

Le plomb dans les neiges et glaces du Groenland

Lead in Greenland ice or snow

par Claude F. BOUTRON (*) (**), Jean-Pierre CANDELONE (*), Sungming HONG (*)

NDLR. Nous reproduisons également le texte que M. Claude F. BOUTRON a bien voulu nous faire parvenir et qui correspond à son intervention au cours de la journée scientifique du 03.11.1992.

1. - Introduction

Il existe actuellement un intérêt croissant pour l'étude de l'évolution ancienne et récente de la pollution à grande échelle de l'atmosphère de l'Hémisphère Nord par le plomb (et par d'autres métaux lourds comme le mercure, le cadmium...). L'un des meilleurs moyens de reconstituer cette évolution consiste à analyser ce métal dans les couches de neige ou de glace successives qui se sont déposées dans la grande calotte glaciaire du Groenland au cours des millénaires et, plus particulièrement, depuis la révolution industrielle.

Ces couches de neige ou de glace constituent, en effet, de remarquables archives de notre atmosphère pour le plomb mais aussi pour de nombreux autres éléments ou composés présents dans notre atmosphère. Il s'agit d'archives que l'on peut dater avec beaucoup de précision, et qui n'ont pas été altérées au cours du temps.

2. - Prélèvement et analyse des échantillons

Il s'agit malheureusement là d'opérations très délicates par suite de l'extrême pureté des neiges et glaces polaires. A titre d'exemple, les concentrations de plomb dans la glace du Groenland vieille de quelques milliers d'années sont de l'ordre de 1 pg Pb/g (1 picogramme = 10^{-12} g), c'est-à-dire un millionième de ppm seulement ! Cela signifie que 1 000 tonnes de

glace ne contiennent qu'environ 1 mg de Pb. Des concentrations aussi faibles, qui sont du domaine des ultratrace, ne peuvent être mesurées de manière totalement fiables que si des précautions extraordinaires sont prises pour éviter toute contamination des échantillons, aussi bien lors du prélèvement sur le terrain que pendant le transport jusqu'en France et au cours de l'analyse en laboratoire. Il sera de plus nécessaire d'avoir recours à des techniques analytiques ultrasensibles.

Pour les neiges de faibles profondeurs, l'une des méthodes employées pour obtenir des échantillons de grande pureté consiste à utiliser des carottiers mécaniques spéciaux entièrement construits en matières plastiques (polycarbonate) et soumis à des nettoyages très poussés, photo 1 [1]. Pour les glaces de moyenne ou de grande profondeurs, les échantillons ne peuvent être obtenus qu'à l'aide de carottiers lourds de type électromécanique ou thermique. Il s'agit là de machines qui contaminent fortement l'extérieur des carottes, surtout lorsque le trou de forage est rempli d'un fluide destiné à contrebalancer les énormes pressions qui s'exercent sur les parois. Il sera alors nécessaire de mettre au point des méthodes permettant de décontaminer ces carottes (par découpage de couches successives de l'extérieur jusqu'au cœur de chaque morceau).

L'analyse du plomb dans ces échantillons doit impérativement être effectuée dans les « laboratoires propres » (salles blanches) spéciaux pressurisés en air ultrafiltré, photo 2 [2, 3]. De la plus grande importance est également le choix des matériaux constituant les récipients destinés à contenir les échantillons : polyéthylène conventionnel ou téflon FEP sont préférables. Ces récipients doivent de plus avoir subi des nettoyages très poussés par immersion dans des bains d'acides de très haute pureté (acides ultrapurs fabriqués au National Institute of Science and Technology à Washington).

(*) Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, 54, rue Molière, Domaine Universitaire, BP 96, 38402 Saint-Martin-d'Hères, France.

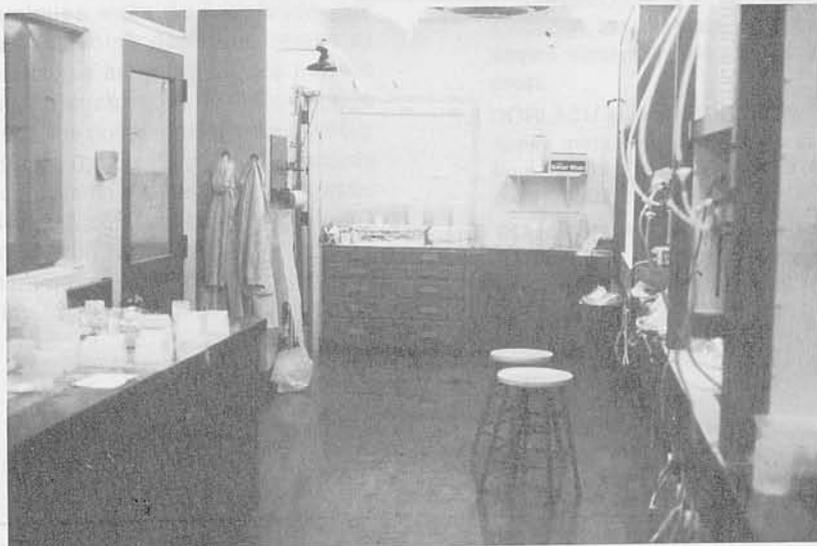
(**) UFR de Mécanique, Université Joseph Fourier de Grenoble, Domaine Universitaire, BP 68, 38041 Grenoble, France.

Photo 1 : Prélèvement d'une carotte de neige ultra-propre de 11 m de long au Groenland central à l'aide d'un carottier entièrement construit en matières plastiques. Cette carotte recouvre en continu les années 1967-1989 (Photo : C. RADO).



La méthode analytique la plus sensible, actuellement disponible pour le plomb, est la Spectrométrie de Fluorescence Atomique Laser

Photo 2 : Laboratoire propre de C. PATTERSON au California Institute of Technology pour l'analyse du Plomb dans les neiges et glaces polaires [2] (Photo : C. BOUTRON).



(LEAFs) : le principe est d'observer la fluorescence des atomes de l'échantillon à la suite d'une excitation par un laser à colorant accordable, pompé par un laser excimer. La limite de détection pour le plomb est de l'ordre de 5 femtogramme ! (1 fg = 10^{-15} g) [4]. Parmi les autres techniques utilisées pour l'analyse du plomb dans les neiges et glaces du Groenland figurent également la Dilution Isotopique avec Spectrométrie de Masse (IDMS) et la Spectrométrie d'Absorption Atomique sans flamme.

3. - Quelques résultats

La figure 1 montre les variations des concentrations du plomb dans les neiges et glaces du Groenland, d'il y a quelques milliers d'années jusqu'à nos jours [1, 5, 6]. Il y a 5 000 ans, les concentrations de plomb étaient extrêmement faibles, de l'ordre de 1 pg/g : il s'agissait là de plomb entièrement naturel provenant pour l'essentiel des poussières de sols et de roches et des émissions des volcans. Au milieu du XVIII^e siècle (1750), les concentrations avaient déjà augmenté d'un facteur 10 au-dessus de ce niveau naturel, ce qui montre que l'atmosphère de l'Hémisphère Nord était déjà largement polluée en plomb par l'activité humaine il y a plus de deux siècles.

Du milieu du XVIII^e siècle jusqu'à la fin des années 1960, les concentrations de plomb ont continué à croître rapidement (d'un facteur 20 en à peu près 2 siècles), notamment par suite de l'introduction massive des additifs au plomb dans l'essence automobile à partir des années 1920.

Le plomb dans les neiges et glaces du Groenland

Figure 1.
Variations des concentrations du plomb dans les neiges et glaces du Groenland au cours des derniers milliers d'années. D'après les références [1, 5, 6].

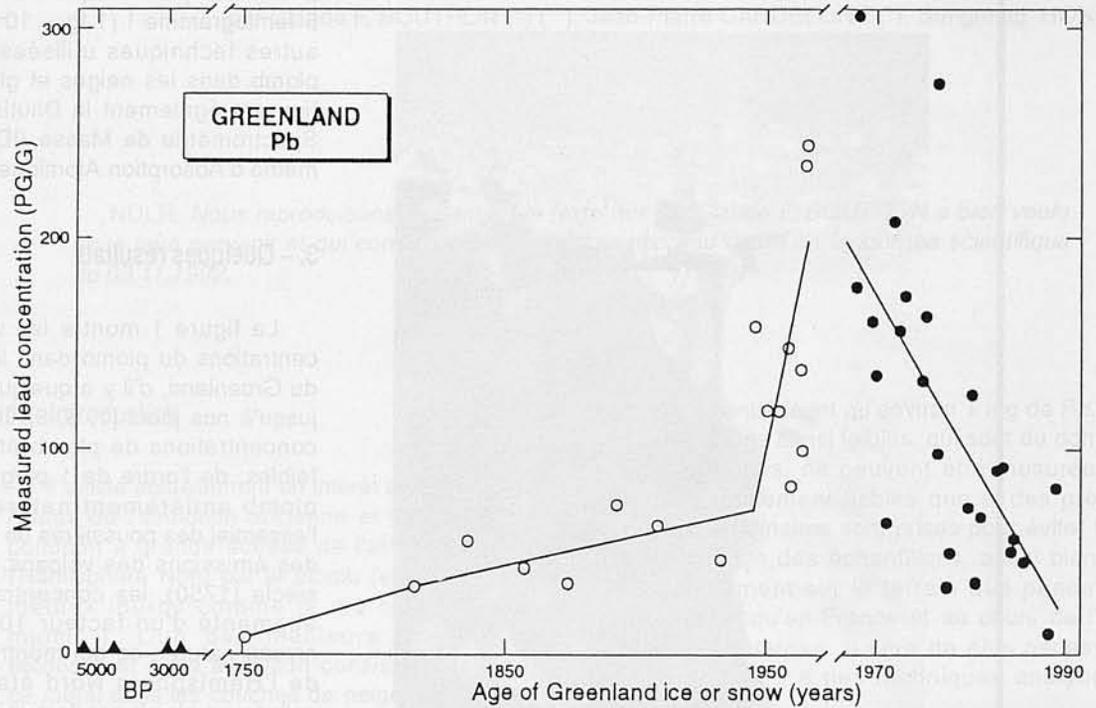
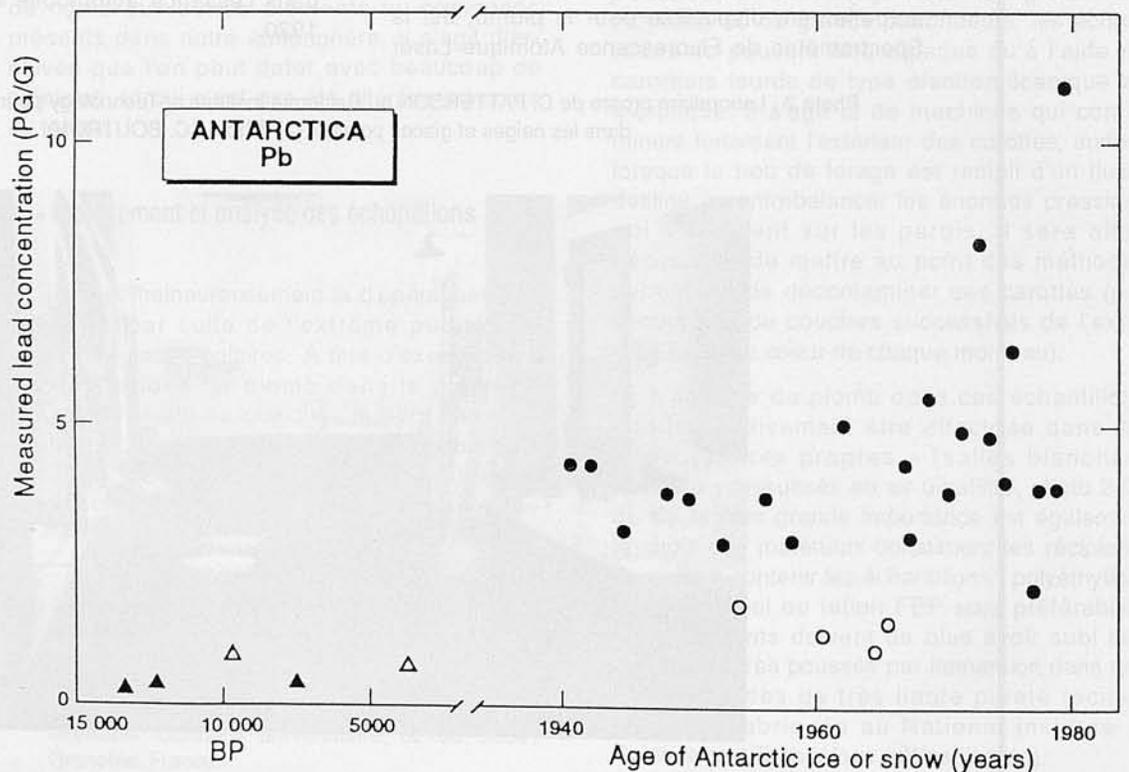


Figure 2.
Variations des concentrations du plomb dans les neiges et glaces de l'Antarctique au cours des derniers milliers d'années. D'après les références [9, 10].



A la fin des années 1960, plus de 99 % du plomb dans l'atmosphère de l'Hémisphère Nord était ainsi d'origine anthropique : il s'agissait pour l'essentiel de plomb issu des additifs dans l'essence [7] (plus de 400 000 tonnes de plomb envoyées chaque année dans l'atmosphère lors de la combustion de cette essence à la fin des années 1960).

A partir du début des années 1970, on observe par contre une inversion de tendance : après avoir augmenté pendant si longtemps, les concentrations de plomb se mettent à redescendre dans les neiges du Groenland, de près d'un facteur 10. Ceci est très clairement pour l'essentiel la conséquence de la très forte diminution de l'utilisation des additifs au plomb dans l'essence : introduction de l'essence « sans plomb » (dans laquelle on ne rajoute pas de plomb en plus de celui naturellement présent), et forte diminution des concentrations de plomb dans l'essence plombée. A titre d'illustration, la consommation totale d'additifs au plomb aux États-Unis à décri de plus de 250 000 tonnes/an à la fin des années 1960 à environ 10 000 tonnes/an à la fin des années 1980 (J. O. NRIAGU, communication personnelle).

Une étude très récente de la composition isotopique (isotopes 206 et 207) du plomb dans les neiges du Groenland [8] a permis de déterminer quelles étaient les contributions relatives des États-Unis et de l'Europe. Au début des années 1970, près des 2/3 du plomb trouvé au Groenland provenait des États-Unis et 1/3 provenait d'Europe. A la fin des années 1980 par contre, la contribution des États-Unis ne comptait plus que pour 1/4 du total alors que celle de l'Europe en représentait les 3/4, ceci par suite de la très importante et rapide diminution de l'utilisation des additifs au plomb aux États-Unis.

Il est intéressant pour conclure de dire maintenant quelques mots de l'évolution des concentrations du plomb dans les neiges et glaces de l'Antarctique au cours de ces mêmes derniers milliers d'années [9, 10]. Comme le montre la figure 2, les concentrations de plomb y étaient de l'ordre de 0,5 pg Pb/g, il y a quelques milliers d'années. A la fin des années 1980, elles étaient de l'ordre de 5 pg Pb/g, ce qui représente une augmentation d'un facteur 10 environ. Ceci montre clairement que la pollution par le plomb a atteint même les régions les plus éloignées de

l'Hémisphère Sud et a donc un caractère vraiment global.

Bibliographie

- [1] BOUTRON C. F., GÖRLACH U., CANDELONE J. P., BOLSHOV M. A. and DELMAS R. J. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960's. *Nature*, 1991, 353, 153-156.
- [2] PATTERSON C. C. and SETTLE D. M. 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 » P. La Fleur editor, National Bureau of Standards Special Publication, 1976, 422, 321-351.
- [3] BOUTRON C. F. A clean laboratory for ultralow concentration heavy metals-analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1990, 337, 482-491.
- [4] BOLSHOV M. A., BOUTRON C. F. and ZYBIN A. V. Determination of lead in Antarctic ice at the picogram-per-gram level by laser atomic fluorescence spectrometry. *Analytical Chemistry*, 1989, 61, 1758-1762.
- [5] MUROZUMI M., CHOW T. J. and PATTERSON C. C. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea-salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, 33, 1247-1294.
- [6] NG A. and PATTERSON C. C. Natural concentrations of lead in ancient Arctic and Antarctic ice. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45, 2109-2121.
- [7] NRIAGU J. O. and PACYNA J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 1988, 45, 134-139.
- [8] ROSMAN K. J. R., CHISHOLM W., BOUTRON C. F., CANDELONE J. P. and GÖRLACH U. Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960's. *Nature*, 1993, in press.
- [9] GÖRLACH U. and BOUTRON C. F. Changes in heavy metals concentrations in Antarctic snows from 1940 to 1980. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1992, 14, 205-222.
- [10] BOUTRON C. F. and PATTERSON C. C. Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature*, 1986, 323, 222-225.