Atm. Chem.* **14** :339-351.

Véron A., Flament P., Bertho M.-L., Alleman L., Flegal R. and Hamelin B. (1999). Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atm. Env.* **33**: 3377-3388.

Veysseyre A., Van de Velde K., Ferrari C. and Boutron C. (1998) Searching for manganese pollution from MMT ant-knock gasoline additives in snow from central Greenland. *Sci. Tot. Env.* **221** : 149-158.

Veysseyre A., Moutard K., Ferrari C., Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G. and Boutron C. (2000) Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results; *Atm. Env.* In press.

Wedepohl K.H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1217-1232.

ANNEXES

Liste des Annexes

Annexe 2: *Protocole de prélèvement*

Annexe 4:

4.1.:Implantation des plus gros sites industriels émetteurs de poussières en Rhône-Alpes

4.2 : Installations d'incinération de déchets en région Rhône-Alpes. Quantités incinérées en 1998 et rejets atmosphériques de poussières (en tonnes par an)

Annexe 5:

5.1 : Concentrations en pg/g des échantillons collectés au cours des hivers 97-98 et 98-99

5.2. :Flux de métaux en mg / m^2 / jour en fonction de chaque massif - hiver 97-98 et 98-99.

5.3.: Concentration moyenne dans le manteau neigeux alpin en fonction de chaque massif - hivers 97-98 et 98-99.

Annexe 6:

Composition isotopique et concentration en plomb et barium des échantillons de neige collectés dans différents sites du massif alpin

Annexe 7:

7.1.: Concentrations déterminées sur le site de Chamonix à différentes altitudes - hiver 98.

7.2.: Concentrations déterminées sur le site de la Maurienne à différentes altitudes - hiver 98.

7.3.: Concentrations déterminées sur les sites de Chamonix et de la Maurienne à différentes altitudes au cours de l'hiver 1999.

Centre National de la Recherche scientifique (C.N.R.S.)
Université Joseph Fourier
Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (L.G.G.E)

18 décembre 1997
Col de Porte (Chartreuse)

Journée de formation et d'information des agents des Parcs Naturels Nationaux, Régionaux et des Réserves Naturelles, participant à la campagne de prélèvement des échantillons de neige dans les Alpes Françaises

L.G.G.E :
54 rue Molière, domaine Universitaire, BP 96 38402 Saint Martin d'Hères cedex
tél : 04-76-82-42-00
fax : 04-76-82-42-01

CAMPAGNE DE PRELEVEMENT D'ECHANTILLONS DE NEIGE DANS LES ALPES FRANCAISES HIVERS 97/98 ET 98/99

Dans le cadre d'une étude lancée par le **Ministère de l'Environnement** et l'**A.D.E.M.E** (Agence de l'Environnement et de Maîtrise de l'Energie), Le **Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement** (L.G.G.E.) entame une campagne de prélèvement d'échantillons de neige dans les Alpes Françaises, en vue d'étudier le dépôts de métaux lourds sur le manteau neigeux alpin.

Les métaux lourds regroupent des métaux tels que le plomb, le zinc le cuivre, etc..., qui sont des traceurs des activités humaines, et qui vont ainsi nous permettre de mesurer la pollution atmosphérique et l'état de santé de nos réserves en eau.

Cette étude a pour finalité d'établir une carte de dépôt des métaux lourds sur le manteau neigeux alpin, et de comparer cette carte avec des données d'émissions de polluants et des données météorologiques, afin de cibler l'origine des pollutions observées.

Cette campagne de prélèvement est d'une grande ampleur, tant par son aspect scientifique que par le côté mise en oeuvre. Le L.G.G.E. a donc fait appel aux Parcs Naturels Régionaux et Nationaux ainsi qu'aux Réserves Naturelles pour collaborer avec lui au niveau du prélèvement des échantillons.

Concrètement, cette collaboration se traduit par un soutien des agents des Parcs et Réserves pour les prélèvements dans 11 des 23 massifs des Alpes qui ont été établi.

Les très basses concentrations de ces métaux dans la neige (on trouve environ 1g de plomb dans 1000 tonnes de neige !), posent le principal problème de notre étude et l'intérêt de ce fascicule : la contamination des échantillons de neige durant la phase de prélèvement et de stockage.

Le but de ce livret est d'expliquer à l'opérateur la procédure correcte à suivre de manière à éviter la contamination des échantillons de neige.

PRELEVEMENT - MODE D'EMPLOI

A - MISE EN PLACE DU SITE

✹ Le site choisi doit correspondre à plusieurs caractéristiques :

- Il ne doit impérativement pas être situé à proximité de routes, de passage de ratraques ou motoneige, de remontées mécaniques, ou encore de refuges, pour éviter les problèmes de contamination.
- Terrain relativement plat pour éviter l'accumulation de la neige par la pente du site.
- Site peu exposé au vent pour éviter un transport de neige trop important. La neige ne doit pas être soufflée.
- Pour des raisons évidentes de sécurité, il faut que le site soit situé loin de tout terrain avalancheux.
- Les dépôts ne doivent pas être trop influencés par la végétation, on choisira donc le site sur un terrain dégagé ou bien dans une clairière.
- L'altitude du site doit être comprise entre 1800m et 2500m dans la mesure où les massifs concernés ont des sites aussi élevés accessibles tout au long de l'hiver sans aucun risque !

✹ Le site doit être délimité afin d'éviter que des randonneurs ne piétinent la neige que l'on désire prélever. Pour ce faire :

- Planter des piquets reliés par une cordelette dans un rayon de 10m environ autour du site de prélèvement.
- Afficher une note d'informations pour les éventuels curieux, leur demandant de ne pas franchir les limites du site en leur expliquant la raison.

✹ Le site même de prélèvement sera signalé par une balise creuse de 2,50m en PVC, graduée environ tous les 50cm par des bandes de couleur orange et noir. Cette balise sera enfoncée dans le sol sur environ 30cm, après avoir creusé au préalable un trou à l'aide d'une barre à mine.

A défaut de creuser un trou dans le sol, et si la saison est trop avancée, la balise sera enfoncée dans la neige, mais il faudra alors la surveiller lors de la période de redoux, afin qu'elle ne tombe pas.
Cette balise sera recouverte d'une gaine plastique afin d'éviter que des morceaux de peinture ne se détachent et tombent sur le site.

✹ Au pied de cette balise sera fixée une plaque de repérage du niveau de la neige en polyéthylène blanc. Cette plaque est rattachée à la balise à l'aide d'un collier de serrage en plastique transparent, évitant ainsi que la plaque ne glisse ou ne s'envole.
Lors de chaque prélèvement, les tubes seront enfoncés les uns à la suite des autres jusqu'à que l'on atteigne le niveau de cette plaque. Cette dernière sera ensuite dégagée (en coupant le collier de serrage) et fixée à nouveau à la balise à la surface de la neige fraîche. Ainsi, à la fin de l'hiver, nous auront prélevé l'intégralité du dépôt de neige, sans jamais prélever deux fois la même couche de neige.

B - RECAPITULATIF DU MATERIEL NECESSAIRE

- Combinaison non émissive de poussières contenue dans un sac plastique en polyéthylène (PE)
- Gants plastiques fins et transparents en PE contenus dans un sac plastique en PE
- Tubes de prélèvement rigides de 30cm et flacons souples de 10cm en PE contenus dans deux sacs plastique en PE imbriqués l'un dans l'autre. Les numéros des tubes sont inscrits sur le sac extérieur
- Raclette en PE contenue dans un sac plastique en PE
- Pelle plastique en polypropylène blanche contenue dans un sac plastique en PE
- Elastiques contenus dans un sac plastique en PE
- Une paire de ciseaux
- Sac congélation + brique de congélation
- Pelle métallique (à n'utiliser que si la neige est très dure)
- Carnet de bord + crayon
- Gants de soie
- Sac à dos et toute votre énergie ! ! ! ! ! !

Les paragraphes suivant décrivent la procédure à suivre pour effectuer les prélèvements. IL EST ESSENTIEL DE S'Y CONFORMER SI L'ON VEUT QUE LES RESULTATS SOIENT EXPLOITABLES PAR LA SUITE.

C - ACCES AU SITE

Les déplacements sur les sites de prélèvements se feront toujours par groupe de deux personnes pour des raisons de sécurité. Cependant, une seule personne effectuera le prélèvement en lui même, l'autre personne restera à quelques mètres et notera les éventuelles observations.

- L'accès se fera à pied ou à ski, la voiture doit être laissée au plus près à quelques centaines de mètres du site de prélèvement pour éviter toute contamination du site par une pollution très locale
- Toujours accéder au site par le même itinéraire
- Choisir une zone, dite « d'habillage », à 20m environ du site de prélèvement (zone A), et la conserver tout au long de la campagne de prélèvement
- Poser les affaires à la zone A, préparer le matériel de prélèvement. La personne qui n'effectue pas les prélèvements restera dans la limite de cette zone.
- Enfiler la combinaison (éviter tout contact avec d'autres objets)
- Si la température le rend nécessaire, enfiler une paire de gants de soie
- Sur les gants de soie, enfiler une paire de gants plastique en PE que l'on gardera jusqu'à la fin du prélèvement
- Enfiler une deuxième paire de gants plastique, que l'on changera à chaque fois qu'elle sera en contact avec un objet « sale ». La superposition de 2 paires de gants plastique permet de les changer très facilement surtout quand les gants de soie ou les mains sont mouillés.
- On entend par objet « sale », tout objet qui n'a pas subi le même nettoyage intensif que les tubes ou l'intérieur des sacs qui sont en contact avec ces derniers. Par exemple, l'extérieur des sacs, la combinaison, la pelle ou encore les mains, sont considérés comme « sales ».
- N'HESITEZ PAS A CHANGER **TRES** FREQUEMMENT DE GANTS, IL N'Y A PAS DE LIMITATION DANS LA QUANTITE FOURNIE.

⟹ ACCEDER AU SITE DE PRELEVEMENT (Site B)
Evitez au maximum d'envoyer de la neige sur le site de prélèvement lors de vos déplacements. Le site doit rester vierge jusqu'au prélèvement.

D - PRELEVEMENT

- Repérer approximativement la hauteur de neige à prélever à l'aide des graduations sur la balise d'une part, et du niveau de neige noté lors du dernier prélèvement d'autre part
- A l'aide des ciseaux, ouvrir les sacs plastiques contenant la pelle plastique et la raclette et les sortir des sacs
- La raclette devra toujours être manipulée par le même côté, signalé par une encoche dans la découpe
- Au pied de la balise, creuser un mini-puits avec la pelle jusqu'au niveau de la plaque laissée en place précédemment. La plaque ne doit pas être complètement découverte, seul une partie doit être apparente afin de repérer le niveau de fin de prélèvement, et donc la quantité de neige à prélever
- On doit obtenir un puits assez large pour pouvoir basculer les tubes sans heurter les parois du puits (environ 50cm x 50cm)
- Une des parois du puits doit être bien verticale, le prélèvement se faisant parallèlement à cette paroi. Pour ce faire, on pourra lisser la paroi du puits à l'aide de la raclette.
- Selon la hauteur de neige à prélever, choisir le matériel que l'on va utiliser : tubes de 30cm ou flacons de 10cm
- Ouvrir les deux sacs plastiques contenant les tubes (ou flacons) de prélèvement à l'aide des ciseaux. Ces deux sacs doivent rester l'un dans l'autre pour éviter de mélanger l'ordre des sacs au moment de remballer les tubes (ou flacons). Il est **ESSENTIEL** que le sac en contact direct avec les tubes (ou flacons) en fin de prélèvement soit le même qu'initialement pour éviter toute contamination.
- CHANGER DE GANTS PLASTIQUES

- SANS TOUCHER L'EXTERIEUR DES SACS PLASTIQUES, prendre un tube (ou un flacon) à l'intérieur
- Dévisser le bouchon du tube (ou flacon) et le poser sur la neige, face intérieure tournée vers le ciel
- Au dessus du niveau de la plaque, à environ 5cm en retrait de la paroi, enfoncer le tube à la main verticalement, en le tenant par le fond et en le maintenant parallèle à la paroi du puits. Si la neige est trop dure, s'aider d'un autre flacon de prélèvement pour enfoncer le tube dans la neige.
- Lorsque le tube est complètement enfoncé, le basculer vers soi, en s'aidant de la raclette pour le dégager si nécessaire.
- Revisser le bouchon en prenant soin de ne pas mettre ses doigts à l'intérieur et de ne pas toucher les bords intérieurs du tube.
- Poser le tube enfoncé verticalement dans la neige, à côté de soi.

- A CE MOMENT, IL EST TRES IMPORTANT QUE LA PERSONNE QUI N'EFFECTUE PAS LES PRELEVEMENTS NOTE LE NUMERO GRAVE SUR LES TUBES OU FLACONS, ET L'ORDRE DANS LEQUEL CES TUBES ONT ETE UTILISES. L'opérateur peut lire à haute voix les numéros gravés sur les tubes au fur et à mesure qu'il les utilise, et la seconde personne les note dans son carnet.

- A l'aide de la raclette, mettre à plat la surface où l'on va enfoncer le deuxième tube
- CHANGER DE GANTS PLASTIQUES
- Prendre un deuxième tube (ou flacon), selon la hauteur de neige restant à prélever, et recommencer l'opération.
- CHANGER DE GANTS PLASTIQUES
- Idem avec un troisième tube (ou flacon) s'il y a vraiment beaucoup de neige ! Le prélèvement se fait jusqu'à ce que le tube touche la plaque de repérage.
- Remettre les tubes (et/ou flacons) dans les sacs intérieurs respectifs sans mettre ses doigts dans le sac.
- Fermer avec un élastique le sac intérieur ainsi que le sac extérieur.

- Ranger ces sacs contenant les échantillons dans le sac congélation contenant déjà une brique de congélation pour garder les échantillons congelés.
- Ne laisser jamais les échantillons en plein soleil. Il faut absolument éviter la fonte et le regel des échantillons.
- Dégager la plaque de repérage à l'aide de la pelle plastique blanche.
- Couper le collier de serrage en plastique à l'aide des ciseaux et sortir la plaque de la neige.
- Remettre la neige à niveau avec la pelle plastique blanche (on doit absolument éviter de laisser un tas de neige à côté du site).
- Positionner la plaque de repérage au pied de la balise sur la neige remise à niveau, et fixer cette plaque avec un nouveau collier de serrage.
- Ranger le matériel (pelle, raclette) dans les sacs plastiques en PE, fermer avec un élastique.
- Retourner à la zone A pour ôter la combinaison.
- Ranger la combinaison dans un sac plastique en PE fermé avec un élastique.

- A ce stade du prélèvement, les échantillons doivent être rapidement transférés dans un congélateur, **dans leur sacs plastique d'origine**, en attendant d'être récupérés par le laboratoire de glaciologie de Grenoble. Si vous ne devez pas redescendre tout de suite (par exemple, le temps de manger), vous pouvez recouvrir de neige les sacs contenant les échantillons, afin de limiter la fonte de ces derniers.
- Par la suite, l'ensemble du matériel (hors échantillons) sera stocké dans un grand sac plastique entre chaque sortie sur le terrain.

E - CARNET D 'OBSERVATIONS

Ce carnet devra vous suivre dans tous vos déplacements, vous y noterez essentiellement les paramètres demandés ci-dessous, mais encore toute observation que vous jugerez utile, en vous aidant de schémas succincts si nécessaire.

Paramètres essentiels, à noter impérativement :

- Date et lieu du prélèvement
- Conditions climatiques sur le site (soleil, vent, température approximative...)
- **Numéros des tubes utilisés et ordre dans lequel ils ont été enfoncés.**

Pour ne pas mélanger l'ordre chronologique des chutes de neige, il est très important de noter l'ordre dans lequel ont été prélevées les différentes couches de neige. L'utilisation d'une stratégie identique pour chaque prélèvement est utile.
On enfoncera donc les tubes par numéro croissants : le tube comportant le numéro le plus petit sera enfoncé en premier, le numéro le plus élevé sera utilisé en dernier. Ainsi, le numéro le plus petit correspondra à la neige la plus fraîchement tombée.

- Toute observation sur l'état du site (traces de pas, endommagement des balises, perte de matériel, formation de congères aux abords du site, état de la neige, présence d'épines de sapin...)

- Toute observation sur le déroulement du prélèvement (passage de randonneurs, de scooters des neiges, doigts en contact avec l'intérieur du bouchon ou l'ouverture du tube...)

Il est très important de noter tout incident venant perturber cette procédure, vous nous permettrez ainsi de remettre en cause les résultats analytiques que nous obtiendrons, et de pas tirer de conclusion erronées.

Dans ce carnet devra également figurer la date des chute de neige (ou de pluie) que vous aurez pu observer dans votre région (durée, intensité...) entre deux prélèvements.

Exemple de présentation du compte-rendu du prélèvement :

Site de prélèvement : l'Alpe d'Huez- ISERE (38)

Coordonnées : .....

Date des chutes de neige observées depuis le prélèvement précédent du 15 décembre :
(A noter au fur et à mesure chez vous)

18 décembre dans la nuit - environ 3 cm de neige
20/12 - redoux
24/12 toute la journée - environ 10 cm
25/12 matin - environ 5 cm
26/12 - présence d'une couche de poussière rouge sur la neige
29/12 et 30/12 toute la journée - environ 15 cm

Prélèvement du 5 janvier 1998 -10h30

Conditions climatiques sur le site :
- Vent assez fort-3 ^{0}C- peu de soleil

Hauteur de neige relevée sur la balise : 45 cm (dernier prélèvement :15 cm)
⇒ 30 cm à prélever environ

Nos des tubes utilisés : tube 35 (surface))- flacon 124 (jusqu'à la plaque)

Etat du site :
La neige est poudreuse, il y a des traces de randonneurs à environ 20m du site de prélèvement

Difficultés rencontrées lors du prélèvement :
difficultés à garder les sacs en place à cause du vent
Un tube (No 64) m'a échappé des mains et j'ai touché le haut du tube à l'intérieur avec mes gants en voulant le retenir.
La balise a été retrouvée légèrement penchée et la plaque de repérage est oblique.

F - SUIVI DES OPERATIONS - CONTACTS

Lorsque les prélèvements auront été effectués, et que les échantillons seront stockés au congélateur, le matériel de prélèvement sera stocké dans son sac plastique en attendant les prochaines chutes de neige et la prochaine sortie sur le terrain.
C'est à vous de choisir la date de votre prochain prélèvement, en fonction de la quantité de neige qui s'est déposée. Approximativement, on choisira de retourner sur le site, à chaque fois qu'il aura neigé 20 cm.
On peut tout aussi bien attendre qu'il y en ait 50 cm, mais le prélèvement sera alors plus complexe et il faudra s'assurer qu'il n'y a pas eu de redoux pendant cette période, auquel cas, il est préférable de prélever la neige avant qu'elle n'ai fondue !
Le phénomène de redoux peut ne pas entraîner la fonte totale de la neige, par contre il peut y avoir percolation, c'est a dire que de la neige récente va se retrouvée entraînée plus bas dans le manteau neigeux. On ne pourra alors plus différencier les dépôts de métaux lourds dans les différentes couches de neige, ce qu'il faut absolument éviter.

Lorsque vous arriverez à cours de tubes ou flacons de prélèvement, il deviendra nécessaire de me contacter pour je puisse venir relever les échantillons stockés d'une part, et vous donner à nouveau du matériel pour continuer les prélèvements d'autre part.

Vous pourrez me contacter (Audrey VEYSSEYRE) :

- Au laboratoire de Glaciologie de 9h à 18h30 : 04-76-82-42-12
- En laissant un message à Christophe FERRARI au laboratoire :04-76-82-42-51
- A mon domicile, si vous ne pouvez me joindre par les précédents moyens: 04-76-03-29-38
- En laissant un message au domicile de Christophe FERRARI en dernier recours : 04-76-98-94-96

Je vous souhaite à tous beaucoup de courage pour ces prélèvements qui seront parfois difficiles, mais qui pourront aussi occasionner de bons moments, et d'avance, un très grand merci pour votre participation à cette étude qui n'aurait pu prendre une telle envergure sans vous.

Etablissement	Activité	Commune	Dpt	Rejets atmosphérique de poussières (en tonnes par an)
Péchiney Electrométallurgie	Electrométallurgie	Marignier	74	
Péchiney Electrométallurgie	Electrométallurgie	Passy	74	
Péchiney Rhenalu	Fonderie d'Aluminium	Cran Gevrier	74	
Forges de Maurienne		St Michel de Maurienne	73	
Métaltemple	Fonderie de précision	St Michel de Maurienne	73	
Péchiney Electrométallurgie	Electrométallurgie	Montricher Albanne (Maurienne)	73	63
Aluminium Péchiney	Aluminium première fusion	St Jean de Maurienne	73	182
Elf Atochem	Solvants	La Chambre	73	84
Ugine Savoie	Aciérie	Ugine	73	2
Ascométal Allevard	Aciérie	Le Cheylas (Sud-Isère)	38	1689
Wheelabrator	Aciérie	Le Cheylas (Sud-Isère)	38	
Bonmartin SA	Fonderie d'alliages cuivreux	Domène (Grenoble agglomération)	38	
Péchiney Electrométallurgie	Electrométallurgie	Livet et Gavet	38	
Aluminium Péchiney	Production aluminium	Rioupéroux	38	10
Fonderies de l'Isère	Fonderie de fontes	La Verpillère	38	
Tréfimétaux	Fonderie d'alliages cuivreux	Pont de Chéruy	38	
Aciéries de Bonpertuis	Aciérie	Apprieu	38	225 (en 1996)
Faramet	Fonderie de métaux non ferreux	Vaulx en Velin	69	
Metaleurop	Fonderie de plomb	Arnas	69	2 (dont 1: plomb)
Elf Antar France	Raffinage et chimie du pétrole	Feyzin	69	477
Péchiney Electrométallurgie	Electrométallurgie	Bellegarde	01	100
Péchiney Electrométallurgie	Electrométallurgie	Anglefort	01	142

Implantation des plus gros sites industriels émetteurs de poussières en Région Rhône-Alpes

ANNEXE 4.2.

Etablissement	commune	Dpt	Quantité incinérée en tonnes/an	Rejets atmosphériques de poussières en tonnes/an
Sidefage	Bellegarde	01	70000	
ccag complexe thermiques	La Tronche	38	133000	5
Tredi Salaise	Salaise sur Sanne	38	101000	8
-	Bourgoin Jallieu	38	66800	-
UIOM Oisans	Livet et Gavet	38	-	-
Courly UIOM Sud	Lyon	69	245000	23
UIOM SMVTOM	Villefranche sur Saône	69	32900	19
Valorly SA	Rillieux la pape	69	165200	10
District Urbain Cluse Chambéry	Chambéry	73	89900	1
Novergie SA	Valezan	73	15100	-
Simtom d'Albertville	Gilly sur Isère	73	21300	11
Sivom de Haute-Tarentaise	Tignes	73	8200	NC
-	St Martin de Belleville	73	4200	-
-	Villarlurin	73	2800	-
Sila	Chavanod	74	82100	4
Sitom des vallées du Mt Blanc	Passy	74	52900	2
Sivom de la Région de Cluses	Marignier	74	37900	4

Installations d'incinération de déchets en région Rhône-Alpes. Quantités incinérées en 1998 et rejets atmosphériques de poussières (en tonnes par an)

ANNEXE 5.1.

Concentrations en pg/g des échantillons collectés au cours de l'hiver 1997-98

Origine	Date	equiv. eau	Zn	Pb	Cu	Cd	Al	Na
(massif)	prélèvement	(g)	ppt	ppt	ppt	ppt	ppt	ppt
Vanoise	23/02/98	51	3464	654	144	32	27600	18900
Vanoise	23/02/98	289	1220	191	44	7,5	2583	19300
Vanoise	11/03/98	108	7203	654	150	83	22430	31530
Vanoise	16/04/98	62	1035	278	90	7	10030	10900
Belledonne	07/01/98	209	2529	234	110	10	2447	53950
Belledonne	21/01/98	262	3065	271	71	42	6517	54010
Belledonne	20/03/98	132	1424	272	180	10,5	4250	31420
Belledonne	20/04/98	241	1487	656	202	13	3100	38300
Gdes Rousses	29/12/97	50	2592	85	64	152	1480	17260
Gdes Rousses	24/01/98	169	370	62	30	5,5	7534	13720
Gdes Rousses	19/04/98	83	480	181	59,5	28	1000	11000
Chartreuse	22/12/97	295	3778	975	270	42	3235	33460
Chartreuse	07/01/98	104	2794	490	138	19	4601	136550
Chartreuse	15/01/98	48	5051	566	148	58	13180	104050
Chartreuse	22/01/98	365	1551	1150	160	28,2	8500	98000
Chartreuse	01/03/98	251	1408	679	130	38,7	20500	57000
Maurienne	28/01/98	180	524	0	23	5	1000	9695
Maurienne	28/01/98	201	458	66	35	14	4620	26480
Maurienne	28/01/98	265	300	0	16	7,5	2560	12320
Maurienne	26/02/98	45	1000	230	24	21	21000	?
Maurienne	22/04/98	204	1038	1544	195	9,5	14380	23200

Maurienne	22/04/98	78	670	250	80	62	26000	13000
Hte Maurienne	25/02/98	210	859	417	181	8	15000	59380
Hte Maurienne	10/03/98	56	3982	440	210	59	4000	18800
Hte Maurienne	01/04/98	27	1555	3169	120	35	23000	26000
Oisans	19/12/97	39	1887	366	277	128	115000	88125
Oisans	22/12/97	45	3422	34	31	194	5150	2170
Oisans	28/12/97	18	1085	0	31	32,5	2620	12410
Oisans	21/01/98	123	2367	107	160	10	10780	12040
Oisans	26/02/98	28	1563	1713	290	22,8	54000	27000
Oisans	10/03/98	26	1684	1426	420	18,4	40000	17000
Oisans	14/04/98	87	1231	281	0	33,8	40000	17000
Queyras	15/01/98	310	674	272	0	22,6	12000	39900
Queyras	30/01/98	43	1160	377	92	12	23000	14500
Queyras	10/03/98	171	1362	1351	180	9	105000	88000
Queyras	22/04/98	157	165	90	0	1	10000	10700
Vercors	06/01/98	223	8933	502	115	72	4456	120800
Vercors	06/01/98	262	11440	611	193	155,5	5900	79600
Vercors	17/01/98	201	4064	568	104	16	10780	86240
Vercors	20/01/98	199	11860	747	196	33,5	3532	331200
Vercors	30/01/98	23	24240	4248	834	184	11670	97000
Vercors	24/02/98	89	5053	2195	156	18,5	6301	20380
Vercors	10/03/98	172	1795	764	151	92,5	3800	51260
Vercors	14/03/98	64	3923	766	161	81	2800	31670
Vercors	09/04/98	75	992	233	113	6	8004	12385
Vercors	13/04/98	142	4185	657	270	13	12930	70400
Vercors	20/04/98	98	3318	1129	149	16	4708	67270

Pelvoux	06/01/98	283	1751	312	80	14	11610	26020
Pelvoux	03/02/98	102	1906	310	316	47	18500	11
Pelvoux	16/04/98	53	1320	350	103	18,5	13500	9,5
Champsaur	27/12/97	112	2628	94	109	56,5	5828	19520
Champsaur	27/12/97	72	2134	168	254	46,5	7687	65900
Champsaur	03/01/98	108	1029	714	68	28	32960	39460
Champsaur	15/01/98	61	13700	843	195	360	126000	82320
Champsaur	27/01/98	153	243	27	60	3	3194	3600
Champsaur	24/02/98	41	2600	1229	309	52	150300	70500
Champsaur	10/03/98	78	3913	62	46	85	5303	11440
Champsaur	10/04/98	245	653	158	194	15	4838	45430
Champsaur	21/04/98	166	1146	135	165	19,5	8706	24600
Chablais	31/12/97	90	18310	55	47	236	9964	41825
Chablais	13/01/98	251	2879	156	50	14	3047	34420
Chablais	23/01/98	288	679	60	30	3,5	751	8358
Chablais	23/01/98	54	3560	79	71	71,5	7469	3000
Chablais	25/02/98	37	7483	725	180	162	6600	15300
Chablais	10/03/98	155	1858	653	181	23,5	18980	65450
Chablais	09/04/98	191	2559	2950	191	30	8040	35325
Chablais	22/04/98	352	935	431	0	6	6500	10500
Mt Blanc	09/01/98	135	1675	215	75	12	2000	143000
Mt Blanc	09/01/98	212	460	0	21	6	900	20740
Mt Blanc	21/01/98	271	869	87	20	8,5	1200	8625
Mt Blanc	26/02/98	57	2255	558	156	18	33000	18450
Mt Blanc	16/03/98	201	3069	436	134	22	36050	52375
Mt Blanc	25/03/98	24	12820	1654	782	215	17950	51975
Mt Blanc	23/04/98	256	2370	318	99	7,5	7661	12082

Concentrations en pg/g des échantillons collectés au cours de l'hiver 1998-99

			Analyses par ICP-MS Haute Résolution à Venise									Analyses par SAAFG à Grenoble					
Origine	Date	équiv. eau	Zn	Pb	Cu	Cd	Ag	As	Cr	Ni		Zn	Pb	Cu	Cd	Al	Na
(massif)	prélèvement	(g)	ppt	ppt	ppt	ppt	ppt	ppt	ppt	ppt		ppt	ppt	ppt	ppt	ppt	ppt
Vercors	18/11/98	97	765	1824	83	24	1,9	16	33	40		1404	2885	173	47	20500	130000
Vercors	02/12/98	119	953	2746	50	12	1,2	19	19	39		867	3065	42	13	4300	6700
Vercors	22/12/98	30	1884	1158	169	24	1,9	55	52	100		1530	1112	195	21	35500	85000
Vercors	12/01/99	116,5	348	298	31	7	1,8	12	18	24		481	323	30	5,5	4900	20500
Vercors	12/01/99	175,1	570	364	64	10	2,7	21	36	69		622	250	50	10	21000	21000
Vercors	19/01/99	124,5	249	223	21	10	1,3	9	19	27		385	145	18	7	16000	4000
Vercors	02/02/99	421,8	1600	637	116	20	3,0	40	27	46		1406	588	124	9	3000	54000
Vercors	15/02/99	278	2638	938	219	30	5,1	49	53	106		1740	850	232	17	17500	130000
Vercors	10/03/99	395	763	413	98	11	1,2	17	23	43		460	130	85	5,4	24500	140000
Vercors	23/03/99	130	1148	420	103	20	2,7	29	24	41		860	300	180	9,5	3400	40500
Vercors	06/04/99	140	327	261	34	9	2,5	18	11	32		410	170	76	4	27000	7000
Vercors	14/04/99	173,5	968	446	108	15	3,0	32	22	44		760	340	137	7	8500	100000
Vercors	27/04/99	200	559	359	80	10	2,0	25	20	59		440	246	100	11,3	23000	35000
chartreuse	17/11/98	133	1280	1223	224	25	1,8	52	31	70		1280	1260	140	140	3500	140000
chartreuse	08/12/98	101	437	612	67	15	2,9	31	9	31		572	425	45	6	2500	24000
chartreuse	12/01/99	40,5	794	482	176	13	1,9	57	181	290		766	270	87	14	59000	7500
Chartreuse	02/02/99	438,5	1557	974	165	25	4,1	55	33	75		1568	1015	195	17,5	4300	93000
Chartreuse	16/02/99	360	1475	634	160	19	2,0	34	16	64		1900	742	158	12	3500	130000
Chartreuse	25/02/99	303	561	197	71	9	1,3	15	16	43		563	440	106	13,6	4500	170000
Chartreuse	11/03/99	159,5	896	269	106	20	1,3	20	22	49		700	270	120	15	10000	24000
Chartreuse	02/04/99	240	475	286	92	8	3,1	17	24	49		390	300	130	4	16500	7000

Gdes rousses	18/11/98	21,5	407	206	58	7	0,6	15	9	40		223	61	25	3	3500	44000
Gdes Rousses	19/01/99	46,2	507	324	87	10	0,7	48	48	210		427	210	57	6,5	42000	12500
Gdes Rousses	03/02/99	173,3	205	125	31	7	1,0	20	15	53		265	100	17	0	19000	3800
Gdes Rousses	27/02/99	174	137	58	21	3	1,0	6	6	19		278	128	58	5,7	7000	12000
Gdes Rousses	27/02/99	357,6	792	212	66	10	1,1	19	15	35		817	184	385	3	5500	130000
Gdes Rousses	19/04/99	240,7	425	166	49	7	3,6	14	13	39		365	160	140	4	10000	18500
Alpe Gd Serre	20/11/98	30,5	3886	2198	166	33	1,7	60	49	125		3346	1960	122	86	22500	10500
Alpe Gd Serre	03/12/98	91,3	1140	256	173	10	1,7	16	52	163		2207	393	275	33	26500	61000
Alpe Gd Serre	06/01/98	88,5	1065	337	100	31	3,2	21	19	39		1674	467	125	95	1950	100000
Alpe Gd Serre	21/01/99	70,5	575	1808	48	10	0,8	16	29	60		549	1535	30	16,5	9000	15500
Alpe Gd Serre	15/02/99	267	1796	486	131	19	1,4	32	17	69		1946	1203	115	38,5	10500	250000
Alpe Gd Serre	01/03/99	163	1129	623	152	20	1,0	48	23	77		1730	395	170	9,6	11000	150000
Alpe Gd Serre	11/03/99	87,2	360	161	60	6	0,9	12	10	27		210	110	73	4	1500	19500
Alpe Gd Serre	01/04/99	87,5	615	185	93	8	1,2	13	17	42		1160	710	207	5,5	51500	2200
Aravis	21/11/98	35,6	1114	572	104	38	0,7	39	29	36		1064	430	81	32	4200	82000
Aravis	29/11/98	30,4	5441	600	232	105	0,6	22	102	153		3465	510	129	114	35000	23000
Aravis	12/12/98	82,3	2144	662	121	43	0,6	21	73	71		1171	635	63	93	12300	73000
Aravis	17/01/99	27	4447	561	237	63	0,8	43	119	212		1730	490	156	40	40000	33500
Aravis	14/03/99	497,6	1750	325	131	21	0,6	23	55	68		580	290	97	13	18800	88000
Aravis	21/03/99	258	965	324	80	13	1,0	20	23	28		315	250	40	4	5000	15000
Aravis	25/04/99	520	1065	467	99	15	1,1	24	30	39		605	455	115	5,5	12000	44000
Belledonne	19/11/98	134,1	2493	620	186	38	6,0	29	19	44		2913	894	234	21,5	11600	125000
Belledonne	02/12/98	65,1	4941	615	274	24	1,9	37	42	137		3270	1477	552	45	23500	11000
Belledonne	18/01/99	160	911	339	112	11	2,2	42	37	176		747	245	80	9,5	52000	24000
Belledonne	01/02/99	171,5	2110	690	135	20	2,6	24	37	63		1432	610	126	8	4500	35500
Belledonne	11/02/99	173,4	1290	377	73	15	1,6	20	10	27		1250	420	81	9,2	3500	32000

Belledonne	01/03/99	259,7	1541	388	168	14	0,8	30	23	55		1193	327	115	8,3	7500	200000
Belledonne	08/03/99	106,1	478	230	121	6	0,7	13	15	38		260	230	153	4	6200	23500
Belledonne	29/03/99	138,8	1474	623	256	11	1,5	36	85	203		770	410	195	4	42000	10000
Belledonne	07/04/99	107,9	3759	1263	372	33	2,3	78	62	85		1890	1150	564	21,5	7500	25500
Maurienne	07/12/98	314	959	119	57	17	0,5	21	17	121		1110	135	85	495	28000	15000
Maurienne	20/01/99	144,2	901	326	176	15	0,6	66	80	374		315	150	70	6	67000	19000
Maurienne	03/02/99	200	1121	238	85	14	1,2	26	40	110		596	144	45	7	23000	3500
Maurienne	10/03/99	595	1633	263	146	13	1,2	26	35	64		608	240	100	3,5	18000	62000
Mont blanc	19/11/98	225,4	505	124	37	7	0,9	12	17	18		670	240	47	12	2000	20000
Mont blanc	22/12/98	128	791	2634	123	13	1,3	335	32	57		843	2900	262	420	27000	36500
Mont blanc	12/01/99	128	557	332	36	14	1,2	27	26	40		725	210	52	3	13000	100000
Mont blanc	03/02/99	225	491	188	37	8	1,3	13	56	45		521	180	25	0	10000	3800
Mont Blanc	02/04/99	80	1555	580	211	18	2,0	30	54	123		980	680	298	15	57000	10000
Mont Blanc	02/04/99	1000	559	177	41	13	1,7	13	36	31		410	200	54	6,2	3500	24000
Mont Blanc	30/04/99	533,6	454	264	102	7	2,0	20	55	99		320	320	220	4	57000	22000
Oisans	29/11/98	14,2	2794	3177	175	16	0,8	30	111	197		2537	3025	262	19	27500	17800
Oisans	04/01/99	32,5	3648	2474	1095	25	3,0	755	446	4751		1770	1410	1010	12,5	150000	104000
Oisans	12/01/99	39,4	2072	1094	468	16	2,3	231	225	1350		1740	963	430	6,5	120000	13000
Oisans	15/01/99	19,2	310	327	32	8	1,9	25	15	68		279	321	10	83	20000	37500
Oisans	31/01/99	235,6	345	192	44	5	1,3	31	40	28		287	169	0	0	10000	3800
Oisans	15/02/99	182,5	637	368	45	11	4,0	26	11	33		435	270	60	2,7	20000	24500
Oisans	26/02/99	105,3	838	260	84	11	1,5	20	18	45		580	160	85	6	15000	110000
Oisans	08/03/99	100,2	417	88	38	4	4,0	14	12	21		635	36	65	5,6	19000	24000
Oisans	23/03/99	31,3	1690	611	205	24	1,8	39	61	178		1130	544	250	29	58000	39500
Oisans	19/04/99	173	676	984	53	10	2,0	12	18	36		800	2150	107	22,5	35000	55000
Chablais	01/12/98	221	512	115	41	6	1,7	9	19	23		351	90,5	10	0	5500	9000

Chablais	01/12/98	134,6	509	352	58	10	1,3	20	15	23		360	320	10	4	5000	12500
Chablais	21/12/98	141	791	682	56	12	1,5	13	46	22		550	620	51	7	5200	15000
Chablais	11/01/99	116,3	874	233	66	11	1,4	16	54	105		946	215	48	7,8	22500	18000
Chablais	04/02/99	207,5	453	149	20	5	1,8	8	20	13		412	127,5	10	0	2500	3500
Chablais	15/02/99	260	226	136	15	6	2,3	7	12	-		190	140	20	4	800	13000
Chablais	15/03/99	713,5	472	211	50	8	2,3	11	18	19		250	188	87	5,2	12000	86000
Chablais	24/03/99	70,1	560	197	44	9	3,9	12	16	16		260	166	55	6,6	6500	6000
Chablais	29/03/99	33,1	1485	311	180	10	1,6	13	29	51		530	300	225	7,5	21500	5250
Chablais	09/04/99	48,8	926	1370	72	15	3,7	20	25	34		550	1600	85	12,5	15000	5500
Chablais	22/04/99	231	652	2646	53	10	2,3	18	35	49		500	2920	75	7	41500	26500
Hte Maurienne	28/12/98	58,6	1051	293	93	21	1,6	72	27	112		750	280	123	24	32000	80000
Hte Maurienne	25/01/99	164,9	623	192	73	9	1,3	31	41	98		390	170	85	9	50000	28000
Hte Maurienne	16/02/66	731,5	1276	246	65	13	1,1	17	33	40		755	130	51	14,6	13500	10500
Hte Maurienne	11/03/99	295,3	1046	384	71	14	1,1	20	21	36		790	300	76	16,5	9000	108000
Queyras	07/01/99	50,8	1498	1091	546	17	2,7	64	627	1669		700	1130	713	29	133000	8800
Queyras	15/01/99	14,2	1147	741	496	11	1,9	47	484	1241		450	460	605	11	123000	5000
Queyras	22/01/99	12,6	1872	330	57	43	2,2	12	31	70		1230	365	68,5	44	12500	5400
Queyras	19/03/99	50,9	1720	1284	167	33	2,8	41	100	223		950	1500	300	30	130000	64000
Queyras	01/04/99	147,6	1417	617	323	16	1,9	29	-	-		900	670	240	9	43000	11500
Queyras	23/04/99	83	665	354	98	10	1,4	20	34	59		400	280	108	5,3	24000	9000
Champsaur	06/01/99	25,6	782	720	803	13	1,7	445	81	334		475	730	850	10,3	70000	23000
Champsaur	19/01/99	37,4	762	343	87	28	2,3	24	73	185		433	250	135	31	34500	7500
Champsaur	30/01/99	162,5	140	99	13	6	1,4	9	13	8		130	70	40	3	12500	3000
Champsaur	17/02/99	107,2	227	146	59	8	1,1	12	30	38		143	130	95	3	13500	6300
Champsaur	09/03/99	102	852	552	96	12	1,0	39	39	134		490	680	115	9	45000	58000
Champsaur	30/03/99	64	1852	1849	113	28	1,5	37	48	125		1184	2190	100	27,5	47000	24000
Champsaur	22/04/99	169,1	416	5113	44	9	1,1	15	14	32		330	7080	48	8,2	20000	8400

Pelvoux	?/12/1998	26	985	303	108	11	0,4	12	16	42		586	215	126	8,5	14000	14500
Pelvoux	?/12/1998	49,2	956	459	48	7	0,7	10	37	57		290	430	50	3	16000	2500
Pelvoux	19/01/99	47,4	1193	755	136	20	1,0	59	38	186		570	420	112	10,5	32000	26000
Pelvoux	02/02/99	132,9	719	371	87	7	0,7	57	48	189		345	440	106	3	48000	4000
Pelvoux	12/02/99	143,3	673	292	91	7	0,6	36	31	166		307	235	470	3	43000	7000
Pelvoux	09/03/99	119	6217	472	1105	27	2,6	29	62	181		2520	355	1150	17	7500	4E+07
Pelvoux	30/03/99	94,9	2070	942	388	17	0,9	40	96	235		1075	850	520	12	55000	20500
Pelvoux	20/04/99	84,2	867	350	57	12	1,6	22	12	36		576	390	145	6	11500	9000
Vanoise	18/01/99	136	715	237	193	16	2,8	66	52	383		550	205	410	8,5	30000	20000
Vanoise	02/02/99	196	1428	218	108	17	3,4	12	40	117		1090	295	195	26	11000	16000
Vanoise	12/02/99	146	940	139	43	8	2,3	9	39	22		735	100	78	3	1850	8500
Vanoise	05/03/99	96	1636	108	94	14	2,5	7	32	144		1155	70	157	11,5	18500	12000
Vanoise	17/04/99	98	1199	252	52	19	2,1	11	26	35		890	180	91	11	2900	8500

Flux journalier moyen - Hiver 97-98

Origine (massif)	Taille maille (km^2)	Période de prélèvements	Nb jours	Flux Zn $g.km^{-2}$	Flux Pb $g.km^{-2}$	Flux Cu $g.km^{-2}$	Flux Cd $mg.km^{-2}$	Flux Al $g.km^{-2}$	Flux Na $g.km^{-2}$
VANOISE	700	23/02/98 - 16/04/98	53	13,16	1,7	0,40	130	50	102
BELLEDONNE	900	07/01/98 - 20/04/98	104	9,21	1,5	0,56	85	17	190
GDES ROUSSES	450	29/12/97 - 19/04/98	112	0,87	0,1	0,06	50	7	19
CHARTREUSE	900	22/12/97 -30/03/98	100	13,06	4,9	0,98	190	52	403
MAURIENNE	700	28/01/98 - 22/04/98	85	3,44	2,1	0,37	80	46	96
HTE MAURIENNE	600	25/02/98 - 10/04/98	45	5,02	1,3	0,60	65	45	161
OISANS	1250	19/12/97 - 14/04/98	117	3,19	0,2	0,22	85	53	34
QUEYRAS	700	15/01/98 - 22/04/98	98	2,69	0,6	0,18	50	126	154
PELVOUX	600	06/01/98 -10/04/99	95	2,65	0,5	0,12	20	18	39
VERCORS	850	6/01/98 - 20/04/98	105	52,11	6,0	1,30	470	48	794
CHAMPSAUR	800	27/12/97 - 21/04/98	116	9,63	1,2	0,66	225	97	157
CHABLAIS	1300	31/12/97 - 22/04/98	113	11,22	4,1	0,45	115	42	163
MT BLANC	500	21/01/98 - 23/04/98	93	12,19	1,6	0,55	100	67	230

le flux journalier est calculé à partir du flux mesuré pour l'intégralité de la période de collecte, puis il est normalisé en fonction du nombre de jours de la campagne de prélèvements dans chacun des massifs

Flux journalier moyen - Hiver 98-99

Origine (massif)	Taille maille (km^2)	Période de prélèvements	Nb jours	Flux Zn $g.km^{-2}$	Flux Pb $g.km^{-2}$	Flux Cu $g.km^{-2}$	Flux Cd $mg.km^{-2}$	Flux Al $g.km^{-2}$	Flux Na $g.km^{-2}$	Flux As $mg.km^{-2}$	Flux Ag $mg.km^{-2}$	Flux Ni $mg.km^{-2}$	Flux Cr $mg.km^{-2}$
VANOISE	700	18/01/98 - 17/04/99	90	3,36	0,7	0,73	50	48	51	80	10,5	540	150
BELLEDONNE	900	19/11/98 - 07/04/99	140	6,67	2,6	0,91	55	80	333	160	10,0	415	165
GDES ROUSSES	450	18/11/98 - 19/04/99	153	1,66	0,5	0,62	10	36	184	60	5,5	150	50
CHARTREUSE	900	17/11/98 - 02/04/99	137	7,46	4,4	0,94	95	49	617	225	16,5	420	175
MAURIENNE	700	07/12/98 - 10/03/99	94	4,74	1,3	0,57	25	183	244	200	6,5	825	250
HTE MAURIENNE	600	28/12/98 - 11/03/99	116	3,92	1,0	0,36	80	99	215	125	6,5	275	70
OISANS	1250	29/11/98 - 19/04/99	142	2,20	2,3	0,38	30	99	125	190	8,0	870	160
QUEYRAS	700	07/01/99 - 23/04/99	107	1,29	1,3	0,50	25	112	30	60	3,5	570	225
PELVOUX	600	01/12/98 - 20/04/99	141	2,16	1,1	1,05	20	81	17215	90	3,0	390	115
VERCORS	850	18/11/98 - 27/04/99	161	6,79	4,7	0,86	80	114	529	210	19,0	395	205
CHAMPSAUR	800	6/01/99 - 22/04/99	107	1,17	1,3	0,33	30	83	52	100	3,0	200	80
CHABLAIS	1300	01/12/98 - 22/04/99	143	2,87	4,1	0,42	35	93	286	90	16,5	195	180
MT BLANC	500	19/11/98 - 30/04/99	163	3,52	1,7	0,79	40	145	186	110	11,0	355	280
Alpe du Gd Serre	-	20/11/98 - 01/04/99	133	5,41	2,7	0,48	105	50	417	95	5,0	255	200
ARAVIS	1500	21/11/98 - 25/04/99	156	3,17	1,8	0,44	75	66	265	110	4,0	245	80

conc. moyenne	Taille maille	Zn	Pb	Cu	Cd	Al	Na
manteau neigeux	(km2)	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	ng/g	ng/g
VANOISE	700	2686	346	82	26	10,2	20,8
BELLEDONNE	900	2225	372	135	21	9,7	74,5
GDES ROUSSES	450	634	98	44	36	4,7	13,5
CHARTREUSE	900	2414	899	181	35	1,9	27,3
MAURIENNE	700	591	368	64	14	7,9	16,5
HTE MAURIENNE	600	1516	672	181	20	13,6	48,6
OISANS	1250	2006	377	141	54	33,0	21,6
QUEYRAS	700	760	508	51	14	35,6	43,6
PELVOUX	600	1735	316	138	22	7,5	16,8
VERCORS	850	6935	795	173	63	6,5	105,6
CHAMPSAUR	800	2115	262	145	49	21,5	34,5
CHABLAIS	1300	1876	641	71	19	6,5	25,5
MT BLANC	500	1924	254	87	15	10,6	36,6

Concentration moyenne dans le manteau neigeux alpin pour l'hiver 1997-98
(calculé d'après l'intégralité du dépôt métallique et de la quantité d'eau dans chaque massif)

conc. moyenne	Taille maille	Zn	Pb	Cu	Cd	Al	Na	As	Ag	Ni	Cr
manteau neigeux	(km2)	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	ng/g	ng/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
VANOISE	700	884	185	192	13	12,7	13,5	22	2,7	142,2	39
BELLEDONNE	900	1393	549	190	12	16,7	69,5	33	2,1	87,0	34
GDES ROUSSES	450	492	153	185	3	10,8	54,5	17	1,6	44,3	14
CHARTREUSE	900	1130	666	142	14	7,4	93,5	34	2,5	63,5	26
MAURIENNE	700	698	188	84	5	27,0	36,0	30	1,0	121,3	36
HTE MAURIENNE	600	715	182	65	15	18,0	40,0	23	1,1	50,0	31
OISANS	1250	657	677	114	10	30,0	37,5	57	2,4	260,5	48
QUEYRAS	700	741	744	287	15	64,0	17,0	33	2,0	545,3	214
PELVOUX	600	857	422	417	8	32,0	-	36	1,2	155,5	46
VERCORS	850	894	618	113	11	15,0	70,0	27	2,5	52,0	27
CHAMPSAUR	800	369	527	104	10	26,0	16,3	43	1,3	85,3	35
CHABLAIS	1300	370	527	54	5	12,0	37,0	12	2,1	25,3	23
MT BLANC	500	486	396	108	6	20,0	25,5	16	1,6	52,0	41
Alpe du Gd Serre	-	1594	793	141	32	15,0	123,0	28	1,4	71,6	23
ARAVIS	1500	669	373	93	16	14,0	56,0	23	0,9	54,2	43

Concentration moyenne dans le manteau neigeux alpin pour l'hiver 1998-99

Secteur Masse d'air	Site	Date de collecte	Concentration (pg/g) Pb	Ba	206/207	208/207	206/204
4	Grenoble	20/11/98	1210		1.1374 ± 0.0006	2.4144 ± 0.0012	18.39 ± 0.02
4	Alpe du Gd Serre	20/11/98	1135	619	1.1493 ± 0.0006	2.4229 ± 0.0012	17.50 ± 0.02
4	Aravis	29/11/98	590	234	1.1490 ± 0.0006	2.4242 ± 0.0012	17.70 ± 0.02
4	Alpe du Gd Serre	03/12/98	385	461	1.1455 ± 0.0006	2.4165 ± 0.0012	17.74 ± 0.02
4	Alpe du Gd Serre	06/01/99	440	114	1.1279 ± 0.0006	2.3983 ± 0.0012	17.25 ± 0.02
4	Alpe du Gd Serre	21/01/99	1300	175	1.1507 ± 0.0006	2.4234 ± 0.0012	17.84 ± 0.02
4	Alpe du Gd Serre	01/03/99	534	218	1.1401 ± 0.0006	2.4135 ± 0.0012	17.64 ± 0.02
4	Alpe du Gd Serre	11/03/99	18.6	50	1.1392 ± 0.0022	2.4080 ± 0.0017	17.60 ± 0.09
4	Belledonne	08/3/99	115	195	1.1435 ± 0.0006	2.4163 ± 0.0012	
4	Vercors	10/03/99	338.5	182	1.1443 ± 0.0006	2.4157 ± 0.0012	17.62 ± 0.02
4	Chartreuse	11/03/99	110	179	1.1390 ± 0.0006	2.4111 ± 0.0012	17.33 ± 0.02
4	Champsaur	09/03/99	463	525	1.1472 ± 0.0006	2.4184 ± 0.0012	17.49 ± 0.02
4	Oisans	08/03/99	225	316	1.1435 ±0.0015	2.4135 ± 0.0028	17.80 ± 0.05
3	Alpe du Gd Serre	15/02/99	508	85	1.1391 ± 0.0002	2.4074 ± 0.0008	17.68 ± 0.028
3	Haute Maurienne	16/02/99	177	515	1.1507 ± 0.0006	2.4302 ± 0.0012	16.17 ± 0.02
3	Chablais	24/03/99	139	88,5	1.1441 ± 0.0011	2.4162 ± 0.0028	17.80 ± 0.15
3	Chamonix	24/03/99	115	281	1.1487 ± 0.0006	2.4209 ± 0.0012	17.94 ± 0.02
3	Alpe du Gd Serre	01/04/99	59.5	233,	1.1443 ± 0.0012	2.4128 ± 0.0023	17.70 ± 0.096
3	Grenoble	15/04/99	300	171	1.1394 ± 0.0006	2.4185 ± 0.0012	17.65 ± 0.02
3	Grandes Rousses	19/04/99	44	134	1.1451 ± 0.0006	2.4193 ± 0.0012	17.64 ± 0.02
3	Pelvoux	20/04/99	292	282	1.1607 ± 0.0006	2.4232 ± 0.0012	17.89 ± 0.02
2	Mont Blanc[f]	26/02/98	473.5	703	1.1438 ± 0.0006	2.4168 ± 0.0012	17.73 ± 0.02
1	Maurienne	10/03/99	87	332	1.1513 ± 0.0006	2.4279 ± 0.0012	17.71 ± 0.02
1	Queyras	22/01/99		719	1.1455 ± 0.0006	2.4263 ± 0.0012	
1	Queyras	01/04/99	295	288	1.1441 ± 0.0006	2.4147 ± 0.0012	17.62 ± 0.02

Composition isotopique et concentration en plomb et barium des échantillons de neige collectés dans différents sites du massif alpin. Les échantillons sont classés par secteur d'arrivées de masse d'air, tels que 4: "Atlantique pur", 3: "Atlantique - GB", 2: "Europe de l'Est", 1: "Afrique du Nord".

Altitudes (m)	Mn*	Zn*	Cu*	Pb*	Cd*	Al	Ag	Pt	Pd	U	Li
1150	1306	749	191	809	32	73500	1,21	0,51	2,9	2,2	234
1625	770	615	231	1764	36	55000	1,38	0,52	3,2	23,8	249
1986	201	348	96	503	38	17000	0,92	0,57	3,3	2,7	231
2250	119	96	26	257	11	9900	0,82	0,52	1,6	2,3	221
2310	583	208	28	198	12	57500	0,73	0,47	1,9	3,2	230
2710	189	139	22	94	8	7600	0,64	0,48	1,8	2,0	220
3080	57	110	12	65	13	4050	0,67	0,52	2,1	1,4	222
3532	85	454	27	94	60	8350	0,65	0,42	4,2	2,6	225

Altitudes (m)	Mo	Sn	Sb	Ba	Au	Bi	B	V	Fe	Co	Ti
1150	30	216	41	561	0,72	21,0	480	62	10867	6,3	105
1625	30	212	85	569	0,70	8,5	467	111	12627	6,8	266
1986	18	229	57	206	0,70	6,6	471	27	3880	6,9	41
2250	16	192	15	93	0,78	4,4	455	18	1247	1,1	15
2310	18	154	8	226	0,76	1,7	390	35	5100	3,5	95
2710	14	213	13	59	0,76	1,7	466	22	2082	3,2	36
3080	13	262	16	64	0,79	2,0	777	7	384	1,2	3
3532	14	238	41	77	0,83	2,3	481	4	2889	6,1	8

*Les concentrations des éléments analysés par GFAAS et ICP-MS sont données en tant que moyenne lorqu'il existait un bon accord les valeurs par ICP-MS ont été gardées lorsque nous suspections une contaminations pour les échantillons analysés à Grenoble

La précision sur ces données est de l'ordre de 10%

Concentrations en pg/g déterminées pour des échantillons prélevés le 13/03/98 dans la vallée deChamonix à différentes altitudes

Altitudes (m)	Mn*	Zn*	Cu*	Pb*	Cd*	Al	Ag	Pt	Pd	U	Li
2050	1523	1294	210	596	23	170500	1,8	1,3	3,6	6,6	333
2240	1601	892	162	525	17	187000	1,5	1,1	3,7	9,0	311
2422	549	853	44	248	23	21000	1,0	0,96	4,2	2,0	290
2550	660	293	44	197	14	19000	0,95	1,0	2,7	1,8	286
2810	2312	445	151	277	12	128500	1,2	0,78	2,9	11,0	285
3150	362	178	28	106	6	13500	0,6	0,60	2,3	0,9	288

Altitudes (m)	Mo	Sn	Sb	Ba	Au	Bi	B	V	Fe	Co	Ti
2050	40	383	32	391	0,86	14,0	831	189	18486	275	382
2240	32	409	25	518	0,97	5,2	872	121	16963	200	371
2422	18	436	10	165	0,91	1,4	707	42	3533	120	23
2550	17	371	10	163	0,89	1,1	789	29	2331	62	61
2810	17	297	12	354	0,97	1,9	716	56	8184	222	245
3150	11	278	5	77	0,97	0,5	536	14	1051	83	19

*Les concentrations des éléments analysés par GFAAS et ICP-MS sont données en tant que moyenne lorqu'il existait un bon accord les valeurs par ICP-MS ont été gardées lorsque nous suspections une contaminations pour les échantillons analysés à Grenoble

La précision sur ces données est de l'ordre de 10%

Concentrations en pg/g déterminées pour des échantillons prélevés le 26/02/98 dans la vallée de la Maurienne à différentes altitudes

Vallée Chamonix (26/03/99)

Altitude (m)	Zn	Pb	Cu	Cd	Al	Na	Cl	SO4	% Pb
	ppt	ppt	ppt	ppt	ppb	ppb	ppb	ppb	naturel
3508	780	70	56	19	6	4	10,9	89,0	1,9
3242	123	30	1	2	9,5	3	6,9	119,3	7,0
2986	441	68	10	20,5	14	6	7,5	109,5	4,5
2723	394	140	15	21	48	8,5	20,1	105,6	7,5
2433	164	77	1	2	28	5			8,0
2176	332	200	40	7	57	12	26,0	140,6	6,3
1915	380	240	20	3,5	63	8	24,4	101,4	5,8
1655	370	185	52	8	57,5	7,5	22,0	139,0	6,8
1410	450	410	111	9	27	15	45,1	146,8	1,4
1230	956	915	356	18	48	57	122,2	191,1	1,2
897	3100	1050	1210	20	68	150	249,4	164,8	1,4

Vallée Maurienne (10/03/99)

Altitude	Zn	Pb	Cu	Cd	Al	Na	Cl	SO4	% Pb
	ppt	ppt	ppt	ppt	ppb	ppb	ppb	ppb	naturel
3100	430	n.d.	110	5	13,5	21	70,8	122,0	
2856	95	n.d.	40	3	19,5	4,6	22,8	71,6	
2646	225	50	80	3	12,5	25	79,3	131,8	5,5
2480	1293	150	130	20	19,5	28,5	72,2	168,3	2,9
2241	340	170	146	3	35	17	45,4	186,0	4,5
2071	610	440	265	7,5	54	39	83,9	313,1	2,7
1830	380	200	40	3	3,5	5,5	21,5	183,1	0,4
1655	240	250	850	3	11,5	10,5	26,5	150,4	1,0
1445	750	1180	100	5	160	30	39,2	61,8	3,0

Concentrations déterminées sur les sites de la vallée de Chamonix et de la Maurienne à différentes altitudes au cours de l'hiver 1999

PUBLICATIONS

1) HEAVY METALS IN FRESH SNOW COLLECTED AT DIFFERENT ALTITUDES IN THE CHAMONIX AND MAURIENNE VALLEYS, FRENCH ALPS: INITIAL RESULTS

Audrey VEYSSEYRE[1], Kerno MOUTARD[1], Christophe FERRARI[1, 2], Katja VAN DE VELDE[1], Carlo BARBANTE[3, 4], Giulio COZZI[3], Gabriele CAPODAGLIO[3, 4] and Claude BOUTRON[1, 5 *](accepté - sous presse)

2) LEAD ISOTOPIC RATIOS IN FRESH SNOW AND AEROSOLS IN THE FRENCH ALPS

(soumission prévue août 2000)

Audrey Veysseyre[1], Andreas Bollhöfer[2,*], Kevin Rosman[2], Christophe Ferrari[1,3] and Claude Boutron[1,4]

HEAVY METALS IN FRESH SNOW COLLECTED AT DIFFERENT ALTITUDES IN THE CHAMONIX AND MAURIENNE VALLEYS, FRENCH ALPS: INITIAL RESULTS

Audrey VEYSSEYRE[1], Kerno MOUTARD[1], Christophe FERRARI[1, 2], Katja VAN DE VELDE[1], Carlo BARBANTE[3, 4], Giulio COZZI[3], Gabriele CAPODAGLIO[3, 4] and Claude BOUTRON[1, 5 *]

[1]*Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, 54, rue Molière, B.P. 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

[2]*Institut des Sciences et Techniques, Université Joseph Fourier de Grenoble, 28 Avenue Benoît Frachon, B.P. 53, 38041 Grenoble, France*

[3]*Dipartimento di Scienze Ambientali, Universita Ca Foscari di Venezia, Dorsoduoro 2137, 30123 Venezia, Italia*

[4]*Centro di Studio sulla Chemica e le Tecnologie per l'Ambiente, CNR, Dorsoduoro 2137, 30123 Venezia, Italia*

[5]*Unités de Formation et de Recherche de Physique et de Mécanique, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), B.P. 68, 38041 Grenoble, France*

* Corresponding author : Phone : 33.4.76.82.42.00 ; Fax : 33.4.76.82.42.01 ; e-mail : boutron@glaciog.ujf-grenoble.fr

Submitted to "Atmospheric Environment" on July 7, 1999

Revised version submitted on January 14, 2000

ABSTRACT

The Chamonix and Maurienne valleys, French Alps, are major pathways for international truck and automobile traffic in Western Europe since they give access to the transalpine Mont Blanc and Frejus road tunnels. Moreover, the seasonal snow pack, which accumulates from autumn to spring in these two valleys, is a major contributor to fresh water resources for a large number of people, especially in large cities such as Geneva, Lyon and Grenoble. During winter 1998, we have collected a series of snow samples from two well identified snowfall events at various altitudes ranging from 1150 to 3532 m on the sides of these two deep valleys. They were analysed for Li, B, Ti, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pt, Au, Pb, Bi and U by Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Micro Concentric Nebulization (DF - ICP - MS - MCN). Ultraclean procedures were used for field sampling and laboratory analysis. The results show surprisingly low concentration values. With the exception of Li, Sn and B, concentrations are found to decrease with increasing altitude. Crustal enrichment factors larger than ±10 times the mean crustal abundance are observed for Cu, Zn, Li, Mo, Pb, Ag, Bi, B, Sb, Sn, Cd, Au, Pt and Pd, strongly suggesting contributions from non-crustal sources for these metals, especially local and/or regional anthropogenic sources. Significant contributions are likely to originate from truck and automobile traffic, electrometallurgical and electrochemical industries and municipal incinerators. These data provide with a unique snapshot of the situation which prevailed in the two valleys before the disaster which occurred on March 29 in the tunnel of Mont Blanc, which resulted into a massive fall of the traffic in the Chamonix valley and a parallel rise in the traffic in the Maurienne valley.

Keyword index: heavy metals, snow, Alpine valleys, Mont Blanc tunnel, local pollution

1. INTRODUCTION

In the recent decades, there has been an increasing interest in heavy metals (Merian, 1991) in atmospheric precipitation and their possible environmental effects, see for instance Galloway *et al.* (1982), Munger and Eisenreich (1983), Barrie *et al.* (1987), Barrie and Schemenauer (1989), Muhlbaier Dasch and Wolff, (1989), Atteia (1994), Poissant *et al* (1994, 1997), Riemann et *al.* (1996), Gregurek *et al.* (1999) and Simonetti *et al.* (1999). This is to a large extent because the atmospheric wet deposition pathway of numerous heavy metals potentially toxic to humans and other organisms is of major significance to many ecosystems.

Precipitation in deep alpine valleys represents a very interesting case because it is characterised by rather unique parameters. Local emissions of heavy metals to the atmosphere are indeed very significant as a consequence of extremely intense international and regional road traffic (with a large proportion of trucks), industry (especially electrometallurgy and electrochemistry which were set up in these valleys to take advantage of hydroelectricity) and various other sources such as refuse incineration. Moreover, there are very large differences in altitude, up to several kilometres, from the bottom of the valleys to the top of the surrounding mountains. Precipitation then occurs as snow during part of the year, especially for the mid or high altitude sides of the valleys. It means that there will be a time delay between heavy metals wet deposition in the seasonal snow cover from autumn to spring and heavy metals transfer to the local environment (soil, vegetation, rivers...) when snow cover melting occurs. Also, these large differences in altitude result into characteristic vertical structures of the local atmosphere, with frequent thermal inversions during winter months and important vertical exchanges during the rest of the year (Van de Velde *et al.*, 1998; Anquetin *et al.*, 1999).

The Chamonix and Maurienne valleys (Figure 1) are certainly two of the most interesting alpine valleys to be studied. They are indeed followed by the two main transalpine road links between France and Italy, which are extensively used for international truck traffic originating from all over Western Europe. These road links take advantage of the Mont Blanc and Frejus French-Italian road tunnels (Figure 1) which were opened to traffic in 1965 and 1980 respectively. Another distinct feature is that they are extremely deep valleys: as an example, the difference in altitude between the bottom of the Chamonix valley and the summit of Mont Blanc which directly overlooks the valley is ~ 3700 m. Finally, they are

surrounded by large high altitude permanent cold snow and ice fields which have the potential to provide with time series of historical changes in heavy metals deposition since the Industrial Revolution (Van de Velde *et al.*, 1998, 1999, 2000a, b; Heisterkamp *et al.,* 1999; Rosman *et al.,* 2000).

We present here initial data on heavy metals in snow collected at different altitudes ranging from 1150 to 3532 m in these two valleys. They were obtained by analysing fresh snow deposited during two snowfall events in February and March 1998. The analyses were performed by the ultrasensitive DF-ICP-MS-MCN (Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Micro Concentric Nebulization) technique.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Sampling sites and snowfall events

The snow samples from the Chamonix valley (Figure 1) were collected on March 13, 1998, at eight locations whose altitude ranged from 1150 to 3532 m (Figure 2). The lowest sampling site at 1150 m altitude was located in Les Houches at the bottom of the valley. The 2310 m site was located near the Plan de l'Aiguille station of the Aiguille du Midi cable car. The six other sampling sites were along the Vallée Blanche ski trail which goes down from Aiguille du Midi (altitude: 3842 m) to Chamonix along the Geant, Tacul and Mer de Glace glaciers.

The most recent snow that covered the Chamonix valley on March 13 was snow which fell on March 8 and March 11. Four-day back trajectories indicate that the corresponding air masses originated from the Atlantic Ocean (March 8) and the North Sea (March 11), respectively. The thickness of the snow layer from the March 8 and March 11 events was ~ 10 cm at the bottom of the valley and ~ 40 cm above 2500 m. Sampling was restricted to that particular snow layer, which could be easily identified at the different sampling sites.

The snow samples from the Maurienne valley (Figure 1) were collected on February 26, 1998, at six locations whose altitude ranged from 2050 to 3150 m, Figure 3. The lowest

sampling site at 2050 m was ~ 1100 m above the floor of the valley since there was unfortunately no snow left on the ground below that altitude. The four sites between 2422 and 3150 m were reached using the cable car and chair lifts of the Orelle-Val Thorens ski resorts. The highest one was located on the Chaviere glacier of the Vanoise national park.

The most recent snow that covered the Maurienne valley on February 26 fell on February 22 and February 23. Four-day back trajectories show that the air masses originated from the Atlantic Ocean. The thickness of the corresponding snow layer was ~ 10 cm at the lowest site and ~ 35 cm at 3150 m. Sampling was restricted to that particular snow layer which was easily recognisable.

It should be mentioned that the 3532 m site in the Chamonix valley and the 3150 m site in the Maurienne valley are the highest suitable sites which can be reached by cable car or chair lift in these valleys, without having recourse to helicopters whose use is strictly limited in these areas.

2.2. Sampling procedures

Since many data on heavy metals in precipitation are now considered to be unreliable because proper precautions were not taken to avoid sample contamination (see for instance Barrie *et al.*, 1987), we decided to collect the samples using the same stringent contamination free procedures used for the collection of surface snow in Greenland and Antarctica (Boutron *et al.*, 1993; Boutron, 1995; Candelone *et al.,* 1995, 1996).

The sampling sites were selected so that they were as far away as possible from local contamination sources such as ski trails, cable cars stations, trees or exposed rocks. The operators left their skis away, and put on full clean room clothing and shoulder length polyethylene gloves before walking to the exact sampling site. The snow was collected by pushing ultraclean low-density conventional polyethylene (LDPE) 200 ml vials vertically into the snow. These vials had been extensively cleaned with ultrapure nitric acid (Paulsen *et al.,* 1988) and water in a clean laboratory as described in detail in Boutron (1990) and Ferrari *et*

al. (2000). They were packed in double acid cleaned LDPE bags and brought back frozen to the laboratory. The samples were kept frozen until analysis.

At each sampling site, two parallel samples were collected within an horizontal distance of ~ 50 cm to have a first insight into the spatial variability of heavy metals concentrations.

2.3. Analytical procedures

The samples were melted at room temperature in the LDPE sampling vials inside a class 100 laminar flow clean bench inside the clean laboratory (Boutron, 1990). They were acidified with ultrapure nitric acid (Paulsen *et al.,* 1988) to make 0.5 % solutions. Li, B, Al, Ti, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pt, Au, Pb, Bi and U were then determined by DF-ICP-MS-MCN using a Finnigan MAT « Element » sector field mass spectrometer. Working conditions are given in detail elsewhere (Barbante *et al.*, 1997, 1999 a, b). The precision ranged from ± 10 % to ± 20 % depending on the metals and the concentrations levels.

We also measured certified reference riverine water (SLRS 3, Riverine Reference Material for Trace Metals, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada). As shown in Table 1, our values agree very well with the certified values for the metals for which such values are available.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Heavy metals concentrations measured in the snow at the fourteen sampling sites (eight in the Chamonix valley and six in the Maurienne valley) are given in Tables 2 and 3. For each site, the quoted values are the mean values for the two parallel samples collected at the site.

3.1. Character of the data

A striking feature of the data shown in Tables 2 and 3 is that the concentrations measured in the snow in the two valleys are extremely low. With the exception of Al and Fe which are major constituents of rock and soil (Wedepohl, 1995), most concentrations are in the sub ng/g range, and several elements are in the pg/g range.

For at least part of the elements, these concentrations are much lower than those given for « rural » areas (« rural » is generally defined as areas outside urban centres but within populated regions, Barrie *et al.,* 1987) in many papers, especially papers published before the ~ mid 1980's. As an illustration, Cd concentrations for snow in rural areas in North America and Europe listed in the review by Galloway *et al.* (1982) range from ~ 150 to 7000 pg/g. This is much higher than what we observe. This is also the case for instance for Ag: our values (range: 0.58 - 1.8 pg/g) are more than one order of magnitude lower than those (range: 23 - 84 pg/g) quoted for rural areas in North America by Galloway *et al.* (1982).

Although differences in the sampling sites, especially regarding the altitudes, could explain partially these pronounced discrepancies, it is our feeling that they mainly just reflect the fact that many published data on heavy metals in precipitation were plagued by contamination problems during field sampling and/or laboratory analysis as already suggested for instance by Barrie *et al.* (1987).

Obviously, we have taken benefit of the fact that we used the ultraclean sampling and analytical techniques previously developed in our laboratories for our Greenland and Antarctic research programmes. These ultraclean protocols directly derive from the pioneering work of Clair Patterson at the California Institute of Technology (Patterson and Settle, 1976). A similar situation recently occurred for heavy metals in the water of the Great Lakes (Nriagu *et al.,* 1993; Cheam *et al.*, 1992). Taking benefit of the ultraclean procedures developed for deep ocean water sampling and of a modern ultrasensitive analytical technique (Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry), the authors demonstrated that many published data for heavy metals in the water of the Great Lakes are erroneously too high by orders of magnitude.

3.2. Comparison with the data previously published for alpine snow

The only data to which our values can be directly compared are those published by Batifol and Boutron (1984a) for aged snow collected in 1973 at Col du Midi, i.e. the 3532 m sampling site in the Chamonix valley in the present work. For all the elements measured by Batifol and Boutron, 1984 a (Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Ag, Cd and Pb), the present data are lower than the earlier values. Part of these differences are probably linked to the fact that the earlier data were obtained from the analysis of aged snow influenced by post depositional processes such as dry deposition. Also, the snow analysed by Batifol and Boutron (1984 a) dated from the 1970's, i.e. a decade during which Pb emissions to the atmosphere peaked in France and Western Europe (Larbey and Bain, 1988; Monna *et al.*, 1997; Heisterkamp *et al.*, 1999). However, there is no doubt that these differences are also largely due to the unreliability of the earlier data. This is clear for Ag: for this metal, the earlier data were ~ 25 times higher than the present ones.

Our data can also be compared with those obtained by Atteia (1994) for snow or rain collected from January 1990 to November 1991 at a 2000 m site (Argentiere) in the Chamonix Valley. Our values are comparable with these earlier data for V, Fe and Pb. For Mn, B, Ba and especially Cu and Zn, on the other hand, our values are much lower than those of Atteia (1994) are. For instance, our value for Zn at the 1986 m site - 348 pg/g - is two orders of magnitude lower than the Zn value - 27500 pg/g - given by Atteia (1994). The fact that such a major difference is observed for Zn, i.e. a metal for which contamination problems are very critical, points again to a lack of control of contamination problems in the earlier work. It emphasises the worrying fact that even nowadays, many data on heavy metals in precipitation are unfortunately still highly unreliable.

Finally, the data obtained in this work for the high altitude sites can also be compared with those previously published for snow collected at several high altitude sites in the Swiss and Austrian Alps by Wyttenbach *et al.* (1977), Petit (1977) and Jaworowski *et al.* (1981) (see the review by Batifol and Boutron, 1984b). For most metals, our data are again much lower than these earlier data which were probably highly unreliable.

These comparisons are for only part of the metals measured in this work. Many metals presented in Tables 2 and 3 were indeed, to our knowledge, never measured in snow in « rural » areas. This is for instance the case for Pd, Pt and U.

3.3. Spatial variability

As a first insight into the small scale variability of heavy metals concentrations in the snow, two parallel samples were collected within an horizontal distance of ~ 50 centimetres at each site. In most cases, the concentrations measured in the parallel samples are found to be in excellent agreement. For Zn and especially Cd, however, rather large differences (up to a factor of five) were observed for a few sites. Obviously, it will be necessary in the future to collect numerous parallel samples at least at a few locations, with distances between the samples ranging from a few decimetres to a few hectometres to assess the spatial variability in heavy metals concentrations.

3.4. Variations of the concentrations as a function of the altitude of the sampling site

To our knowledge, there have been very few reliable investigations of changes in heavy metals concentrations in the snow pack as a function of altitude, especially for very large ranges of altitudes such as those dealt with in our work. Recent studies on the effect of altitude were indeed rather focused on species such as persistent organic pollutants (POPs) whose sources and behaviour in the environment are very different from those of heavy metals (see, for instance, Wania and MacKay, 1996 and Blais *et al.,* 1998).

Tables 2 and 3 show that there is a general decrease in the concentrations of part of the metals as a function of the altitude of the sampling site. The amplitude of the decrease varies however from one metal to the other. Also, it happens that the data obtained for some sites disturb the trend. This is for instance the case of the 3532 m site in the Chamonix valley, which gives higher concentration values for various metals than the 3080 m site in the same valley. This is also the case for the 2810 m site in the Maurienne valley. These last discrepancies are probably linked with local parameters such as the presence of nearby rock outcrops.

For several metals, however, our data show rather constant concentrations irrespective of the altitude of the sampling site. This is clearly the case for Li, B, Pd, Pt and Au. It suggests that these last metals probably originate from long range transport from rather distant sources.

It must however be emphasised that these data are for only two snowfall events, and that the observed features are likely to be modified before subsequent snowfall events by post depositional processes such as dry deposition.

3.5. Crustal enrichment factors

In order to evaluate the relative contribution from natural (e.g. rock and soil dust) versus anthropogenic sources, the metals concentrations in the snow can be expressed in the form of crustal enrichment factors (EF_c). EF_c is defined as the concentration ratio of a given metal to that of Al (or any other element which derives mainly from rock and soil dust) normalised to the same concentration ratio characteristic of the upper continental crust (Wedepohl, 1995). For example, the enrichment factor for Pd is thus: EF_c (Pd) = $[Pd/Al]_{snow}$ / $[Pd/Al]_{crust}$. However, given the large variations in the composition of rock and soil, enrichment factors within ~ ± 10 times the mean crustal abundance (i.e. EF_c values ranging from ~ 0.1 to 10) do not likely demonstrate the input from sources other than rock and soil dust. Conversely, any EF_c value significantly larger than ~ 10 will strongly suggest contributions from other natural sources and/or anthropogenic sources. According to Muhlbaier and Wolff (1989), elements with EF_c values between ~ 10 and 500 are considered moderately enriched, indicating one or several other sources in addition to the crustal material. Finally, elements with EF_c values greater than ~ 500 are considered highly enriched, suggesting a severe anthropogenic contribution.

In this study, crustal enrichment factors were calculated for each sampling site in each valley. Figure 4 shows the observed range for each metal, together with the mean EF_c value, for the two valleys. For convenience, the elements were arranged as a function of increasing mean EF_c values for the Chamonix valley, i.e. the valley for which we have the largest number of samples and the greatest range of altitudes.

From Figure 4, it can be noticed that besides Al, seven other metals, namely Ti, Fe, Ba, Co, Mn, V and U, show mean EF_c values between ~ 0.1 and 10, then indicating that rock and soil dust is an important source for these metals. Eight metals are found to be moderately enriched (Cu, Zn, Li, Mo, Pb, Ag, Bi and B), whereas the remaining six metals (Sb, Sn, Cd, Au, Pt and Pd) fall into the highly enriched category. It shows that these fourteen metals mainly derive from natural sources other than rock and soil dust and/or anthropogenic sources.

Other possible natural sources are sea salt spray, volcanoes, wild forest fires and marine and continental biogenic sources (Nriagu, 1989, 1998). Our data do not allow to quantitatively evaluate the possible contributions from these sources. When considering the distance from the ocean and the altitude, it is however clear that contribution from sea salt spray and marine biogenic sources is very small. Contribution from volcanic emissions is also certainly very limited since the closest active volcanoes (Etna, Stromboli and Vesuvius) are ~ 800 km south-east of the two valleys. Finally, there are virtually no forest fires at that period of the year.

It is then clear that the metals with moderate or high enrichment factors, namely Cu, Zn, Li, Mo, Pb, Ag, Bi, B, Sb, Sn, Cd, Au, Pt and Pd mainly derive from anthropogenic sources.

3.6. Contribution from anthropogenic sources

We shall present here only a brief qualitative description of some of the possible sources, since the large number of metals investigated in this work and the great variety of source categories (see, for instance, Pacyna (1984), Pacyna *et al.* (1984), Nriagu and Pacyna (1988), Pacyna and Graedel (1995), Olendrzynski *et al.* (1996), Pacyna (1998) and Nriagu (1998)) and geographical areas make any quantitative diagnosis extremely difficult.

3.6.1. Local (within valley) sources

The first category of sources to be considered is local (within valley) sources. An obvious candidate is the enormous automobile and truck traffic in the two valleys associated with the transalpine Mont Blanc and Maurienne road tunnels, Figure 1. As an illustration, ~

1750000 automobiles and ~ 750000 trucks went through the Mont Blanc tunnel in 1996. For the Frejus tunnel, the corresponding figures were ~ 550000 and 750000, respectively. In addition, the Maurienne valley is also followed by a heavily circulated international double track railway, which goes through the rail tunnel of Frejus, built during the late nineteenth century. However, this is an electrified railway that mainly depends upon hydroelectric and nuclear electricity.

The intense automobile and truck traffic in the valleys are certainly responsible for the emission of a wide range of metals at the bottom of the valleys, see, e.g., Cass and McRae (1986), Huang et *al.* (1994) and Pacyna (1998). Amongst the metals for which these emissions are likely to be important are Pb, Pt and Pd. With regard to Pb, it must be reminded that a significant percentage of petrol powered automobiles in France and Italy are still pre-catalyst cars which do use leaded petrol, with a lead content of 0.15 g/l (see, e.g., Heisterkamp *et al.* (1999)). On the other hand, an ever increasing percentage of the petrol powered cars are equipped with catalytic exhaust pipes which contain Pt and/or Pd and/or Rh (see, e.g. Heck and Farrauto, 1995). Recent studies have conclusively shown that significant quantities of these last metals are widely dispersed into the environment as a consequence of the abrasion and deterioration of these catalytic exhaust pipes (Barefoot, 1997; Helmers and Mergel, 1998). Finally, the combustion of diesel fuel used by trucks and part of the automobiles is certainly responsible for the emission of significant quantities of different metals (see, e.g., Pacyna (1986, 1998)).

Other possible sources of heavy metals are the cities which are located in the valleys. For the Chamonix valley, it is mainly the small city of Chamonix itself (~ 10000 inhabitants), which is located right at the foot of the sampling area. The other cities in the area are further away (the closest ones, Saint Gervais (~ 5000 inhabitants) and Sallanches (~ 13000 inhabitants) are ~ 15 km away). The city of Geneva (~ 200000 inhabitants) is ~ 60 km away, Figure 1. In the Maurienne valley, there are several small cities, especially Modane (~ 5000 inhabitants), Saint Michel de Maurienne (~ 3000 inhabitants) and Saint Jean de Maurienne (~ 10000 inhabitants). Modane and Saint Michel de Maurienne are ~ 10 km from the sampling area, while Saint Jean de Maurienne is ~ 20 km away. Amongst the possible sources for heavy metals are municipal waste incinerators, which are known to be responsible for the

emission of various metals, especially Ag (see, for instance, Wadge and Hutton (1987), Hester and Harrison (1994) and Cooney (1999)).

Finally, significant contributions could originate from the electrometallurgical and electrochemical industries, which were set up in the alpine valleys, especially in the Maurienne valley, as early as the end of the nineteenth century to take advantage of hydroelectricity. The main industries in the Maurienne valley nowadays include a large Al plant in Saint Jean de Maurienne (Aluminium Pechiney) and various other plants in Orelle (Elf Atochem), Saint Michel de Maurienne (Forges de Maurienne, Metaltemple), Montricher Albanne (Pechiney Electrométallurgie), Hermillon (Pechiney Hermillon), La Chambre (Elf Atochem, Pack Système Maurienne) and Epierre (Elf Atochem). Although abatement measures have now strongly reduced the emissions (especially fluorine emissions from the Al plant), these industries are probably still significant point sources for heavy metals in the valley. In the Chamonix area, on the other hand, there are no such industries, with the noteworthy exception of the Chedde plant of Pechiney Electrometallurgie in Passy ~ 12 km from Chamonix. Although there are quantitative inventories of SO_2 and NO_x emissions from these different industries (Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement Rhône-Alpes, 1997), such inventories are not available for heavy metals.

The great purity of the snow samples analysed in this work (Tables 2 and 3) is puzzling when considering these numerous possible local anthropogenic sources. A possible explanation is that the time delay between the end of the snowfall and field sampling was too short to allow for subsequent deposition of heavy metals from local sources through processes such as dry deposition.

3.6.2. Regional and European emissions

Anthropogenic inputs could also originate from non-local sources. This could be especially the case for metals such as Au, Pt and Pd for which high EF_c values are observed together with rather constant concentration values irrespective of altitude. Interestingly, Au and Pt are two metals which were also measured in an ice core drilled at Dome du Gouter, a high altitude (4250 m) site of the Chamonix valley ~ 4 km from our 3532 m site (Van de

Velde *et al.* (2000b). By comparing the Au/Pt concentration ratio in the ice with the Au/Pt ratio for different possible sources, especially Norilsk nickel ores, Van de Velde *et al.* (2000b) suggested that a significant fraction of Au and Pt in the ice could originate from long range transport from mining and smelting activities in areas such as the Kola Peninsula. The mean Au/Pt concentration ratio we observe for the Chamonix valley (Au/Pt = 1.5) and the Maurienne valley (Au/Pt = 0.98) are consistent with such an interpretation. These observed ratios are indeed much lower than the corresponding ratio for crustal material (Au/Pt = 6.2 (Wedepohl, 1995)) or cosmic dust (Au/Pt = 4.2 (Anders and Grevesse, 1989)). On the other hand, they are only slightly higher than the Au/Pt ratio for Russian nickel ores (Au/Pt ~ 0.7, Gregurek *et al.*, 1999).

Since the air masses corresponding to the snowfall events sampled in the Chamonix and Maurienne valleys originated either from the Atlantic Ocean or the North Sea (see section 2.1.), some contribution can be expected from regional sources in the Rhône-Alpes region in France or in Switzerland, i.e. the areas which are immediately West and North of the valleys, or from more distant areas in France, the United Kingdom, Benelux and Germany. Inventories of heavy metals emissions in these countries have been published by various authors (see, for instance, Pacyna (1984, 1998), Pacyna and Graedel (1995) and Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft Switzerland (1995)). These inventories show the importance of the emissions from non-ferrous metal manufacturing, iron and steel production, stationary fuel combustion and waste incinerators.

CONCLUSION

This work has provided with a first insight into the occurrence of numerous heavy metals in fresh snow from two well identified snowfall events collected at different altitudes in two deep alpine valleys which are characterised by an intense international automobile and truck traffic linked with the presence of two major transalpine road tunnels of European importance. Quite unexpectedly, the snow was found to be extremely clean, with very low concentrations of many metals. These unexpected findings probably result both from the exceptional cleanliness of the sampling and analytical procedures used in our work, and the

short time delay between the snow fall events and field sampling which limited inputs from local sources by post precipitation processes such as dry deposition.

Since the samples were collected, a major event happened. On March 24, 1999, a disastrous truck fire broke out right in the middle of the 11.6 km long Mont Blanc tunnel. Therefore, the Mont Blanc road tunnel was closed, and the truck and automobile traffic in the Chamonix valley fell down massively. Faced with this closure, truck companies from all over Europe had to find a rapid solution for their transalpine international traffic. The obvious solution was the Frejus road tunnel, giving a massive rise in the traffic in the Maurienne valley. At present, nobody knows when the Mont Blanc road tunnel will be opened again. In any case, it is very likely that the conditions will be different from those that prevailed before the fire. There are indeed indications that the truck and automobile traffics will be severely limited for safety reasons, and that there will be a great political pressure both at the French, Italian and European levels to have a significant fraction of the truck traffic moved to piggyback taking advantage of the present and future transalpine rail tunnels.

ACKNOWLEGDEMENTS

This work was supported in France by the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (grant nb 9793011), the Ministry of the Environment (grant nb 97036), Electricité de France, the Institut Universitaire de France, the University Joseph Fourier of Grenoble and the Institut National des Sciences de l'Univers. In Italy, it was performed in the framework of the Projects on « Environmental Contamination » and « Glaciology and Paleoclimatology » of the Italian Antarctic National Research Programme. It was financially supported by ENEA through co-operation agreements with the Universities of Venice and Milan. It is also part of the Galileo exchange programme, which kindly provided with financial support. We thank C. Vincent and the ski patrol of Orelle/Val Thorens for their kind guidance and assistance for field sampling.

REFERENCES

Anders, E. and Grevesse, N. (1989) Abundance of the elements: meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197-214.

Anquetin, S., Guilbaud, C. and Chollet, J.P. (1999) Thermal valley inversion impact on the dispersion of a passive pollutant in a complex mountainous area. *Atmos. Environ.* **33**, 3953-3959.

Atteia, O. (1994) Major and trace elements in precipitation on western Switzerland. *Atmos.Environ.* **28**, 3617-3624.

Barbante, C., Bellomi, T., Mazzadri, G., Cescon, P., Scarponi, G., Morel, C., Jay, S., Van de Velde, K., Ferrari, C. and Boutron, C.F. (1997) Direct determination of heavy metals at picogram per gram levels in Greenland and Antarctic snow by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spect.* **12**, 925-931.

Barbante, C., Cozzi, G., Capodaglio, G., Van de Velde K., Ferrari, C., Veysseyre, A., Boutron C., Scarponi, G. and Cescon P. (1999a) Determination of Rh, Pd and Pt in polar and alpine snow with microconcentric nebulization. *Anal. Chem.* **71**, 4125-4133.

Barbante, C., Cozzi, G., Capodaglio, G., Van de Velde K., Ferrari, C., Boutron, C. and Cescon P. (1999b) Trace element determination in alpine snow and ice by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulization. *J. Anal. Atom. Spect.* **14**, 1433-1438.

Barefoot, R.R. (1997) Determination of platinum at trace levels in environmental and biological material. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 309-314.

Barrie, L.A. and Schemenauer, R.S. (1989) Wet deposition of heavy metals. In *Control and Fate of Atmospheric Trace Metals*, eds. J.M. Pacyna and B. Ottar, NATO-ASI Series Vol. **C 268**, Kluwer, Dordrecht, pp. 203-231.

Barrie, L.A., Lindberg, S.E., Chan, W.H., Ross, H.B., Arimoto, R. and Church, T.M. (1987). On the concentration of trace metals in precipitation. *Atmos. Environ.* **21**, 1133-1135.

Batifol, F.M. and Boutron, C.F. (1984a) Atmospheric heavy metals in high altitude surface snows from Mont Blanc, French Alps. *Atmos. Environ.* **11**, 2507-2515.

Batifol, F.M. and Boutron, C.F. (1984b) Toxic metals and metalloids in high altitude alpine glaciers snow and ice. In *Proceedings of the Third European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Varese, Italy, eds. B. Versino and G. Angeletti, D. Reidel, Dordrecht, pp. 471-479.

Blais, J.M., Schindler, D.W., Muir, D.C.G., Kimpe, L.E., Donald, D.B. and Rosenberg, B. (1998) Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada. *Nature* **395**, 585-588.

Boutron, C.F. (1990) A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **337**, 482-491.

Boutron, C.F. (1995) Historical reconstruction of the Earth's past atmospheric environment from Greenland and Antarctic snow and ice cores. *Environ. Rev.* **3**, 1-28.

Boutron, C.F., Ducroz, F.M., Görlach, U., Jaffrezo, J.L., Davidson, C.I. and Bolshov, M.A. (1993) Variations in heavy metals concentrations in fresh Greenland snow from January to August 1989. *Atmos. Environ.* **27A**, 2773-2779.

Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Switzerland (1995). Vom menschen verursachte Schadtsoff-emissionen in der Schweiz 1900-2010, Bern, 1985, Schriftreihe Umweltschutz nb 256 (Dokumentationsdienst, Bundesamt für Umweltschutz, 3003 Bern).

Candelone, J.P., Bolshov, M.A., Rudniev, S.N., Hong, S. and Boutron, C.F. (1995) Bismuth in recent snow from central Greenland. *Atmos. Environ.* **29A**, 1843-1848.

Candelone, J.P., Jaffrezo, J.L., Hong, S., Davidson, C.I. and Boutron, C.F. (1996) Seasonal variations in heavy metals concentrations in present day Greenland snow. *The Sci. Tot. Environ.* **193**, 101-110.

Cass, G.R., and McRae, G.J. (1986) Emissions and air quality relationships for atmospheric trace metals. In *Toxic Metals in the Atmosphere*, eds. J.O. Nriagu and C.I. Davidson, Wiley, New York, pp. 145-171.

Cheam, V, Lechner, J, Sekerka, I., Desrosiers, R., Nriagu, J., and Lawson G. (1992). Development of a laser-excited atomic fluorescence spectrometer and a method for direct determination of lead in the Great Lakes waters. *Anal. Chim. Acta* **269**, 129-136.

Cooney, C.M. (1999) Researchers point to incinerator emissions as a major source of atmospheric lead concentrations. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 106A.

Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement Rhône-Alpes (1997) Etat de l'Environnement industriel en Rhône-Alpes, DRIRE Rhône-Alpes, 146, rue Pierre Corneille 69426 Lyon cedex 03, France

Ferrari, C.P., Moreau, A.L. and Boutron, C.F. (2000) Clean conditions for the determination of mercury in ice and snow samples. *Fresenius. Z. Anal. Chem.*, in press.

Galloway, J.N., Thornton, J.D., Norton, S.A., Volchok, H.L. and McLean, R.A.N. (1982) Trace metals in atmospheric deposition : a review and assessment. *Atmos. Environ.* **16**, 1677-1700.

Gregurek, D., Melcher, F., Niskavaara, H., Pavlov, V.A., Reimann, C. and Stumpfl, E.F. (1999) Platinum-group elements (Rh, Pt, Pd) and Au distribution in snow samples from the Kola Peninsula, NW Russia. *Atmos. Environ.* **33**, 3281-3290.

Heck, R.M. and Farrauto, R.J. (1995) *Catalytic Air Pollution Control-Commercial Technology*. Van Nostrand Reinhold, New York.

Heisterkamp, M., Van de Velde, K., Ferrari, C., Boutron, C.F. and Adams, F.C. (1999) Present century record of organolead pollution in high altitude Alpine snow. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 4416-4421.

Helmers, E. and Mergel, N. (1998) Platinum and rhodium in a polluted environment : studying the emissions of automobile catalysts with emphasis on the application of CSV rhodium analysis. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **362**, 522-528.

Hester, R.E. and Harrison, R.M. (1994) Waste incineration and the environment. *Issues in Environmental Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Huang, X., Olmez, I. and Aras, N.K. (1994) Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. *Atmos Environ.* **28**, 1385-1391.

Jaworowski, Z., Bysiek, M. and Kownacka, L. (1981) Flows of metals to the global atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 2185-2199.

Larbey, R.J. and Bain, J.R. (1988) Trends in the use of lead as a gasoline antiknock additive. Paper presented at the *International Lead and Zinc Conference*, The Associated Octel Company Limited, London, October 5-7.

Merian, E. (1991) *Metals and their Compounds in the Environment.* VCH, Weinheim, Germany.

Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B. and Lewis, J.T. (1997) Isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom - Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2277-2286.

Muhlbaier Dasch, J. and Wolf, T.J. (1989) Trace inorganic species in precipitation and their potential use in source apportionment studies. *Water Air Soil Pollut.* **42**, 401-412.

Munger, J.W. and Eisenreich, S.J. (1983) Continental-scale variations in precipitation chemistry. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 32A-42A.

Nriagu, J.O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* **338**, 47-49.

Nriagu, J.O. (1998) Global atmospheric metal deposition. In *From Urban Air Pollution to Extra-solar Planets*, ed. C. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, pp 205-226.

Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M. (1988) Quantitative assessment of world-wide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333**, 134-139.

Nriagu, J.O., Lawson G., Wong, H.K.Y. and Azcue, J.M. (1993) A protocol for minimizing contamination in the analysis of trace metals in Great Lakes waters. *J. Great Lakes Res.* **19**, 175-182.

Olendrzynski, K.S., Anderberg, J., Bartnicki, J., Pacyna, J. and Stigliani, W. (1996) Atmospheric emissions and depositions of cadmium, lead and zinc in Europe during the period 1955-1987. *Environ. Rev.* **4**, 300-320.

Pacyna, J.M. (1984) Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmos. Environ.* **18**, 41-50.

Pacyna, J.M. (1986) Emission factors of atmospheric elements. In *Toxic Metals in the Atmosphere*, eds. J.O. Nriagu and C.I. Davidson, Wiley, New York, pp 1-31.

Pacyna, J.M. (1998) Source inventories for atmospheric trace metals. In *Atmospheric Particles*, eds. R.M. Harrisson and R. Van Grieken, Wiley, New York, pp 386-423.

Pacyna, J.M. and Graedel, T.E. (1995) Atmospheric emissions inventories : status and prospects. *Ann. Rev. Energy. Environ.* **20**, 265-300.

Pacyna, J.M., Semb, A. and Hanssen, J.E. (1984) Emission and long-range transport of trace elements in Europe. *Tellus* **36B**, 163-178.

Patterson, C.C. and Settle, D.M. (1976) 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 collection and analysis. In *Accuracy in Trace Analysis*, ed. P. La Fleur. Natl. Bur. Stand. Spec. Publ. **422**, 321-351.

Paulsen, P.J., Beary, E.S., Bushee, D.S. and Moody, J.R. (1988) Inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of ultrapure acids. *Anal. Chem.* **60**, 971-975.

Petit, D. (1977) Etudes sur la pollution de l'environnement par le plomb en Belgique. Les isotopes stables du plomb en tant qu' indicateurs de son origine. Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles, Belgique.

Poissant, L., Schmit, J.P. and Béron, P. (1994) Trace inorganic elements in rainfall in the Montreal Island. *Atmos. Environ.* **28**, 339-346.

Poissant, L., Koprivnjak, J.F. and Matthieu, R. (1997) Some persistent organic pollutants and heavy metals in the atmosphere over a St Lawrence river valley site (Villeroy) in 1992. *Chemosphere* **34**, 567-585.

Riemann, C., Niskavaara, H., de Caritat, P., Finne, T.E., Ayras, M. and Chebuskin, V. (1996) Regional variation of snowpack chemistry in the vicinity of Nikel and Zapoljarnij, Russia, Northern Finland and Norway. *The Sci. Total Environ.* **182**, 147-158.

Rosman, K.J.R., Ly, C., Van de Velde, K and Boutron, C.F. (2000) A two century record of lead isotopes in high altitude alpine snow and ice. *Earth Planet. Sci. Lett.*, in press.

Simonetti, A., Gariepy, C. and Carignan, J. (1999) Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Québec, Canada: inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, in press.

Van de Velde, K.P., Boutron, C., Ferrari, C.P., Bellomi, T., Barbante, C., Rudnev, S. and Bolshov, M. (1998) Seasonal variations of heavy metals in the 1960s alpine ice: sources versus meteorological factors. *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, 521-533.

Van de Velde, K.P., Ferrari, C.P., Barbante, C., Moret I., Bellomi, T., Hong, S. and Boutron, C.F. (1999) A 200 year record of atmospheric cobalt, chromium, molybdenum and antimony in high altitude alpine firn and ice. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3495-3501.

Van de Velde, K.P., Boutron, C.F., Ferrari, C.P., Moreau, A-L., Delmas, R.J., Barbante, C., Bellomi, T., Capodaglio G. and Cescon P. (2000 a) A two hundred years record of atmospheric cadmium, copper and zinc concentrations in high altitude snow and ice from the French-Italians Alps. *Geophys. Res. Lett.,* in press.

Van de Velde, K.P., Barbante, C., Cozzi, G., Moret, I., Bellomi, T., Ferrari, C.P. and Boutron C.F. (2000 b) Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the eighteenth century. *Atmos. Environ.,* in press.

Wadge, A. and Hutton M. (1987) The cadmium and lead content of suspended particulate matter emitted from a U.K. refuse incinerator. *The Sci. Tot. Environ.* **67**, 91-95.

Wania, F. and MacKay, D. (1996) Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 390A-396A.

Wedepohl, K.H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1217-1232.

Wyttenbach, A., Rauter, R., Stauffer, B. and Schötterer, U. (1977) Determination of impurities in ice cores from the Jungfraujoch by neutron activation analysis. *J. Radio-analyt. Chem.* **38**, 405-413.

	Concentration (pg/g)	
Metal	Certified value	This work
Li	-	623
B	-	4249
Ti	-	280
V	300	338
Mn	3900	3861
Fe	100000	100500
Co	27	26.5
Cu	1350	1451
Zn	1040	1172
Mo	190	173
Pd	-	3.26
Ag	-	1.77
Cd	13	12.1
Sn	-	282
Sb	-	96.5
Ba	13400	11900
Pt	-	2.37
Au	-	1.85
Pb	68	73
Bi	-	1.8
U	45	54.5

Table 1. Certified reference river water SLRS 3 (Riverine reference material for trace metals, National Council of Canada, INMS, Ottawa, Canada K1AOR6) : comparison of the concentration values obtained in this work by DF-ICP-MS-MCN with the available certified values.

Altitude	Measured concentrations (pg/g)										
(m)	Li	B	Al	Ti	V	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Mo
1150[1]	234	480	73500	105	62	1310	10900	6.3	191	750	30
1625[2]	249	467	55000	266	111	757	12600	6.8	231	615	31
1986[3]	231	471	17000	41	27	201	3880	6.9	96	348	18
2250[4]	221	455	9900	15	18	119	1250	1.1	26	96	17
2310[5]	230	390	57500	95	36	583	5100	3.5	28	208	18
2710[6]	220	466	7600	36	22	189	2080	3.2	22	139	14
3080[7]	222	777	4050	3	7.5	57	330	1.2	12	110	13
3532[8]	225	481	8350	8	4	85	2890	6.1	27	454	14

[1]Les Houches ; [2]below Montenvers on Mer de Glace glacier ; [3]in front of Les Echelles on Mer de Glace glacier ; [4]on the glacier of Tacul ; [5]Plan de l'Aiguille; [6]at La Bédière on the glacier of Geant ; [7]under the Vallée Blanche cable car on the glacier of Geant ; [8]Col du Midi

Table 2. Chamonix valley : mean concentrations measured in fresh snow collected at various altitudes on March 13, 1998. The elements are ranked according to increasing atomic numbers.

Altitude	Measured concentrations (pg/g)										
(m)	Pd	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pt	Au	Pb	Bi	U
1150[1]	2.9	1.2	32	216	41	560	0.51	0.72	809	21	2.2
1625[2]	3.2	1.4	36	212	85	569	0.52	0.70	1760	8.6	24
1986[3]	3.3	0.92	38	230	58	206	0.57	0.70	503	6.6	2.8
2250[4]	1.6	0.82	11	192	15	94	0.52	0.78	257	4.4	2.3
2310[5]	1.9	0.74	12	154	8.5	226	0.47	0.76	198	1.7	3.2
2710[6]	1.8	0.65	8	213	13	59	0.48	0.76	94	1.7	2.0
3080[7]	2.1	0.67	13	262	16	64	0.52	0.79	65	2.0	1.4
3532[8]	4.2	0.65	60	238	41	77	0.42	0.83	94	2.3	2.6

[1]Les Houches ; [2]below Montenvers on Mer de Glace glacier ; [3]in front of Les Echelles on Mer de Glace glacier ; [4]on the glacier of Tacul ; [5]Plan de l'Aiguille; [6]at La Bédière on the glacier of Geant ; [7]under the Vallée Blanche cable car on the glacier of Geant ; [8]Col du Midi

Table 2. (continued). Chamonix valley : mean concentrations measured in fresh snow collected at various altitudes on March 13, 1998. The elements are ranked according to increasing atomic numbers.

Altitude	Measured concentrations (pg/g)										
(m)	Li	B	Al	Ti	V	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Mo
2050[1]	333	832	171000	382	189	1520	18500	275	210	1290	41
2240[2]	311	872	187000	372	121	1600	17000	200	162	892	33
2422[3]	290	708	21000	24	42	550	3530	120	44	853	18
2550[4]	286	789	19000	61	30	660	2330	62	44	293	17
2810[5]	285	716	129000	245	56	2310	8180	222	151	445	17
3150[6]	288	536	13500	19	14	360	1050	83	28	178	11

[1]In the vicinity of the chapel Notre Dame des Anges ; [2]in the comb of Arcellin ; [3]above Plan Boucher in a small glacial cirque ; [4]at the foot of the glacier of Bouchet ; [5]on the ridge of Rosael ; [6]on the glacier of Chavière.

Table 3. Maurienne valley : mean concentrations measured in fresh snow collected at various altitudes on February 26, 1998. The elements are ranked according to increasing atomic numbers.

Altitude	Measured concentrations (pg/g)										
(m)	Pd	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pt	Au	Pb	Bi	U
2050[1]	3.6	1.8	23	383	33	391	1.3	0.86	596	14	6.6
2240[2]	3.7	1.6	17	409	25	519	1.1	0.97	525	5.2	9.1
2422[3]	4.2	1.0	23	436	10	165	0.96	0.91	248	1.4	2.0
2550[4]	2.7	0.95	14	371	9.8	163	1.0	0.89	197	1.1	1.9
2810[5]	2.9	1.2	12	298	12	354	0.78	0.97	277	1.9	11
3150[6]	2.3	0.6	6	278	5.1	77	0.60	0.97	106	0.55	0.9

[1]In the vicinity of the chapel Notre Dame des Anges ; [2]in the comb of Arcellin ; [3]above Plan Boucher in a small glacial cirque ; [4]at the foot of the glacier of Boucher ; [5]on the ridge of Rosael ; [6]on the glacier of Chaviere.

Table 3 (continued). Maurienne valley : mean concentrations measured in fresh snow collected at various altitudes on February 26, 1998. The elements are ranked according to increasing atomic numbers.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Sketch map of the northern part of the French Alps showing the Mont Blanc and Frejus road tunnels and the main highways. The sampling areas in the Chamonix and Maurienne valleys are shown with rectangles identified by the abbreviations « CHA » and « MAU », respectively.

Figure 2. Sketch map showing the location of the sampling sites in the Chamonix valley. The city of Chamonix and the summit of Aiguille du Midi (altitude : 3842 m) are also shown as landmarks.

Figure 3. Sketch map showing the location of the sampling sites in the Maurienne valley. The village of Orelle and the summit of Pointe de Thorens (altitude 3266 m) are also shown as landmarks.

Figure 4. Crustal enrichment factors (EF_c) for fresh snow collected in February and March 1998 in two deep valleys in the French Alps. Triangles : mean EF_c values for the Chamonix valley. Squares : mean EF_c values for the Maurienne valley. The bars show the ranges in the EF_c values for the different sampling sites in each valley. For convenience, the metals are ranked on the abscissa based on increasing mean EF_c values for the Chamonix valley.

Lead isotopic ratios in fresh snow and aerosols in the French Alps

Audrey Veysseyre[1], Andreas Bollhöfer[2,*], Kevin Rosman[2], Christophe Ferrari[1,3] and Claude Boutron[1,4]

[1] *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, 54, rue Molière, B.P. 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France.*

[2] *Department of Applied Physics, Curtin University of Technology, GPO Box U 1987, Perth Western Australia, 6845, Australia.*

[3] *Institut des Sciences et Techniques, Université Joseph Fourier de Grenoble, 28 Avenue Benoît Frachon, B.P. 53, 38041 Grenoble, France.*

[4] *Observatoire des Sciences de l'Univers et Unité de Formation et de Recherche de Physique, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), B.P. 68, 38041 Grenoble, France.*

* Corresponding author : Phone : +61-8 9266-7314 ; Fax : +61-8-9266-2377 ; e-mail : rbollhoe@cc.curtin.edu.au

Submitted to … on July 28, 2000

ABSTRACT

Fresh snow samples, collected at 15 remote locations, and aerosols collected at one location, in the French Alps between November 1998 and April 1999, have been analysed for Pb concentration and Pb isotopes by Thermal ionisation mass spectrometry. The snow samples contained 19-1300 pg/g of Pb with isotopic $^{206}Pb/^{207}Pb$ ($^{208}Pb/^{207}Pb$) ratios that varied from 1.1279 to 1.1607 (2.3983 to 2.4302). Airborne Pb concentrations at one sampling site ranged from 0.42 - 5.96 ng/m^3 with isotopic ratios 1.1321-1.1427 (2.4029-2.4160). Air mass trajectories analysis combined with isotopic compositions of potential sources regions did not show discernible evidence of any long range atmospheric transport of pollutants. Isotopic ratios in the Alpine snow samples were generally higher than in urban France which, coupled with the relatively high Pb concentrations, suggested a regional anthropogenic source, probably Italy but possibly Eastern Europe. Background hemispheric aerosols may also contribute at lower concentrations. A comparison of isotopic ratios in snow and aerosols at the same location revealed slightly higher ratios in the snow. The lower ratio in the aerosols was considered due to the influence of local sources such as French leaded petrol.

Keywords: Lead isotopes, French Alps, fresh snow, aerosols

1. Introduction

Combustion of leaded gasoline was considered for a long time to be the major source of Pb contamination of the atmosphere (Pacyna *et al.*, 1984; Nriagu, 1990). However, since 1975 in the United States, and the mid-1980s in Europe, legislative measures have lead to a continuous reduction of lead in gasoline. As a consequence of this phasing-out, the abundance of lead in the atmosphere has decreased (Boutron *et al.*, 1991; Rosman *et al.*, 1993), but this element still remains mainly anthropogenic in atmospheric aerosols. However, as the Pb content of gasoline is reduced, other sources of airborne Pb will make a greater proportional contribution such as Pb emitted by industrial processes.

Atmospheric lead is associated with sub-micrometer particles, which leads to a long range transport and deposition over large areas of the earth. The mean residence time of Pb-rich aerosols in the atmosphere is 5-10 days and therefore Pb can be transported over long distances. This transport occurs within a few days, which enables the tracing of pollution aerosols over great distances (Settle and Patterson, 1982).

Lead has four naturally occurring stable isotopes (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb). ^{204}Pb is non-radiogenic, the three others are the end-products of the ^{238}U, ^{235}U and ^{232}Th radioactive decay, respectively (Dickin, 1995). Lead ores display a characteristic isotopic signature determined by the age of the deposit and the geochemical properties of U and Pb in the source rocks (Doe, 1970). In contrast to elemental ratios, the Pb isotopic signature is unaffected by geological and physico-chemical processes associated with smelting, refining or manufacturing. This and the atmospheric residence time of Pb makes it an ideal tool for tracing sources of atmospheric pollution.

The isotopic composition of Pb in the atmosphere is characterised by isotope abundance ratios which are different in different regions of the world, due mainly to anthropogenic Pb emissions. For instance, Bollhöfer and Rosman (2000a,b) recently surveyed Pb isotopic signatures in the southern and northern hemispheres showing distinct variations. Hopper *et al.* (1991) and Aberg *et al.* (1999) characterised Pb sources in Europe and Mukai *et al.* (1993) performed a similar study in Asia. Numerous localised investigations have also been carried out (e.g. Sturges and Barrie, 1987; Veron *et al.*,1999; Simonetti *et al.*, 1999).

This paper presents part of a two-years study of snow precipitation, carried out in a weakly contaminated ecosystem, in the French Alps (Veysseyre *et al.*, in prep.). The aims of this study were:

1) to identify the origin of the pollution using Pb isotopes.
2) to investigate the relationship between the Pb found in aerosols and snow collected at the same location.

2. Experimental procedures

2.1. Samples

From November 1998 to April 1999, aerosol and snow samples were collected from sites at different altitudes in the French Alps. Seven aerosol samples and eight fresh snow samples were gathered at a 1750m altitude remote site called "l'Alpe du Grand Serre", located 30km south-east of Grenoble, as shown in figure 1 and Table 1. During the same period, fifteen other fresh snow samples were collected in fourteen remote alpine sites whose altitude ranged from 1540 to 2700m, with an average altitude of 1900m. The location of these sites is given in Figure 1 and Table 1.

Samples were retrieved kilometres away from cities, industries, highways and main roads, in order to obtain a more regional atmospheric signal. Sampling sites were chosen in areas that were completely covered by snow, in order to reduce Pb contribution from plant or resuspended soil particles.

In addition, an aerosol sample was collected in Grenoble for one week in December 1999, in order to give an urban background reference. Two snow samples were taken at the same site immediately after the snow event. Leaded petrol was collected in Grenoble and Milan (Italy), to estimate the contribution to atmospheric pollution from automobile emissions, and in addition, Grenoble unleaded petrol was measured for its Pb isotopic composition.

2.2. Sampling

aerosols

The aerosol collection equipment used in this study is described by Bollhöfer *et al.* (1999). It consisted of a sampling monitor containing two filters, connected to a diaphragm pump via a flexible tube. The 37mm PTFE filters were 0.45μm front and 30-60μm back, and were extensively acid-cleaned before use. To avoid collecting resuspended soil particles, the monitor was mounted on a PVC stake, about 2m above ground level. Filters were removed after each snow event, at the same time the snow samples were collected. Consequently, a new filter was mounted and the pump restarted until the next snow event.

For the Grenoble filter, the air was pumped for one week at the University campus, 100m away from a calm street.

snow

After each snow event, fresh snow samples were collected using acid-cleaned LDPE tubes. They were pushed vertically into the snow along a pit wall dug with an acid cleaned LDPE shovel. These tubes had been extensively cleaned with ultrapure nitric acid and water in a clean laboratory as described in detail by Boutron (1990) and Ferrari *et al.* (2000). The tubes were then placed in double sealed polyethylene bags and kept frozen until they were analysed. Samples were collected by operators clothed in clean room coveralls and wearing polyethylene gloves. It is important to note that only the snow accumulated since the last snow event was collected. To achieve this, a LDPE sheet of 40cm x 30cm, was used as a reference level. It was fixed to a PVC stake and layed out again after each sampling operation. In this way, a snow sample coming from a particular air mass could be related to its source region.

The snow samples were melted at room temperature inside a clean laboratory at the Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) (Ferrari *et al.*, 2000). Aliquots were prepared in acid cleaned LDPE bottles, then frozen, and transferred to the Centre of Excellence in Mass Spectrometry (CEMS) at Curtin University (Perth, Australia) where the Pb isotopic ratios and concentrations were measured.

2.3. Sample preparation

The filters containing aerosols were leached of Pb with dilute HBr. No further chemical processing was carried out prior to analysis except in the case of the Grenoble filters where it

was necessary to purify the Pb using ion exchange. Details of these procedures are given by Bollhöfer *et al.* (1999).

The snow samples were melted inside a laboratory supplied with HEPA-filtered (High Efficiency Particle Arresting) air and were processed using ultra-clean procedures (Chisholm *et al.*, 1995). Sample weights of ~5g were taken from the bulk supply for each analysis. Samples were acidified by the addition of ~10μL of concentrated HNO_3 and a silica gel/phosphoric acid mixture was added. Samples were then evaporated together with $^{205}Pb/^{137}Ba$-enriched tracer in a teflon beaker, inside a teflon chamber. The addition of ^{205}Pb and ^{137}Ba tracers enabled simultaneously the determination of the isotopic composition of Pb and the concentration of Pb and Ba using isotope dilution mass spectrometry (IDMS), (Chisholm *et al.*, 1995; Jimi *et al.*, in prep). This solution of ^{205}Pb-enriched lead, calibrated against gravimetrically prepared solutions of lead, was quantitatively mixed with the leached sample for the aerosols samples, or directly with the snow samples. Isotopic analysis of the sample yielded the amount of Pb present.

The addition of Ba spike permitted crustal enrichment factors (EF_c) to be determined, giving an evaluation of the relative contribution from natural (e.g. rock and soil dust) versus anthropogenic sources. The crustal enrichment factor is defined as the concentration ratio of a given metal to that of any element which derives mainly from rock and soil dust (usually Al or Ba in our study) normalised to the same concentration ratio characteristic of the upper continental crust. Thus, the enrichment factor for Pb is: EF_c (Pb) = $[Pb/Ba]_{snow}$ / $[Pb/Ba]_{crust}$, where $[Pb/Ba]_{crust} = 0.0294$ is based on an average of element ratios given by Taylor (1964), Mason and Moore (1982), Taylor and McLennan (1985) and Wedepohl (1995).

2.4. Mass spectrometry

Lead isotope measurements were made using a VG 354 (FISONS Instruments) thermal ionisation mass spectrometer (TIMS).This instrument has a 90° sector field and was fitted with a 16-sample turret, a multi Faraday collector and a Daly collector system.

Samples were loaded onto the central filament of a triple rhenium filament, together with a silica-gel/phosphoric acid mixture. They were then briefly evaporated to dryness and brought to red heat, by passing a current of 1.5A through the filament, before mounting in the mass

spectrometer's carrousel. An extensive automatic degassing procedure was applied to all filaments prior to analysis.

Measurement bias in the isotopic ratios was corrected by analysing NIST SRM981 (National Institute of Standards and Technology) with each batch of samples. The correction for isotopic fractionation amounted to 0.12% ± 0.05% per mass unit for the Faraday collectors and 0.24% ± 0.06% per mass unit for the Daly collector system.

3. Results and discussion

3.1. Character of the data

The results from the lead isotope analysis are listed in Table 2 for the aerosols and Table 3 for the snow, in the form of the $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{208}Pb/^{207}Pb$ and $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios, specifying the isotopic composition of each sample. These values are given with the corresponding Pb and Ba concentration, for air in ng/m^3 and for snow in pg/g. Uncertainties shown for the $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{208}Pb/^{207}Pb$ and $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios are 95% confidence intervals and are mainly determined by the uncertainty in the fractionation correction. Accuracy in Pb and Ba concentration at the 95% confidence level is better than ± 15%.

Lead concentrations of the snow samples range from 0.02 to 1.3 ng/g and are of the same magnitude as those measured in 1998 at remote alpine sites (Veysseyre *et al.*, 2000) and a remote Canadian site (Simonetti *et al.*, 1999).

Crustal Enrichment factors of up to 271 show that Pb atmospheric emissions are controlled by anthropogenic sources. Given the large variations in the composition of rock and soil however, enrichment factors within ~ ± 10 times the mean crustal abundance (i.e. EF_c from ~ 0.1 to 10) are taken to represent crustal material. Conversely, EF_cs larger than ~ 10 will be taken to suggest contributions from anthropogenic sources and/or other natural sources. According to Muhlbaier and Wolff (1989), elements with EF_cs between ~ 10 and 500 are considered moderately enriched, indicating one or several other sources in addition to the

crustal material. Finally, elements with EF_cs greater than ~ 500 are considered highly enriched, suggesting a severe anthropogenic contribution.

3.2. Characterisation of the potential sources in France, in terms of isotopic composition

3.2.1. lead from automobile emissions

Leaded and unleaded gasoline collected in Grenoble in 1999 had $^{206}Pb/^{207}Pb$ ($^{208}Pb/^{207}Pb$) ratios of 1.0775 (2.3523) and 1.1368 (2.4149) respectively. According to the British company "Associated Octel" (Véron *et al.,* 1999), alkyllead added to French gasoline originates from a mixture of Australian ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.03-1.04) and Moroccan ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.16- 1.18) ores. Véron *et al.* (1999) estimated mean $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios for French leaded petrol during the 1994-95 period to be 1.06 ±0.02. Our value is also consistent with measurements by Alleman (1997), 1.068 - 1.122 (2.345 - 2.395) and Monna *et al.* (1997), 1.069 - 1.094 (2.350 - 2.377).

3.2.2. lead from natural rock erosion

In France natural lead derived from rocks and soils has a radiogenic isotopic signature of 1.19-1.21 (2.46-2.48). These values have been observed in the pre-industrial sediments of the Seine, Gironde, Loire and Rhône rivers, dated at more than 2000yr BP (Elbaz -Poulichet *et al.* 1986). This ratio is likely to be the same throughout France because natural Pb is almost entirely derived from Hercynian granites (Michard-Vitrac *et al.*, 1981).

3.2.3. lead from industrial emissions

Urban incinerators appear to have a relatively narrow range of isotopic ratios. For instance, recent studies give ratios, respectively of 1.1427-1.1547 (2.4266-2.4362) for southern France (Monna *et al.*, 1997), 1.154 (2.435) for northern France (Bertho, 1998), 1.1542-1.1559 (2.4233-2.4236) for Switzerland (Chiaradia and Cupelin, 1999), 1.142-1.160 for Germany (Hamester *et al.*, 1994) and 1.15 (2.42) for Japan (Mukai *et al.*, 1993).

Other industrial emissions such as from steel metallurgy have been identified in industrial regions of northern France, but they display a wider range of values :1.1786-1. 2226 (2.4205-2.4495) (Bertho, 1998; Veron *et al.*, 1999).

3.3. Comparison of aerosol/snow isotopic composition

At the Alpe du Grand Serre location, aerosol and snow samples were collected in parallel, in order to compare their respective isotopic signatures. However, caution is needed when comparing these two series, as they don't cover exactly the same periods: snow samples represent one snow event, whereas aerosols have been collected over periods ranging from 9 to 21 days, and so represent a time-integrated measurement. It is very interesting to consider these samples simultaneously, in order to determine whether the isotopic composition of the Pb in snow is more characteristic of the air mass or the air column above the sampling site, on the snow event day.

The results are presented on a plot of $^{206}Pb/^{207}Pb$ versus $^{208}Pb/^{207}Pb$ in figure 2. Apart for one snow sample (6/01/99, which we suspect was contaminated by skidoo emissions), there is a systematic difference between the isotopic composition of the aerosols and snow, with snow samples exhibiting slightly higher isotopic ratios. While snow is formed higher in the air mass and incorporates pollutants present in the cloud, aerosols are characteristic of the air at surface level of the sampling site. As the snow falls through the air it will scavenge pollutants lower down in the air column, although the scavenge effectiveness of snow is lower than these of rain (Raynor and Haynes, 1983). However, the isotopic composition of Pb in snow is expected to be a mixture of the two. This hypothesis is supported by the results obtained on snow and aerosol samples collected in Grenoble and l'Alpe du grand Serre. Grenoble aerosols collected in 1997/98 ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.1046 - 1.1154) (Bollhöfer and Rosman, 2000b) and in December 1999 ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.1193) display a signature closer to leaded petrol ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.0775). Grenoble snow collected on November 11, 1998, exhibits a considerably higher ratio ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.1374) however, it is lower than the Alpe du Grand Serre snow's ratio collected on the same day ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.1493).

Assuming the emissions in Grenoble to be principally due to two sources, one leaded petrol with $^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.0775 and the other industrial emissions, such as refuse incinerators, with a ratio of 1.142 - 1.160, giving a mixture with a ratio of 1.1193 in the aerosols (Grenoble in 1999) yields contributions of ~43% and ~57% respectively. On the other hand, Alpine snow and aerosols tend to have significantly higher isotopic ratios, ranging from 1.1279 to 1.1607. According to the observations of Deboudt *et al.* (1999), automobile emissions are likely to be negligible at our sampling sites, because they are located far from the main roads. The isotopic signature could reflect a mixture of gasoline combustion and industrial emissions (waste incinerators) but the latter appear to be responsible for a larger contribution, since the

$^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios in the snow and aerosols are higher than in Grenoble. Again, using the same two end members , the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio for the snow samples would require more than 60% industrial Pb.

However, both local industrial and petrol emissions were effectively isolated from higher altitudes during the time period sampled due to a persisting inversion layer that forms in winter in average altitudes of 1000-1500 m (Van de Velde, 1999) and there is no reason why an inversion should be more pervious to industrial than to petrol emissions. It is therefor more likely that the higher isotopic ratios measured in aerosols in the Alps are due to an enhanced influence of other, regional or distant, Pb sources. It is clear from Figure 4 that industrial emissions originating from steel metallurgy, however, could not be responsible for the isotopic signature of the snow samples, because on such a plot any mixture must lie on the straight line joining the isotopic compositions of the sources.

3.4. Trajectory analysis

To assist with the identification of source regions, air mass backtrajectories (700 hPa to 850 hPa), ending at the sampling site altitude, were calculated over a period of 4 days preceding the snow event, by the French National Meteorological Centre "Meteo France". The IFS (Integrated Forecast System) from the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMRWF) at Reading (UK) was used for these calculations. Guidelines given by Martin *et al.* (1987) and Kahl (1993) were used to interpret the atmospheric data.

Fourteen back-trajectories were classified according to the sectors shown on figure 3, and defined as follows: sector 1: air mass coming from North Africa; sector 2: East European air mass; sector 3: Air mass crossed Great Britain or Ireland prior to arriving in France; sector 4: Atlantic ocean. Of the fourteen trajectories established, six came from the Atlantic ocean, three from the south, four from sector 3 and one from sector 2.

Considering that all sampling sites were in the French Alps and the final air mass run was always over France, it is likely that emissions from France at least influenced the composition of the air mass. Moreover, snow collection took place in winter, and snowy or rainy episodes, that effectively wash out pollutants from the original air-mass, often occurred before the air mass arrived at the sampling site. Consequently, sources of emissions encountered before a

rain event are expected to be relatively less important owing to washout than those encountered after (Jaffrezo and Colin, 1988).

3.5. Isotopic signatures of source regions, and long range transport

3.5.1 South East France, Geneva and Italy

Isotopic ratios in aerosols collected in 1997/98 in two eastern France cities, Grenoble and Avignon, have been reported by Bollhöfer and Rosman (2000b). They exhibit isotopic ratios ranging from 1.1046-1.1154 (2.3808-2.3884) in Grenoble and 1.1241-1.1340 (2.3904-2.4024) in Avignon and are in general agreement with values published by Monna *et al.* (1999). The sample collected in Grenoble in December 1999 exhibited a ratio of 1.1193 (2.3942).

Aerosols monitored during 1997 at two stations in the region of Geneva, one in the city centre and the other 11 km away in the country, by Chiaradia and Cupelin. (2000), displayed $^{206}Pb/^{207}Pb$ ($^{208}Pb/^{207}Pb$) ratios 1.1231-1.1396 (2.3924-2.4108) and 1.1326-1.1472 (2.4001-2.4202) respectively. In that study the authors demonstrated that aerosols were representative of regional emissions, and that the fractional contribution of petrol was consistently lower in the country than in the city. The amount of Pb originating from the burning of petrol, although different in the country and the city, was essentially constant throughout the year and the pattern observed was due to local wind patterns.

Aerosols samples collected in Venice (Italy) from 1998 to 1999 exhibited a more radiogenic signature with ratios in the range 1.1485-1.1597 (2.4187-2.4300) (Bollhöfer and Rosman, 2000b). Also leaded petrol collected in Milan in January 2000 had an isotopic compositions 1.1561 (2.4284) which is also relatively radiogenic compared to French petrol. Aerosols sampled in Rome had isotopic ratios 1.108-1.121 (2.376-2.387) during 1998, indicating that the isotopic composition may not be the same across Italy. Assuming that the alkyllead supplied is the same across northern Italy it appears that the isotopic signature measured in Venice is mainly influenced by the burning of petrol.

3.5.2 Great Britain

According to Veron *et al.*(1999), the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio of aerosols in Great Britain, ranges from 1.095 to 1.122 with an average ratio of ~1.116, and has not changed significantly over

the past 15 years. However, there is no evidence of U.K. emissions in the air masses originating from trajectory classification 3 as the ratios measured in the snow samples are consistently higher than ratios reported for the U.K.

3.5.3 Canada and the USA

Some air masses from Atlantic ocean have 4 day back-trajectories beginning in the US or Canada. The possibility therefore exists of detecting US or Canadian aerosols from these air masses in our samples. The isotopic ratios encountered in these regions range from 1.094-1.177 (2.365 - 2.438) for Canada (Carignan and Gariepy, 1995; Simonetti *et al.*,1999; Bollhöfer and Rosman, 2000b) and 1.173 - 1.231 (2.438 - 2.470) for the eastern USA (Bollhöfer and Rosman, 2000b). From the isotopic point of view there is the possibility of influence of Canadian or U.S. emissions on the snow isotopic composition, however, ratios are not systematically higher in the snow samples attributed to trajectory classification 4. Also, Pb concentrations in the U.S. are in average lower than in the U.K. and it seems unlikely that there is evidence of U.S. emissions, although there is clearly non for the U.K.

3.5.4 North Africa

When Saharan dust plumes reach Europe, the isotopic composition of Pb in the air mass can reflect desert-derived dusts. Loess dated from the Holocene and collected in southern Tunisia was reported by Grousset *et al.* (1994) to have an isotopic composition of 1.1988 (2.4936). However, the Pb isotopic composition of air masses from this region can also be influenced by petrol Pb and industrial emissions in North Africa. For instance, isotopic ratios of ~ 1.14 (~2.41) have been reported for anthropogenic emissions in Morocco and Tunisia (Alleman, 1997; Bollhöfer and Rosman, 2000a, b).

3.5.5 Eastern Europe

Samples collected in Eastern Europe and in Russia in 1998/99 exhibited $^{206}Pb/^{207}Pb$ ($^{208}Pb/^{207}Pb$) ratios of 1.153 - 1.164 (2.431 - 2.446). These ratios are more radiogenic than ratios reported for France but similar to ratios reported in Italian aerosols (Bollhöfer and Rosman, 2000b). The composition is also similar to industrial emissions and does not allow to unambiguously distinguish between industrial, Italian and Russian emissions in our samples.

3.6. Impact of anthropogenic sources on Pb isotopic compositions in the Alps

An aim of the study is to assess the relative contribution of each source. During the past 15 years, leaded gasoline isotopic ratios have remained low in France ($^{206}Pb/^{207}Pb$ <1.10). In 1981-1989, the isotopic composition of urban aerosols was in good agreement with the gasoline values, but a shift has occurred in the past 5 years. In urban areas of France the signature increased from 1.115 in 1981-1989 to 1.143 in 1993-95 (Veron *et al*, 1999). These isotopic ratios were no longer dominated by automobile emissions but were derived from a mixing of automobile and industrial lead. The contribution from gasoline combustion varied between 10 and 80% depending on the level of industrialisation of the town considered (Monna *et al.*, 1997). A similar observation was made by Deboudt *et al.* (1999). In 1996 they collected aerosols close to the A16 highway (northern France), showing a $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio of 1.137, clearly distinct from the leaded petrol isotopic signature (1.06 - 1.09). This study showed that the influence of leaded petrol on atmospheric lead concentrations and isotopic ratios was negligible 400m away from the highway. However, it is interesting to note that the isotopic signature reported is very similar to our measurements of Pb in unleaded petrol of 1.1368 (2.4149).

An aerosol sample collected in Grenoble in 1999 had a ratio of 1.1193 while that for leaded petrol was 1.0775. Measurements of aerosols in Avignon by Bollhöfer and Rosman (2000b) gave a significantly higher value of ~1.131 from October to December 1998. Deboudt *et al.* (1999) also reported comparatively high ratios of 1.158 in Lille. These data suggest that Grenoble aerosols are still heavily influenced by the burning of leaded petrol compared to other French urban sites. This may be related to the valley topography, at least in winter when an inversion forms, isolating the higher altitude areas from pollutants from the valleys and effectively inhibiting a mixing of local air with other sources. Such an inversion is not exclusive to Grenoble but occurs at other cities/sites in the Alps as well (Anquetin *et al.*, 1998; 1999).

Aerosols collected in the Alps however exhibit a significantly higher isotopic composition. Although a significant crustal contribution ($^{206}Pb/^{207}Pb$ ~ 1.20) would increase the ratios this is unlikely on geochemical grounds because the enrichment factors of all samples are greater than 41 indicating that anthropogenic Pb dominates.

The Pb concentration increases significantly from March which indicates the weakening of the inversion layer(s) in the Alps. However, the isotopic composition only shows a slight change towards higher ratios. This suggests that aerosols at the l'Alpe du Grand Serre represent a well mixed 'geographical average' of the regional isotopic compositions and the increase in concentration indicates an increase of the Pb input due to a weakening of the inversion layer without a change in the relative source contributions. Considering Grenoble as being representative for urban areas in the French Alps ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = ~ 1.114) and Venice for northern Italy ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = ~ 1.153) this would imply a 46%-74% contribution of northern Italy emissions to the atmospheric Pb levels in the Alps.

The most radiogenic compositions in our study were measured in the snow samples, however, there is no correlation of these ratios with air-masses coming from the U.S. or Canada.. Other regions of comparatively high isotopic ratios are located in Europe. Recent measurements of aerosols and petrol in Europe show that highest isotopic ratios are produced by automobiles in northern Italy and Eastern Europe. If this is taken into account and ratios of at least 1.1561 (Milan) are possible then most of the Pb in some snow samples could be attributed to leaded petrol emissions from either Italy or Russia. Again, a significant crustal contribution seems unlikely as enrichment factors of all samples are greater than 9 indicating that anthropogenic Pb dominates. Under these conditions the largest possible enhancement of the ratio would be ~0.003.

Another source of Pb not yet considered in the discussion is the hemispheric background aerosol. Evidence of its existence is to be found in analyses of snow from remote high altitude sites in Greenland (Rosman *et al.*, 1994; Candelone *et al.*, 1996). Although the Pb concentration in snow has changed with time and was shown to reach an maximum at Summit during the 1970s when Pb emissions from leaded fuel combustion were greatest, it was still significant in 1992 with concentrations of up to 44 pg/g. This value exceeds the concentrations of two of the Alpine snow samples analysed in this study (Table 3) and indicates that distant sources regions could have a significant impact on the isotopic composition of snow and aerosols at the Alpine sampling sites. The average winter concentration in Summit snow was 9 pg/g with a $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio 1.17 (personal communication J-P Candelone). If similar conditions prevailed in the Alps, and the inversion

limited the transport of local pollution to higher altitudes (Van de Velde, 1999), this contribution could have a significant impact on the composition of Pb in winter snow.

The relationship between the isotopic composition of Pb in the snow and aerosols is not completely clear. Their isotopic ratios are similar but the snow appears to have slightly higher ratios (figure 3). The difference between the isotopic composition of Pb in aerosols and snow from Grenoble (collected at the same place - University campus) is particularly marked with significantly higher ratios in the snow (Tables 2 and 3). This is consistent with nucleation of the snow well above the polluted urban air. The higher ratios then reflect regional pollution. The differences observed between isotopic ratios in snow and aerosols at the Alpine sites probably has a similar explanation although the differences are much smaller. However, for individual sites the pattern is not consistent, the ratios in the snow are not always higher than those in the aerosols. This poor correlation may arise partly from the sampling process which is continuous for aerosols but discontinuous and irregular for snow.

In this study we have measured Pb concentrations and Pb isotopes in high altitude Alpine snow and aerosols to investigate the extent of the pollution and to identify its origin by use of isotopic signatures. The relatively high Pb concentrations and enrichment factors suggest that pollution has a local or regional origin. The isotopic ratios are generally higher than the isotopic composition of French leaded petrol and urban aerosols although the lower concentration in snow samples could result from the mixing of background aerosols with local pollution. The high ratios in more polluted snow most probably results from mesoscale transport and mixing of air masses containing French, Italian and possibly Eastern European aerosols.

Acknowledgements

We thank colleagues and students of the TIMS Laboratory of CEMS who provided helpful discussion during the project. G. Burton, K. Van de Velde, P. Vallelonga provided helpful comments on results and technical problems.

In Australia, this research was supported by the Australian Research Council. In France, it was supported by the Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) (grant nb 9793011), the Ministry of the Environment (grant nb 97036), Electricité de France

(EDF), the Institut Universitaire de France, the University Joseph Fourier of Grenoble and the Institut National des Sciences de l'Univers.
We thank the Parc National de la Vanoise, Parc National des Ecrins, Parc Naturel Regional du Vercors, Parc Naturel Regional de la Chartreuse, Parc Naturel Regional du Queyras and Agence Pour l'Etude et la Gestion de l'Environnement (APEGE), and especially personnel of these institutions for their active participation in snow sampling. We also thank the ski patrol of Alpe du Grand Serre for their kind guidance and assistance for field sampling.

References

ÅBERG G., PACYNA J.M., STRAY H. and SKJELVÅLE B.L., 1999. The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. *Atm. Env.* **33**: 3335-3344.

ALLEMAN L., 1997. Apport des isotopes stables du plomb au suivi des traces métalliques en Méditerranée et en Atlantique nord. *Thèse de doctorat*, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, 245pp.

ANQUETIN S., GUILBAUD C., CHOLLET J.-P. (1998) The formation and the destruction of inversion layers within a deep valley, *Journal of Applied Meteorology* **37(12)**: 1547-1560.

ANQUETIN S., GUILBAUD C., CHOLLET J.-P (1999) Thermal valley inversion impact on the dispersion of a passive pollutant in a complex mountainous area. *Atm. Env.* **33**:3953-3959.

BERTHO M-L., 1998. Le plomb associé aux aérosols atmosphériques dans le détroit du Pas de Calais: sources et devenir à l'interface air-mer. *Thèse de doctorat*, Université du Littoral Côte d'Opale, 277pp.

BOLLHOFER A., CHISHOLM W., ROSMAN K.J.R., 1999. Sampling aerosols for lead isotopes on a global scale, *Anal. Chim. Acta* **390**: 227-235.

BOLLHOFER A. and ROSMAN K. J. R. 2000a. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern Hemisphere (*Geochim. Cosmochim. Acta*, In press)

BOLLHOFER A. and ROSMAN K. J. R. 2000b. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere (*Geochim. Cosmochim. Acta*, submitted)

BOLLHOFER A. and ROSMAN K. J. R. 2000c. Isotopic source signatures for Atmospheric lead : Temporal variations (In Preparation)

BOUTRON C.F. (1990) A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **337**: 482-491.

CANDELONE J-P., JAFFRESO J-L, HONG S., DAVIDSON C.I. and BOUTRON C.F., 1996. Seasonal variations in heavy metals concentrations in present day Greenland snow. *Sci. Tot. Environ.* **193**: 101-110.

CARIGNAN J. and GARIEPY C., 1995. Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in southern Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**: 4427-4433.

CHIARADIA M. and CUPELIN F., 2000. Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland): comparison of anthropogenic versus natural processes. *Atm. Env.* **34**: 959-971.

CHISHOLM W., ROSMAN K.J.R., BOUTRON C.F., CANDELONE J.P., HONG S., 1995. Determination of lead isotopic ratios in Greenland and Antarctic snow and ice at picogram per gram concentrations, *Anal. Chim. Acta* **311**: 141-151.

DEBOUDT K., FLAMENT P., WEIS D., MENNESSIER J.-P. and MAQUINGHEN P., 1999. Assessment of pollution aerosols sources above the Straits of Dover using lead isotope geochemistry. *Sci. Tot. Environ.* **236**: 57-74.

DICKIN A.P., 1995. Radiogenic Isotope Geology. Cambridge University Press, Cambridge, pp 490.

DOE R.B., 1970. Lead Isotopes. Springer, Berlin.

ELBAZ-POULICHET F., HOLLIGER P., MARTIN J.M. and PETIT D., 1986. Stable lead isotopes ratios in major french rivers and estuaries. *Sci. Tot. Environ.* **54**: 61-76.

FERRARI, C.P., MOREAU, A.L. and Boutron, C.F. 2000. Clean conditions for the determination of mercury in ice and snow samples. *Fresenius .J. Anal. Chem.* **366**: 433-437.

FLEGAL A.R., SMITH D.R., 1995. Measurements of environmental lead contamination and human exposure. *Rev. of Environ. contamin. and Toxicol.* **143**: 1-45.

GRANEY J.R., HALLIDAY A.N., KEELER G.J., NRIAGU J.O., ROBBINS J.A. and NORTON S.A., 1995. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**: 1715-1728.

GROUSSET F.E; QUETEL C.R., THOMAS B., BUAT-MENARD P., DONARD O.F.X. and BUCHER A., 1994. Transient Pb isotopic signatures in the Western European atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **28**: 1605-1608.

HAMESTER M., STECHMANN H., STEIGER M. and DANNECKER W. 1994. The origin of lead in urban aerosols - a lead isotopic ratio study. *Sci. Tot. Environ.* **146/147**: 321-323.

HOPPER J.F., ROSS H.B., STURGES W.T. and BARRIE L.A., 1991. Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus* **43B**: 45-60.

JAFFREZO J.-L., COLIN, J.-L., 1988. Rain aerosol coupling in urban area: scavenging ratio measurement and identification of some transfer processes. *Atm. Env.* **22,** 929-935.

JIMI S., ROSMAN K.J.R., HONG S., CANDELONE J.-P. and BOUTRON C.F., Determination by TIMS of picogram quantities of Ba, Pb, Bi and Pb isotopes in Greenland firn, to seek evidence of the Laki eruption (in preparation).

KAHL J.D., 1993. A cautionary note on the use of air trajectories in interpreting atmospheric chemistry measurements. *Atm. Env.* **27A**: 3037-3038.

MARTIN D., MITHIEUX C., STRAUSS B., 1987. On the use of the synoptic vertical wind component in a transport trajectory model. *Atm. Env.* **21**: 45-52.

MASON B. and MOORE C.B.,1982. Principles of Geochemistry (4th Edition) J. Wiley & Sons.

MICHARD-VITRAC, A., F., ALBAREDE and ALLEGRE C.J., 1981. Isotopic composition of Hercynian granitic K-feldspars constrains continental genesis. *Nature* **291**: 460-464.

MONNA F., LANCELOT J., CROIUDACE I.W., CUNDY A.B. and LEWIS J.T., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ. Sci. Technol.* **31**: 2277-2286.

MUHLBAIER D.J. and WOLF, T.J., 1989. Trace inorganic species in precipitation and their potential use in source apportionment studies. *Water Air Soil Pollut.* **42**, 401-412.

MUKAI H., FURUTA N., FUJII T., AMBE Y., SAKAMOTO K. and HASHIMOTO Y., 1993. Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.* **27**: 1347-1356.

NRIAGU J.O., 1990. The rise and fall of leaded gasoline. *Sci Tot. Environ.* **92**: 12-28.

PACYNA J.M., SEMB A., HANSSEN J.E., 1984. Emissions and long range transport of trace elements in Europe. *Tellus* **36B**: 163-178.

RAYNOR G.S. and HAYNES J.V., 1983. In Differential rain and snow scavenging efficiency implied by ionic concentration differences in winter precipitation. In: *Precipitation scavenging, Dry deposition and Resuspension* (ed. H.R. Pruppacher *et al.*), Vol.**1**, pp249-264. Elsevier.

ROSMAN K.J.R., CHISHOLM W., BOUTRON C.F., CANDELONE J.P., GORLACH U., 1993. Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature* **362**: 333-335.

ROSMAN K.J.R., CHISHOLM W., BOUTRON C.F., CANDELONE J.P. and HONG S., 1994. Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**: 3265-3269.

ROSMAN K.J.R., LY C., VAN DE VELDE K. and BOUTRON C.F., 2000. A two century record of lead isotopes in high altitude alpine snow and ice. *Earth Planet. Sci. Lett.* **176**: 413-424.

SETTLE D.M., PATTERSON C.C., 1982. Magnitudes and sources of precipitation and dry deposition fluxes of industrial and natural leads to the North Pacific at Enewetak. *J. Geophys. Res.* **87**: 8857-8859.

SIMONETTI A., GARIEPY C. and CARIGNAN J., 1999. Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Québec, Canada: inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochim. Cosmochim. Acta* (in press).

STURGES W.T. and BARRIE L.A., 1987. Lead 206/207isotopes ratios in the atmosphere of North America: tracers of American and Canadian emissions. *Nature* **392**: 144-146.

TAYLOR S.R.,1964. Abundance of the chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**: 1273-1285.

TAYLOR S.R. and McLENNAN S.M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell Scientific Publications. UK, pp312.

THOMAS V.M., 1995. The elimination of lead in gasoline. *Ann. Rev. Energy Environ.* **20**: 301-324.

VAN DE VELDE K.P., BOUTRON C., FERRARI C.P., BELLOMI T., BARBANTE C., RUDNEV S. and BOLSHOV M. (1998) Seasonal variations of heavy metals in the 1960s alpine ice: sources versus meteorological factors. *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**: 521-533.

VERON A., FLAMENT P., BERTHO M.-L., ALLEMAN L., FLEGAL R. and HAMELIN B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atm. Env.* **33**: 3377-3388.

VEYSSEYRE A., MOUTARD K., FERRARI C., VAN DE VELDE K, BARBANTE C., COZZI G., CAPODAGLIO G. and BOUTRON C., 2000. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results. *Atm. Env.* in press.

VEYSSEYRE A., COZZI G., FERRARI C., BARBANTE C. and BOUTRON C. Heavy metals composition of 1997 and 1998 snowcover from the French Alps: sources and deposition budgets (in preparation).

WEDEPOHL, K.H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**: 1217-1232.

Table 1
Location and altitude of the sampling sites

Site No	Location	Altitude (m)
1	Chablais	1540
2	Chamonix	1655
3	Mont Blanc	1850
4	Aravis	1750
5	Haute Maurienne	2300
6	Maurienne	2240
7	Chartreuse	1700
8	Grandes Rousses	1750
9	Belledonne	1800
10	Vercors	1800
11	Alpe du Grand Serre	1750
12	Oisans	1700
13	Pelvoux	1700
14	Champsaur	1800
15	Queyras	2700

Table 2
Pb isotopic composition and concentration of the aerosols

Sampling period	Concentration ($ng \cdot m^{-3}$)		206/207	208/207	206/204	EF (Pb)
Alpe du grand Serre	Pb	Ba				
03/12/98 - 16/12/98	0.57 ± 0.05	0.09 ± 0.01	1.1367 ± 0.0006	2.4103 ± 0.0012	17.58 ± 0.02	216
16/12/98 - 06/01/99	0.46 ± 0.04	0.10 ± 0.01	1.1326 ± 0.0006	2.4059 ± 0.0012	17.55 ± 0.02	155
06/01/99 - 21/01/99	0.42 ± 0.04	0.35 ± 0.05	1.1361 ± 0.0006	2.4076 ± 0.0012	17.61 ± 0.02	41
21/01/99 - 30/01/99	0.64 ± 0.05	0.21 ± 0.03	1.1321 ± 0.0006	2.4029 ± 0.0012	17.52 ± 0.02	106
15/02/99 - 24/02/99	0.54 ± 0.04	0.12 ± 0.02	1.1398 ± 0.006	2.4120 ± 0.0022	17.66 ± 0.02	150
01/03/99 - 11/03/99	1.31 ± 0.12	0.78 ± 0.12	1.1398 ± 0.0002	2.4127 ± 0.0003	17.66 ± 0.04	57
11/03/99 - 01/04/99	5.96 ± 0.40	0.75 ± 0.11	1.1427 ± 0.0033	2.4160 ± 0.0067	17.82 ± 0.14	271
Grenoble[a]						
05/02/98 - 07/04/98	23	N/A	1.1098 ±0.0006	2.3819 ± 0.0012	17.25 ± 0.02	
07/04/98 - 06/06/98	27	N/A	1.1155 ± 0.0006	2.3884 ± 0.0012	17.38 ± 0.02	
06/06/98 - 11/08/98	29	N/A	1.1136 ± 0.0006	2.3858 ± 0.0012	17.35 ± 0.02	
11/08/98 - 13/09/98	12	N/A	1.1134 ± 0.0006	2.3854 ± 0.0012	17.35 ± 0.02	
13/09/98 - 24/12/98	13	N/A	1.1122 ± 0.0006	2.3808 ± 0.0012	17.29 ± 0.02	
December 99	55	N/A	1.1193 ± 0.0006	2.3941 ± 0.0012	17.21 ± 0.02	

[a] Grenoble aerosols samples are from Bollhöfer and Rosman (2000b), except for the December 99 sample.

Table 3
Pb isotopic composition and concentration of snow samples[a]

Air mass Sector[b]	Location	Sampling date	Concentration (pg/g) Pb	Ba	206/207[c]	208/207	206/204	$EF_c(Pb)$[d]
4	Grenoble	20/11/98	1210		1.1374 ± 0.0006	2.4144 ± 0.0012	18.39 ± 0.02	
4	Alpe du Gd Serre	20/11/98	1135	619	1.1493 ± 0.0006	2.4229 ± 0.0012	17.50 ± 0.02	62
4	Aravis	29/11/98	590	234	1.1490 ± 0.0006	2.4242 ± 0.0012	17.70 ± 0.02	86
4	Alpe du Gd Serre	03/12/98	385	461	1.1455 ± 0.0006	2.4165 ± 0.0012	17.74 ± 0.02	28
4[e]	Alpe du Gd Serre	06/01/99	440	114	1.1279 ± 0.0006	2.3983 ± 0.0012	17.25 ± 0.02	131
4	Alpe du Gd Serre	21/01/99	1300	175	1.1507 ± 0.0006	2.4234 ± 0.0012	17.84 ± 0.02	253
4	Alpe du Gd Serre	01/03/99	534	218	1.1401 ± 0.0006	2.4135 ± 0.0012	17.64 ± 0.02	83
4	Alpe du Gd Serre	11/03/99	18.6	50	1.1392 ± 0.0022	2.4080 ± 0.0017	17.60 ± 0.09	13
4	Belledonne	08/3/99	115	195	1.1435 ± 0.0006	2.4163 ± 0.0012		20
4	Vercors	10/03/99	338.5	182	1.1443 ± 0.0006	2.4157 ± 0.0012	17.62 ± 0.02	63
4	Chartreuse	11/03/99	110	179	1.1390 ± 0.0006	2.4111 ± 0.0012	17.33 ± 0.02	21
4	Champsaur	09/03/99	463	525	1.1472 ± 0.0006	2.4184 ± 0.0012	17.49 ± 0.02	30
4	Oisans	08/03/99	225	316	1.1435 ±0.0015	2.4135 ± 0.0028	17.80 ± 0.05	24
3	Alpe du Gd Serre	15/02/99	508	85	1.1391 ± 0.0002	2.4074 ± 0.0008	17.68 ± 0.028	203
3	Haute Maurienne	16/02/99	177	515	1.1507 ± 0.0006	2.4302 ± 0.0012	16.17 ± 0.02	12
3	Chablais	24/03/99	139	88,5	1.1441 ± 0.0011	2.4162 ± 0.0028	17.80 ± 0.15	53
3	Chamonix	24/03/99	115	281	1.1487 ± 0.0006	2.4209 ± 0.0012	17.94 ± 0.02	14
3	Alpe du Gd Serre	01/04/99	59.5	233,5	1.1443 ± 0.0012	2.4128 ± 0.0023	17.70 ± 0.096	9
3	Grenoble	15/04/99	300	171	1.1394 ± 0.0006	2.4185 ± 0.0012	17.65 ± 0.02	60
3	Grandes Rousses	19/04/99	44	134	1.1451 ± 0.0006	2.4193 ± 0.0012	17.64 ± 0.02	11
3	Pelvoux	20/04/99	292	282	1.1607 ± 0.0006	2.4232 ± 0.0012	17.89 ± 0.02	35
2	Mont Blanc[f]	26/02/98	473.5	703	1.1438 ± 0.0006	2.4168 ± 0.0012	17.73 ± 0.02	23
1	Maurienne	10/03/99	87	332	1.1513 ± 0.0006	2.4279 ± 0.0012	17.71 ± 0.02	9
1	Queyras	22/01/99		719	1.1455 ± 0.0006	2.4263 ± 0.0012		
1	Queyras	01/04/99	295	288	1.1441 ± 0.0006	2.4147 ± 0.0012	17.62 ± 0.02	35

[a] Accuracy in concentration at the 95% confidence level is better than ± 15%.
[b] Trajectory classification codes:
1: air mass coming from North Africa, Tunisia
2: East European air mass
3: air mass crossed Great Britain prior to arriving in France
4: Atlantic ocean
[c] Uncertainties shown on isotopic ratios are 95% confidence intervals.
[d] Crustal Enrichment factor for Pb indexed to Ba. $EF = (Pb/Ba)_{sample} / (Pb/Ba)_{crust}$ (see text).
[e] Air mass is coming from the US
[f] Sample from the previous winter (97-98), because none of the snow samples from 98-99 was coming from an East European air mass.

Figure captions

Figure 1. Location of the fifteen sampling sites in the French Alps. Numbers correspond to location names listed in Table 1. Isotopic composition of the snow samples collected are indicated.

Figure 2. $^{206}Pb/^{207}Pb$ and $^{208}Pb/^{207}Pb$ ratios in snow and aerosol samples collected at the Alpe du Grand Serre (AGS) site. The day each sample was collected is given. Black triangles: AGS aerosols; open squares: AGS snow; open triangles: Grenoble aerosol; grey squares: Grenoble snow.

Figure 3. Boundaries of the sectors determined for trajectory classification, centred on Grenoble. Sector 1: air mass coming from North Africa; sector 2: East European air mass; sector 3: Air mass crossed Great Britain or Ireland prior to arriving in France; sector 4: Atlantic ocean.

Figure 4. $^{206}Pb/^{207}Pb$ versus $^{208}Pb/^{207}Pb$ ratios in aerosols (▲) and snow samples ( ) collected in the French Alps, petrol, industrial and natural environments. Data are from this work (Tables 2-3) and from Monna *et al.,* (1997) for French petrol; Veron *et al.* (1999) for industrial emissions; Bollhöfer and Rosman (2000c) for Grenoble aerosols (Δ); Bertho (1998), Mukai *et al.*(1993), Hamester *et al.* (1994) and Chiaradia *et al.* (1999) for waste incinerator emissions, and Elbaz-Poulichet *et al.* (1986) for pre-industrial sediments. Data from other studies is shown in italics.

BIBLIOTHÈQUE SCIENCES GRENOBLE UNIVERSITAIRE