



HAL
open science

Evolution temporelle de douze métaux (V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U) et des isotopes du plomb dans les neiges de la terre de Coats (Antarctique) depuis les années 1830

Frédéric Planchon

► **To cite this version:**

Frédéric Planchon. Evolution temporelle de douze métaux (V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U) et des isotopes du plomb dans les neiges de la terre de Coats (Antarctique) depuis les années 1830. Océan, Atmosphère. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2001. Français. NNT : . tel-00704949

HAL Id: tel-00704949

<https://theses.hal.science/tel-00704949>

Submitted on 6 Jun 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.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**LABORATOIRE
DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE
DE L'ENVIRONNEMENT**

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



**EVOLUTION TEMPORELLE DE DOUZE METAUX (V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag,
Cd, Ba, Pb, Bi et U) ET DES ISOTOPES DU PLOMB DANS LES NEIGES DE LA
TERRE DE COATS (ANTARCTIQUE) DEPUIS LES ANNEES 1830.**

Frédéric PLANCHON

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

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Date de la soutenance : 20 décembre 2001

Composition du jury :

M.	Laurent CHARLET	Président
M.	Freddy ADAMS	Rapporteur
M.	Alain VERON	Rapporteur
M.	Carlo BARBANTE	Examineur
M.	Fabrice MONNA	Examineur
M.	Claude BOUTRON	Directeur de thèse

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

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE 1	19
SOURCES D'ELEMENTS METALLIQUES VERS L'ATMOSPHERE	
A. Sources naturelles	20
I - Généralités sur les aérosols	20
II. - Les poussières minérales	22
1 - Caractéristiques de l'aérosol minéral	22
2 - Concentrations en éléments métalliques	24
3 - La source crustale en Antarctique	25
III - Aérosols d'origine océanique (les embruns marins)	26
1 - Caractéristiques de l'aérosol marin	26
2 - Concentrations en éléments métalliques	27
3 - Calcul de la contribution marine	29
4 - Une contribution variable dans la neige Antarctique.	31
IV - Les aérosols volcaniques	31
1 - Composition en éléments métalliques	32
2 - Influence sur les neiges et glaces polaires	35
V - Les sources biogéniques	36
1 - Les feux de biomasse	36
2 - Emissions biogéniques	37
VI - Conclusion	39
B. Sources anthropiques	40
I - Les flux anthropiques globaux	40
II.- Les activités polluantes	41
III - Répartition géographique des émissions	42

Table des matières

IV - Contamination de l'environnement	43
1 - L'atmosphère actuelle	43
2 - Une contamination ancienne	44
3 - Le 20ème Siècle	45
4 - Archive glaciologique: archive de la pollution atmosphérique	47
V - Conclusion	49
CHAPITRE 2	53

PRESENTATION DU SITE DE PRELEVEMENT

I. - Localisation	55
II. - Prélèvement des échantillons de neige	57
1. - Echantillonnage au site A (campagne 1986/87)	57
2. - Echantillonnage au site B (1990/91)	57
III. - Datation des échantillons	59
1. - Profil de radioactivité Béta	59
2. - Taux d'accumulation moyen	61

PREPARATION DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES ANALYTIQUES

A. Préparation des échantillons	64
I. - Conditions opératoires : "l'ultra propreté"	64
1. - La salle blanche	64
2. - L'eau ultra pure	65
3. - Solvants et acides	68
4. - Les matériaux	68
5. - Procédure de nettoyage	69
II. - Préparation des échantillons	71
1. - Echantillonnage en Antarctique	71
2. - Décontamination des échantillons de neige	71
3. - La procédure de préconcentration	73
4. - Contrôle et évaluation des blancs de procédure	74
B. Techniques analytiques	76
I. - La Spectrométrie d'Absorption Atomique avec atomisation dans un four graphite (GF - AAS)	76
1. - Principe	76
2. - Appareillage	77
3. - Traitement des échantillons	78
4. - Etalonnage	80
5. - Précision et répétitivité	82
II. - La spectrométrie de masse avec ionisation thermique (TIMS)	83
1. - Principe	83
2. - Appareillage	84
3. - Préparation et analyses	84
III. - La spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-SFMS)	85
1. - Principe	85

DETERMINATION ULTRASENSIBLE DES METAUX LOURDS DANS LA NEIGE ULTRA
 PROPRE DE L'ANTARCTIQUE, AU NIVEAU DU SUB-PICOGRAMME PAR GRAMME, PAR
 SPECTROMETRIE DE MASSE A SECTEUR MAGNETIQUE COUPLEE A UN PLASMA
 INDUIT

Résumé	89
Abstract	92
1 - Introduction	93
2 - Experimental	94
2 - 1 Sampling site	94
2 - 2 Clean sampling pit	94
2 - 3 Clean collection of a series of large size snow blocks from the wall of the pit	95
2 - 4 Clean laboratories	96
2 - 5 Laboratory subsampling of the snow blocks with centimetre resolution	97
2 - 6 Analytical instrumentation and measurement parameters	98
3 - Results and discussion	99
3 - 1 Selection of the isotopes	99
3 - 2 Calibration of the ICP-SFMS instrument, blanks, detection limits and accuracy	100
3 - 3 Checking the cleanliness of the snow samples	101
3 - 4 Observed concentrations in Antarctic snow	102
3 - 5 Comparison with TIMS measurements	102
3 - 6 Examples of the observed changes in concentrations as a function of the depth and the age of the snow	102
4 - Conclusion	103
Acknowledgements	103
Figure caption	114

ENREGISTREMENT DE 150 ANNEES DE COMPOSITION ISOTOPIQUE DU PLOMB DANS
LA NEIGE ANTARCTIQUE DE LA TERRE DE COATS

Résumé	125
Abstract	128
I. - Introduction	129
II. - Experimental procedures	130
2 - 1 Sampling locations	130
2 - 2 Sampling procedures	131
2 - 3 Preparation of the blocks and cores for analysis	132
2 - 4 Determination of Pb isotopes, Pb and Ba by TIMS	132
2 - 5 Comparison with ICP-SFMS and GF-AAS	133
III. - Results and discussion	133
3 - 1 Assessing the reliability of the data	133
3 - 2 Long term time dependent variations in concentration and isotopic ratios	135
3 - 3 Pb inputs during the nineteenth century	135
3 - 4 Early anthropogenic inputs from the late 1880's to the mid 1920's	137
3 - 5 Low anthropogenic inputs in the 1940 -1950's	139
3 - 6 The years 1960 -1990	140
3 - 7 Short term (intra-annual) variations	142
IV. - Conclusion	143
V. - Acknowledgements	143
VI. - References	144
Figure Caption	153

CHAPITRE 6

167

**VARIATIONS DES APPORTS ATMOSPHERIQUES EN METAUX LOURDS DANS LA NEIGE
ANTARCTIQUE DE LA TERRE DE COATS, DEPUIS LE MILIEU DU 19EME SIECLE**

Résumé	169
Abstract	172
1. - Introduction	173
2. - Experimental procedures	174
2 - 1. Sampling sites	174
2 - 2. Field sampling procedures	174
2 - 3. Laboratory subsampling	175
2 - 4. Determination of trace metals by ICP-SFMS and GF-AAS.	175
3. - Results and discussion	176
3 - 1. Presentation of the data	176
3 - 2. Comparison with previously published data	176
3 - 3. Crustal enrichment factors	177
3 - 4 Natural inputs during the nineteenth century	178
3 - 5 Observed changes during the late nineteenth century and early twentieth century.	180
3 - 6 The rise of anthropogenic inputs during the second half of the twentieth century.	180
4. - Conclusion	183
Acknowledgements	183
References	184
Figure Caption	196

**VARIATIONS A COURT TERME DE L'ABONDANCE EN METAUX LOURDS DANS LA
NEIGE ANTARCTIQUE DE LA TERRE DE COATS DEPUIS LES ANNEES 1920**

Résumé	205
Abstract	208
1. - Introduction	209
2. - Experimental	210
2 - 1 Samples	210
2 - 2 Laboratory subsampling of the snow blocks	210
2 - 3 ICP-SFMS and GF-AAS analysis	211
3. - Results and discussion	212
3 - 1 Observed variability in the concentrations	212
3 - 2 Intra annual variations	212
3 - 3 Changing contributions from natural and anthropogenic sources	213
3 - 4 Changing metals inputs to Antarctica	215
3 - 5 Inputs from volcanic eruptions	216
Conclusion	217
Acknowledgements	217
References	218
Figure Caption	228

CONCLUSION ET PERSPECTIVES	239
-----------------------------------	------------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	243
------------------------------------	------------

ANNEXES	259
----------------	------------

Avant-propos

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury, Laurent Charlet en tant que président, Freddy Adams et Alain Véron pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail. Je tiens également à remercier Carlo Barbante, Fabrice Monna pour leur participation à l'évaluation de ce travail.

Je tiens à remercier les membres de l'équipe métaux lourds du LGGE, Christophe Ferrari et tout particulièrement Claude Boutron, mon directeur de thèse, pour ses précieux conseils, sa rigueur scientifique, sa disponibilité et pour m'avoir inculqué le "Patterson way of thinking".

Cette étude n'aurait pu voir le jour si Eric Wolff et Ash Morton du British Antarctic Survey n'avait pas passé deux semaines sur le terrain en Terre de Coats à déblayer 33 tonnes de neige, habillés en tenue de salle blanche avec des vis de lunettes lavées à l'acide ("on ne sait jamais"), un grand merci à tous les deux.

Je tiens à remercier l'ensemble des collaborations scientifiques qui sont à la base de ce travail et sans lesquelles peu de choses sont réalisables en matière d'ultratrace. Kevin Rosman et Katja Van de Velde pour leur dévouement et les excellentes mesures isotopiques menées à l'Université des technologies de Curtin (Perth, Australie). La sympathique équipe du département des Sciences Environnementales de l'Université Ca' Foscari di Venezia (Italie): Carlo Barbante, Giulio Cozzi, Vania Gaspari, Gabriele Capodaglio et les autres, avec lesquels nous avons longuement souffert avant d'obtenir les précieuses données ICP-SFMS. Un remerciement spécial à Giulio pour avoir trouvé le seul hôtel avec une vue imprenable sur la place San Marco et aussi pour les pizzas du "due colonne".

Je tiens à remercier les membres de l'équipe Chimie pour leur aide et leurs conseils au cours des analyses par chromatographie ionique, en particulier, Martine De Angelis, Bruno Jourdain, Jean-luc Jaffrezo et Michel Legrand, de même, je salue les personnes de labo qui m'auront donné un coup de main au moment voulu: Jean Philippe, Jean-Louis, les secrétaires, enfin tout le monde quoi...

Un hommage particulier s'adresse à l'ensemble des étudiants du labo qui ont su me faire profiter de leur ouverture d'esprit et de leur humour, parfois aussi corrosif que le mien ou que celui d'Albert Dupontel ("Ah ! Les hyènes"): je pense à Aurélien, monsieur Mercure, l'auvergnat qui descend de sa montagne (à cheval) et qui a su me faire languir pour de prochains voyages; à Olive, le breton, que dis-je, le Finistérien du Sud, pour qui la liberté de la presse est un éternel combat quotidien; à Nico, le seul, le vrai, l'unique qui a été un des derniers, comme moi, à savoir comment le vert kaki vous amincit l'esprit en l'espace de 10 mois; à Vince, le Bon (pas le truand, ni la brute) qui a choisi d'aller gagner de l'argent dans le privé, tout ça pour rouler en Safrane et avoir une place d'honneur au vélodrome; à Estelle, pour sa gentillesse et son abnégation à fréquenter des gens pas très fréquentables, comme nous; à Susie, qui m'a fait découvrir l'amitié franco-allemande; à Delphine, qui elle, a choisi de ne pas se faire d'argent et de continuer à travailler au labo, tout en voyageant avec Nicolas Hulot (quel courage); à Gilou, pour « the » partie de pêche mémorable.

Un remerciement spécial à mon entourage proche qui malheureusement n'aura pas pu l'être pendant ces trois années. Flo, pour sa persévérance et son amour, à David, Damien, Thierry, Olivia, Vanessa, Cédric, Martine, etc... et bien sur ma famille pour laquelle j'ai enfin trouvé quelque chose.

Finalement je voudrais remercier les pisteurs de la station des Sept Laux, le sapin juste à côté de la cabane qui n'est vraiment pas passé loin, Cébé pour ses lunettes, Scott, mais aussi les écureuils du labo, les mésanges bleues et charbonnières de la cafétéria ou encore la chouette effraye que seuls les thésards de troisième année peuvent rencontrer.

Résumé

Ce travail nous a permis de montrer qu'il était maintenant possible de déterminer de manière fiable de nombreux éléments métalliques dans les neiges Antarctiques à des niveaux de concentration extrêmement bas, en combinant des techniques de prélèvement ultra propres sur le terrain, des méthodes de préparation d'échantillon adaptées et des techniques d'analyse ultra sensibles comme l'ICP-SFMS ou la spectrométrie de masse à ionisation thermique. C'est ainsi que nous avons pu déterminer les concentrations de douze métaux (V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U) et l'abondance isotopique du plomb dans l'excellente série d'échantillons prélevée en Terre de Coats, dans le secteur Atlantique du continent Antarctique. Les résultats obtenus nous ont permis de reconstituer l'évolution des apports naturels et anthropiques de métaux vers l'Antarctique, depuis les années 1830 jusqu'au début des années 1990.

Ainsi pour Pb, la pollution commence dès la fin du 19^{ème} Siècle, elle atteint son paroxysme aux alentours des années 1970-1980 pour redescendre ensuite au cours des décennies récentes. L'évolution des rapports isotopiques montre que les apports de plomb sont le résultat d'un mélange complexe de différentes contributions, provenant des pays d'Amérique du Sud et de l'Australie. Pour Cr, Cu, Zn, Ag, Bi et U, les concentrations dans la neige augmentent significativement à partir des années 1950. Cette évolution qui ne peut s'expliquer par des variations naturelles, démontre que la pollution atmosphérique pour ces métaux, en relation avec les activités anthropiques dans les pays de l'Hémisphère Sud comme par exemple la production des métaux ferreux et non-ferreux, a pris une ampleur globale.

Une étude de la période 1920-1990, a permis de détailler l'évolution des concentrations en métaux, à l'échelle intra et inter annuelle. Les fortes variations enregistrées à Coats Land montrent que les apports de métaux sont complexes, associés aux processus de transport des moyennes latitudes vers la zone polaire mais aussi à la variabilité des différentes sources naturelles, comme le volcanisme local, les embruns marins ou les flux de poussières crustales.

Abstract

This work shows that it is now possible to get reliable data on the occurrence of numerous heavy metals at ultra low levels in Antarctic snow, by combining ultra clean field sampling and laboratory subsampling procedures and the use of ultra sensitive analytical techniques such as ICP-SFMS and TIMS. It has allowed us to determine concentrations of twelve metals (V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U) and lead isotopic composition in the ultra clean series of snow samples collected at Coats Land, in the Atlantic sector of Antarctica. This work presents a 150 years record of metal inputs from natural and anthropogenic sources to Antarctica from the 1830's to the early 1990's.

Lead atmospheric pollution begins as early as the end of the 19th century, peaks during the 1970's-1980's and then falls sharply during recent decades. Evolution in lead isotopic abundance shows that Pb inputs to Antarctica reflect a complex blend of contributions originating from the Southern part of South America and Australia. For Cr, Cu, Zn, Ag, Bi and U, concentrations in the snow show significant increases from 1950 to 1980. These enhancements which cannot be explained by variations in natural inputs, illustrate that atmospheric pollution for heavy metals linked with anthropogenic activities in the Southern Hemisphere countries such as for example ferrous and non-ferrous metal mining and smelting is really global.

Study of the time period 1920-1990, has allowed us to detail short-term (intra and inter annual) heavy metals concentration's changes. The large short-term variability, observed in Coats Land snow, shows the complex patterns of metal inputs to Antarctica, associated for instance to changes in long-range transport processes from mid-latitude to polar zone and to variability in the different natural sources, such local volcanic activity, sea-salt spray or crustal dust inputs.

Introduction générale

Les activités anthropiques telles que la génération d'énergie, l'industrie métallurgique, chimique, l'automobile, l'incinération des déchets génèrent des quantités importantes de polluants dont le devenir dans l'environnement soulève de nombreux problèmes tant écologiques, économiques que sanitaires. Citons parmi les plus connus, les gaz à effet de serre, les ChloroFluoroCarbones (CFC), les pesticides (DDT) dont la dispersion massive a pour conséquence une contamination des principaux réservoirs de la biosphère (atmosphère, hydrosphère, pédosphère). Quelles seront les conséquences de tels bouleversements sur le climat, la biodiversité ou encore sur l'espèce humaine ?

Les éléments métalliques font partie de ce groupe de polluants largement dispersés dans l'environnement. Des éléments tels que l'As, Ag, Pb, Cd, Cu, Cr, Se, Mn, Ni, V, Hg, Zn, Sb, Co, Rh, Pt, Pd ont vu leur cycle biogéochimique à l'échelle du globe être bouleversé par les émissions anthropogéniques (Nriagu, 1979 ; Settle et Patterson, 1980 ; Galloway et al., 1982; Nriagu et Pacyna, 1988 ; Nriagu, 1990a, 1996; Pacyna et Pacyna, 2001). Ces éléments ont deux caractéristiques principales qui motivent leur étude dans l'environnement. D'une part, ils ne sont pas biodégradables, leur dispersion entraîne une accumulation dans les différents réservoirs de la biosphère. D'autre part, bien qu'essentiels à la vie pour partie d'entre eux, les éléments métalliques peuvent se révéler toxiques pour les organismes vivants à divers degrés et conditions d'exposition. Pour l'homme, les pathologies liées aux intoxications métalliques entraînent des déficiences physiologiques graves, différentes suivant le métal incriminé. Le saturnisme, l'hydrargyrisme, le syndrome d'Itaï-Itaï causés respectivement par le plomb, le mercure et le cadmium ont tristement marqué l'histoire du 20^{ème} Siècle (Nriagu, 1983, 1990b).

L'utilisation des éléments métalliques à des fins technologiques, domestiques ou encore décoratives est très ancienne, elle prend naissance avec l'apparition des premières civilisations et l'exploitation des premiers gîtes métallifères (Nriagu, 1983). Depuis la découverte de la coupellation, il y a 5000 ans, la pollution atmosphérique liée aux processus d'extraction et de traitement du minerai s'est amplifiée de pair avec le développement

technologique et démographique (Settle et Patterson, 1980; Nriagu, 1996 ; Hong et al, 1996d). L'étude des tourbières dans le Jura Suisse (Shotyk et al., 1996, 1998, 2001) a démontré l'impact régional de la pollution atmosphérique, issue notamment des activités métallurgiques depuis plus de 3000 ans. D'autres archives telles que les glaces du Groenland ont révélé qu'à l'apogée de l'Empire romain, l'exploitation massive des gisements métallifères en Europe était la cause d'une pollution de grande ampleur pour Cu et Pb à cette époque (Hong et al., 1994, 1996b).

Au cours du 20^{ème} siècle, le phénomène n'a cessé de s'accroître (Nriagu, 1996). Les activités métallurgiques, l'exploitation minière, la production d'énergie se sont diversifiées et généralisées à l'ensemble du globe. La contamination de l'atmosphère a suivi la même évolution, avec une diversification des éléments métalliques concernés et une amplification de cette contamination.

Ainsi dans le cas du Pb, un des métaux les plus exploités au cours de l'histoire de l'humanité, l'avènement de l'automobile et de l'essence plombée (Nriagu, 1990b) ont eu pour conséquence une contamination globale de la troposphère au cours du 20^{ème} Siècle, aussi bien dans l'Hémisphère Nord (Candelone et al, 1995) que dans l'Hémisphère Sud (Wolff et Suttie, 1994), augmentant d'un facteur 10, les concentrations en Pb au cours des années 1970-1980 dans la neige du continent le plus isolé de la planète, l'Antarctique.

La calotte polaire Antarctique au même titre que le Groenland, les glaciers de haute altitude, les tourbières, les sédiments océaniques ou lacustres constituent de précieuses archives de la composition de l'atmosphère. L'étude des neiges et glaces en Antarctique a permis de grandes avancées dans la compréhension des phénomènes environnementaux sur de très grandes échelles de temps, allant de l'année pour les neiges de surface à plus de 420000 ans pour la glace à 3300 m de profondeur en Antarctique (Petit et al., 1999).

Pour les polluants tels que les éléments métalliques, l'isolement des zones polaires par rapport aux sources potentielles qui se situent principalement aux moyennes et basses latitudes permet de rendre compte du transport longue distance de ces polluants et donc de la perturbation de la troposphère à grande échelle.

En Antarctique, l'archive glaciologique s'est révélée difficile à déchiffrer. Les problèmes inhérents à la pureté des échantillons et à l'inadaptation des protocoles analytiques ont compromis de nombreuses études. Il a fallu attendre les travaux pionniers de Murozumi et al. (1969) entrepris sur le plomb dans la neige du Groenland et de l'Antarctique pour entrevoir les premiers résultats cohérents. Malgré l'importance des incertitudes expérimentales liées à la faiblesse des techniques analytiques de l'époque, ces résultats ont mis en évidence l'amplitude

de la contamination de l'atmosphère par le plomb pendant les années 1960. Il faudra attendre les travaux de Ng et Patterson (1981) et Candelone et al. (1995) pour confirmer les travaux de Murozumi et al. (1969).

L'adoption de protocoles stricts de traitement des carottes de glace (Ng et Patterson, 1981), de même que l'utilisation de techniques analytiques ultra sensibles ont permis d'acquérir depuis les 15 dernières années, les premières données fiables sur l'abondance des éléments métalliques dans l'archive polaire.

Dans l'Hémisphère Nord, les données sont bien détaillées pour des métaux comme Cu, Zn, Cd, Pb et dans une moindre mesure pour Bi. Pour Cu, Zn, Cd et Pb, l'influence des activités anthropiques a été clairement mise en évidence depuis le XVII^{ème} Siècle, avec des augmentations différentes suivant le métal considéré (Candelone et al., 1995). Ainsi dans le cas du Cu, Zn et Cd, les concentrations augmentent d'un facteur 4, 5 et 8, respectivement, entre les années 1770 et les années 1970/1980, puis décroissent progressivement au cours des années 1980 et 1990. Dans le cas du Pb, la perturbation anthropogénique est plus ancienne (Hong et al., 1994), cependant la même tendance à l'augmentation est visible au cours du 20^{ème} Siècle, avec un maximum de Pb anthropique au cours des années 1970/80. L'utilisation des isotopes du plomb a notamment permis de déterminer l'influence prépondérante des émissions issues de l'automobile et de l'utilisation des additifs organo-plombés dans l'essence, en particuliers en Amérique et en Europe. Récemment les travaux menés dans la carotte du col du Dôme (Mont-Blanc) pour d'autres métaux tel que Mo, U, Ag ou Cr (Van de Velde et al., 1999, 2000; Barbante et al., 2001) ont révélé le caractère plurimétallique de la contamination de l'atmosphère au cours du 20^{ème} Siècle, pour l'instant à l'échelle de l'Europe.

Dans l'Hémisphère Sud, le continent Antarctique est loin d'avoir livré tous ses "secrets": des informations fiables sont disponibles sur l'abondance des éléments métalliques dans les neiges et glaces Antarctiques, mais uniquement pour quelques métaux, en particulier Pb, Cd, Cu et Zn (Murozumi et al., 1969; Ng et Patterson, 1981; Boutron et Patterson, 1983, 1986, 1987; Dick et Peel, 1985; Wolff et Peel, 1985; Boutron et al., 1987, 1990, 1993; Görlach et Boutron, 1992; Suttie et Wolff, 1992, 1993; Wolff et Suttie, 1994; Barbante et al., 1997; Hong et al., 1998; Wolff et al., 1999; Matsumoto et Hinkley, 2001; Hong et al., 2001; Rosman et al., 1994, 1998).

Le cas du Pb est bien documenté en Antarctique, les données disponibles concernent plusieurs sites. Les premières données ont été acquises à la station de Byrd (Murozumi et al., 1969; Ng et Patterson, 1981). Pour ce site, la comparaison entre les concentrations de Pb dans la glace de l'Holocène et la neige des années 60 suggère une augmentation d'un facteur 15 au

cours du 20^{ème} Siècle. Cette augmentation moins importante qu'au Groenland (1/10) ne peut s'expliquer que par des apports anthropogéniques (Ng et Patterson, 1981). L'étude de la variabilité naturelle des concentrations de Pb au cours des 125000 dernières années, menées dans les carottes profondes prélevées à Dôme C et Vostok, renforcent les résultats précédents (Boutron et Patterson, 1986; Boutron et al., 1987). Ces auteurs montrent que les concentrations en Pb sont très variables d'une période climatique à une autre. Les périodes glaciaires sont caractérisées par des maxima. Les périodes interglaciaires comme la période climatique actuelle sont caractérisées par des concentrations très faibles de Pb, en moyenne inférieures à 1 pg/g dans le cas de l'Holocène (Boutron et Patterson, 1986). Boutron et Patterson (1987) en analysant de la neige de surface des années 83/84, suivant un transept entre la base française Dumont d'Urville et la station Amundsen Scott située au Pôle Sud, montrent que les 4/5 du Pb présent à cette époque dans la neige est d'origine anthropique.

Par ailleurs, les études de différents sites Antarctiques indiquent que la perturbation touche l'ensemble du continent Antarctique, aussi bien dans le secteur Atlantique (Wolff et Suttie, 1994), en Péninsule (Dick et Peel, 1985; Wolff et Peel, 1985; Suttie et Wolff, 1992; Hong et al., 2000) que dans le secteur Pacifique (Görlach et Boutron, 1992; Barbante et al, 1997). Ces études menées sur des périodes de temps variables, allant de la neige de surface (Dick et Peel, 1985; Wolff et Peel, 1985) à l'année (Hong et al., 2000; Suttie et Wolff, 1992) ou sur plusieurs décennies (Görlach et Boutron, 1992; Wolff et Suttie, 1994; Barbante et al, 1997) ont permis de reconstituer l'évolution temporelle des concentrations de Pb au cours du 20^{ème} Siècle. La contamination par Pb en Antarctique, liée à l'utilisation de l'essence plombée dans les pays de l'Hémisphère Sud a connu un maximum entre les années 1970 et 1980, avec une perturbation en moyenne d'un facteur 10 à 15 par rapport aux niveaux naturels. Dès la fin des années 1980, les concentrations dans la neige diminuent sensiblement (Barbante et al, 1997; Wolff et Suttie, 1994) en liaison avec l'abandon progressif des additifs au Pb à partir de la fin des années 1980, dans les pays de l'Hémisphère Sud.

Avant les années 1960, peu de données existent sur l'évolution des concentrations en Pb. Görlach et Boutron (1992) constatent une augmentation à partir du milieu des années 1960. Wolff et Suttie (1994) sont les seuls à obtenir un profil continu des années 1980 jusqu'aux années 1920. Wolff et Suttie (1994) suggèrent que Pb est déjà significativement perturbé par les activités anthropiques dès le début du 20^{ème} Siècle, notamment par les opérations métallurgiques en Amérique du Sud ou en Australie.

L'étude de l'abondance isotopique du Pb est très limitée en Antarctique, les seules données fiables disponibles concernent essentiellement la glace ancienne avec les études de

Rosman et al. (1994, 1998) et de Matsumoto et Hinkley (2001). Pour la période contemporaine, seules existent les données de Rosman et al. (1994, 1998). Celles-ci se limitent à la période 83/84, pour de la neige de surface produite par Boutron et Patterson (1987), elles ont permis de démontrer l'origine anthropique du Pb présent en Antarctique à cette époque et d'identifier l'Amérique du Sud comme l'une des sources les plus probables (Rosman et al., 1994).

Pour les autres métaux comme Cd, Cu et Zn, les données concernent plusieurs sites Antarctiques et plusieurs périodes de temps. Boutron et al. (1990, 1993) analysent Zn et Cd dans plusieurs sections de la carotte de Dôme C et Vostok et reconstituent la variabilité de ces éléments métalliques au cours des 125000 dernières années. Comme pour Pb, les concentrations sont très variables, maximales en période glaciaire et minimales en période interglaciaire (Boutron et al., 1990, 1993). La comparaison entre les données caractéristiques de l'Holocène et la période actuelle ne montre pas d'augmentation significative liée aux activités anthropiques comme dans le cas du Pb au cours des années 83/84 (Boutron et al., 1990, 1993).

Des observations similaires sont faites pour Cd, Zn et aussi Cu, en d'autres sites Antarctiques; à D80 sur une période de 40 ans entre 1940 et 1980 par Görlach et Boutron (1992), en Péninsule Antarctique au cours des années 1980 (Dick et Peel, 1985; Wolff et Peel, 1985; Suttie et Wolff, 1992). Il faut attendre les travaux en Terre de Coats de Wolff et al. (1999) pour accéder à la première série temporelle retraçant 70 années de dépôt en Cd, Cu et Zn en Antarctique. Cette étude n'indique pas de tendance à l'augmentation pour Zn et Cd entre 1920 et 1987. Par contre pour Cu, il semble que les activités anthropiques soient responsables d'une augmentation d'un facteur 2 des concentrations mesurées dans la neige (Wolff et al., 1999). Cette augmentation est attribuée à la production de métaux non-ferreux dans l'Hémisphère Sud et particulièrement en Amérique du Sud.

Pour d'autres métaux tels que V, Cr, Mn, Co, Ag et U, bien qu'émis en grandes quantités vers l'atmosphère par les activités anthropiques, aucune donnée fiable n'est disponible sur leur abondance dans les neiges et glaces polaires, aussi bien en Antarctique qu'au Groenland.

Objectifs de la thèse

Les objectifs de ce travail sont de retracer l'évolution des concentrations en éléments métalliques (Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U) et des rapports isotopiques du plomb (206/207, 208/207, 206/204) dans les neiges du continent Antarctique depuis les années 1830 jusqu'aux années 1990.

Pour cette étude, Eric Wolff du British Antarctic Survey (BAS) a mis à notre disposition une série d'échantillons de neige, prélevée dans des conditions très strictes de propreté, en Terre de Coats (Antarctique). La séquence temporelle retrace environ 150 années d'accumulation, des années 1830 aux années 1990.

L'étude des variations à long terme des concentrations en éléments métalliques et des rapports isotopiques du Pb permettra de détecter l'éventuelle influence des activités anthropiques sur les flux de métaux vers l'Antarctique depuis la révolution industrielle jusqu'aux années 1990. L'utilisation des isotopes du plomb pourra notamment fournir des précieuses informations sur les sources géographiques potentielles de Pb naturel et anthropique au cours de cette période.

D'autre part sur la période 1920/1990, les échantillons prélevés sous forme de blocs de neige de grande taille nous permettrons d'entreprendre une étude détaillée des variations à court terme des abondances en éléments métalliques et des rapports isotopiques du Pb. Ces variations inter et intra annuelles nous donneront des informations sur la variabilité des sources à la fois naturelles et anthropiques qui influencent les flux de métaux vers le continent Antarctique.

Plan de la thèse

Ce manuscrit s'organise en sept chapitres.

Dans le premier chapitre, nous discuterons des émissions d'éléments métalliques (Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U) vers l'atmosphère. Nous aborderons tout d'abord les différentes sources naturelles (l'érosion de la croûte terrestre, les embruns marins, le volcanisme et les sources biogéniques) puis les émissions anthropogéniques qui perturbent actuellement les cycles biogéochimiques de la plupart des éléments concernés par cette étude.

Le deuxième chapitre sera consacré aux sites de prélèvement dans la région de la Terre de Coats (Antarctique) et à la présentation de la série d'échantillons de neige utilisée pour cette étude.

Dans un troisième chapitre, nous décrirons les conditions opératoires nécessaires pour la préparation des échantillons de neige contenant de très faibles quantités d'éléments métalliques; depuis l'échantillonnage en Antarctique jusqu'à l'analyse finale. Puis nous décrirons deux des trois techniques analytiques utilisées: La spectrométrie de masse à ionisation thermique pour la détermination des concentrations en Pb, Ba et des rapports isotopiques du plomb (Thermal Ionisation Mass Spectrometry, TIMS) et la spectrométrie d'absorption atomique à four graphite pour l'analyse de Al, Zn, Cd et Pb (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GF-AAS).

La dernière technique d'analyse sera l'objet du quatrième chapitre (spectrométrie de masse à secteur magnétique couplée à un plasma induit, Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry, ICP-SFMS). Les résultats obtenus en collaboration avec l'Université de Venise seront présentés sous la forme d'une publication:

"Ultrasensitive determination of heavy metals at the sub-picogram per gram level in ultraclean Antarctic snow samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry" F.A.M. Planchon, C.F. Boutron, C. Barbante, E.W. Wolff, G. Cozzi, V. Gaspari, C. Ferrari and P. Cescon. *Analytica Chimica Acta* (2001) 450, 193-205.

Le cinquième chapitre est consacré au plomb et aux rapports isotopiques (206/207, 208/207, 206/204), sous la forme d'une publication:

"A 150 years record of lead isotopes in Antarctic snow from Coats Land" F.A.M. Planchon, K. Van de Velde, K.J.R. Rosman, E.W. Wolff, C.P. Ferrari and C.F. Boutron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2001) soumis.

Les deux derniers chapitres portent sur les métaux (Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U). Le sixième chapitre étudie les variations à long terme de ces treize métaux depuis le milieu de 19^{ème} Siècle jusqu'aux années 1990. Les résultats sont présentés sous la forme d'une publication:

"Changes in atmospheric heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid nineteenth century" F.A.M. Planchon, C.F. Boutron, C. Barbante, G. Cozzi, V. Gaspari, E.W. Wolff, C.P. Ferrari and P. Cescon. *Earth and Planetary Science Letters* (2001) soumis.

Le septième chapitre, quant à lui, traite pour les mêmes métaux des variations à court terme sur la période allant des années 1920 aux années 1990. Les résultats sont regroupés dans :

"Short term variations in the occurrence of heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the 1920's" F.A.M. Planchon, C.F. Boutron, C. Barbante, G. Cozzi, V. Gaspari, E.W. Wolff, C.P. Ferrari and P. Cescon. *The Science of The Total Environment* (2001) soumis.

Une conclusion finale dressera le bilan de ce travail et tentera de dégager les perspectives que suscite cette nouvelle étude de l'abondance des éléments métalliques dans les neiges du continent Antarctique.

Chapitre 1

Sources d'éléments métalliques vers l'atmosphère

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux éléments métalliques V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U et plus particulièrement à la composante atmosphérique de leur cycle biogéochimique. Nous préciserons les conditions d'émission de ces éléments vers l'atmosphère et l'impact de ces différentes sources sur l'atmosphère polaire Antarctique, actuelle et passée.

Dans un premier temps, nous présenterons les sources naturelles d'aérosols métalliques (la croûte terrestre, le réservoir océanique, le volcanisme et l'activité biogénique). Nous essaierons de caractériser la composition moyenne des aérosols produits par chacune de ces sources.

Dans un second temps nous décrirons les principales activités anthropiques qui contribuent à la pollution de l'atmosphère par les éléments métalliques à l'échelle globale et plus particulièrement dans l'Hémisphère Sud.

A. Sources naturelles

Les interactions entre l'atmosphère et les différents réservoirs géochimiques de la biosphère sont multiples et conduisent à la formation de nombreux types d'aérosols contenant des éléments métalliques. Nous détaillerons successivement les différents types d'aérosols naturels et tenterons de caractériser leur composition moyenne en éléments métalliques.

Les métaux concernés par cette étude (V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U) sont présents dans l'atmosphère associés à la matière particulaire (liquide ou solide), c'est à dire aux aérosols.

I. Généralités sur les aérosols

Les aérosols (particule liquide ou solide en suspension dans un gaz) ont deux origines principales: naturelles (poussières éoliennes, spray marin, volcanisme) ou anthropiques. Emis directement dans l'atmosphère (aérosol primaire) ou produits dans l'atmosphère par condensation d'un gaz en particules (aérosols secondaires), les particules atmosphériques possèdent des diamètres aérodynamiques moyens compris entre quelques nanomètres (nm) et quelques dizaines de microns (μm), Figure 1-1 (Whitby, 1976).

Une fois dans l'atmosphère, les aérosols sont transportés et dispersés au sein des masses d'air. Au cours de ce transport, ces particules peuvent évoluer en taille et en composition: par grossissement, par condensation ou évaporation et par coagulation. On peut classer les aérosols en deux grandes catégories en fonction de leur taille (Figure 1-1):

- **Les particules fines** de diamètre allant de quelques nanomètres jusqu'au micron.

Pour ces particules, deux modes principaux coexistent: le mode de nucléation (ou noyaux d'Aitken) avec un diamètre aérodynamique compris entre 0.005-0.1 μm . Ces particules sont issues de processus de condensation de vapeur chaude et sont très instables. Elles tendent à coaguler et à s'accumuler dans le second mode. Ce second mode, le mode d'accumulation, est constitué de particules ayant un diamètre aérodynamique entre 0.1 et 1 μm . Ces particules hygroscopiques sont plus stables que les noyaux d'Aitken et leur temps de résidence dans l'atmosphère est influencé par les processus de lessivage. Elles sont formées à

partir de la coagulation des particules présentes dans le mode de nucléation mais aussi par les processus de condensation gaz/particules.

- **Les grosses particules** comprises entre 1 et 100 μm de diamètre.

Leur origine est totalement différente. Elles sont associées aux processus mécaniques d'érosion/abrasion à la surface du globe, aux processus biologiques ou encore aux émissions de poussières au cours des éruptions volcaniques. La plupart des aérosols naturels se situent dans cette gamme de taille: on retrouve les poussières éoliennes, les pollens, les fragments de plante, les embruns marins.

Le tableau 1-1 résume les principales caractéristiques des particules atmosphériques en fonction de leur diamètre moyen.

Les aérosols se déposent suivant deux mécanismes, le dépôt sec et le dépôt humide. Le dépôt sec dépend de la vitesse de sédimentation des particules, il est prépondérant pour les grosses particules. Le dépôt humide intervient au cours des précipitations solides ou liquides par incorporation des particules au sein des gouttes directement dans le nuage ou sous le nuage. Ce phénomène concerne tous les types de particules mais il est prépondérant pour les particules fines.

	Particules fines	Particules grosses
Processus de formation	Réaction chimique Nucléation Condensation Coagulation	Mise en suspension (déflation, bubble bursting) Volcanisme éruptif
Composition chimique	Sulfates, nitrates, ammonium, carbone élémentaire, composés organiques, eau Eléments métalliques Pb, Cd, V, Cu, Zn, Mn, Ba, U, Cr, Bi, U, etc...	Poussières minérales, Spray marin, cendres volantes, téphras Eléments crustaux (Si, Al, Fe, Ti, Sc, Ba, Mn) et des oxydes métalliques CaCO ₃ , NaCl, pollen, spores, débris végétaux.
Solubilité	très soluble, hygroscopique	Peu soluble, pour les particules minérales. Sel marin, très hygroscopique
Temps de résidence (moyen)	De quelques jours à des semaines	De quelques minutes à quelques jours
Distance de transport (km)	centaines - milliers	Dizaines - centaines

Tableau 1-1: Caractéristiques générales des aérosols en fonction du diamètre des particules. (selon Seinfeld et Pandis, 1998)

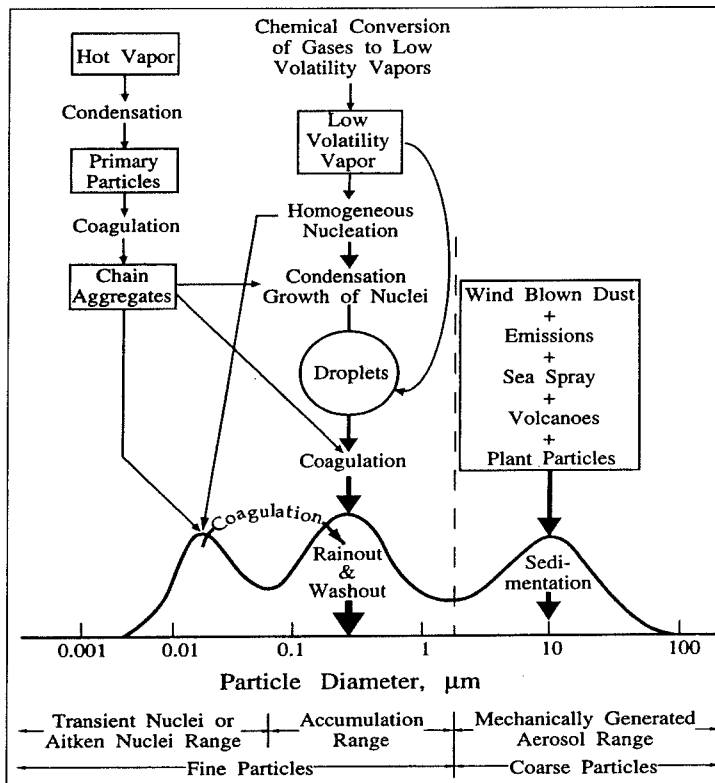


Figure 1-1: Représentation schématique de la distribution en taille des aérosols atmosphériques en fonction leur source et des principaux mécanismes intervenant au cours de leur séjour dans l'atmosphère, selon Whitby (1976)

II. Les poussières minérales

Les aérosols minéraux sont mis en suspension dans l'atmosphère sous l'action du vent à la surface des sols et des roches émergées. Ce processus de déflation est influencé par de nombreux facteurs tels que la vitesse du vent, le type de sol, la granulométrie, l'humidité du sol, le couvert végétal (Gillette et al., 1980, Duce, 1995).

1. Caractéristiques de l'aérosol minéral

L'aérosol minéral est caractérisé à proximité de la source par une très vaste gamme de taille allant de 10^2 à 10^{-1} μm de diamètre (D'Almeida et Schütz, 1983). Le temps de résidence de ces aérosols minéraux est largement gouverné par la taille. Ainsi pour les particules de taille $> 10 \mu\text{m}$, la vitesse de sédimentation est très rapide, donnant à ces aérosols un temps de résidence de quelques secondes pour les particules géantes ($100 \mu\text{m}$) à quelques heures pour celles de $10 \mu\text{m}$. Pour les particules les plus fines comprises entre $0.2 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$, le temps de

résidence passe à plusieurs jours et permet un transport sur de très grandes distances allant de la centaine à plusieurs milliers de kilomètres (Duce et al., 1995).

Bien que tout type de terre émergée soit susceptible de produire des poussières, les zones arides et semi-arides sont les régions du globe où la production d'aérosols minéraux est maximale (Duce et al., 1995). Dans ces zones désertiques, les faibles précipitations, ainsi que l'absence de couvert végétal favorisent la mise en suspension des particules fines de sol.

La production d'aérosols minéraux est caractérisée par une forte variabilité spatio-temporelle. Les flux de poussières sont sporadiques et sont associés aux tempêtes qui parcourent les zones arides et semi-arides pendant certaines périodes de l'année (Duce et al., 1995). Ces tempêtes produisent des quantités massives d'aérosols qui peuvent être injectés jusque dans la moyenne troposphère et être transportés très loin des sources d'émission.

Par exemple en Chine, les flux de poussières sont maximums au printemps, au moment où l'abondance des tempêtes coïncident avec la fonte des neiges et la présence d'un faible couvert végétal. Au Maghreb, et plus généralement dans la zone méditerranéenne, les tempêtes n'apparaissent qu'au cours de situations météorologiques particulières, au printemps ou à la fin de l'été lorsque le contraste thermique entre océan et continent est fort. Dans de telles conditions de nombreux événements de poussières sahariennes sont enregistrés au-dessus de la Méditerranée (Moulin et al., 1998). En hiver, les flux de poussières sont maximums au-dessus de l'Atlantique tropical, lorsque les vents d'Est venant du continent africain sont forts (Chiapello et al., 1997)

Dans l'Hémisphère Sud, les zones désertiques sont beaucoup moins étendues (Duce et al., 1995). On trouve des zones arides sur chaque continent comme le désert de l'Atacama (Chili), les grands déserts australiens, le désert du Kalahari (Namibie) mais aussi des zones semi-arides qui peuvent être des régions sources potentielles d'aérosols minéraux, il s'agit en l'occurrence des dépôts loessiques d'Argentine et de Patagonie qui s'étirent très bas en latitude jusque 50° S. Ces dépôts couvrent une grande superficie en particulier dans la région de Buenos Aires et dans la Pampa (Gallet et al., 1998).

De nombreuses études ont démontré le transport longue distance des aérosols minéraux émis par les zones arides et semi-arides du globe (Prospero et al., 1981 ; Chiapello et al., 1997 ; Moulin et al., 1998). Par exemple le transport des poussières sahariennes jusqu'en Amérique du Sud a été mis en évidence par Prospero et al. (1981) grâce à des mesures de la composition minéralogique des aérosols en Guyane française.

A l'échelle du globe, les estimations des flux de particules minérales donnent des valeurs de l'ordre de 1000 à 3000 Tg/an ($Tg : 10^{12} \text{ g}$), ce qui en fait une des sources majeures d'aérosols naturels vers les zones océaniques ou polaires (Duce, 1995).

La répartition inégale des continents entre les deux hémisphères cause de grandes différences de flux de part et d'autre de l'équateur. La grande majorité des aérosols minéraux est produite et déposée dans l'Hémisphère Nord, 90% selon Duce et al. (1991).

2. Concentrations en éléments métalliques

Les poussières minérales sont produites à partir des couches supérieures de la croûte continentale. Le tableau 1-2 donne la composition moyenne de la croûte continentale supérieure (CCS) (Wedepohl, 1995), des lœss argentins (Gallet, 1998), ainsi que les gammes de concentrations rencontrées dans les sols américains (Nriagu, 1989).

Le tableau 1-2 montre que les éléments concernés dans cette étude (Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U) sont présents dans la croûte terrestre à des teneurs très variables. Al est un constituant majeur, alors que les autres éléments se trouvent à l'état de traces, avec des concentrations allant de 0.05 $\mu\text{g/g}$ pour Ag à 600 $\mu\text{g/g}$ pour Ba.

	Concentration en $\mu\text{g/g}$											
	Al	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Ag	Cd	Ba	Pb	Bi	U
CCS (Wedepohl, 1995)	77440	53	35	527	15	52	0.05	0.1	668	17	0.08	2
Loess Argentine (Gallet et al., 1998)	79100	105	35	770	19	60	-	-	-	16	-	2.3
Sols en $\mu\text{g/g}$ (Nriagu, 1989)	-	20-60	60-100	700-800	15-30	50-80	-	0.2-0.8	-	5-15	-	-

Tableau 1-2 : Concentrations en éléments métalliques dans la croûte continentale supérieure (CCS), dans les lœss d'Argentine et gamme de variabilité dans les sols.

A titre de comparaison, nous avons reporté dans le Tableau 1-2, les gammes de concentration rencontrées dans différents types de sols américains, ainsi que les teneurs dans des lœss d'Argentine (Gallet et al., 1998). En effet, 93 % de la surface des continents est recouverte par des sols. Les sols sont les produits de l'altération géochimique des roches. Les phénomènes d'altération peuvent modifier, plus ou moins profondément, la structure et la composition chimique de la roche mère initiale. Les sols ainsi que les lœss cités dans le

tableau 1-2 proviennent de régions du globe bénéficiant d'un climat tempéré, où l'altération géochimique est lente et modérée (Gallet et al, 1998).

On peut remarquer que les concentrations en éléments métalliques dans les sols et les lœss sont sensiblement équivalentes à la CCS (Tableau 1-2). Dans notre étude, nous considérons comme matériel de référence pour l'évaluation de la source crustale, la composition de la CCS selon Wedepohl (1995).

Nous utiliserons Al et Ba comme éléments de référence de la source crustale comme le suggèrent de nombreux auteurs (Patterson et Settle, 1987 ; Rosman et al., 1990 ; Dick, 1991 ; Boutron et al, 1987, 1990, 1993). La connaissance de la concentration en Al ou Ba dans les échantillons de neige combinés avec les rapports métal/Al dans le matériel crustal de référence (la CCS) permet de calculer la contribution crustale pour chaque métal.

$$(Me)_{\text{crust}} = (Me/Al)_{\text{référence}} \times (Al)_{\text{snow}}$$

$(Me)_{\text{crust}}$: Contribution crustale de métal dans la neige

$(Me/Al)_{\text{référence}}$: Rapport métal/Al dans le matériel de référence (CCS)

$(Al)_{\text{snow}}$: Concentration en Al dans la neige.

3. *La source crustale en Antarctique*

Les études menées dans la glace Antarctique montrent que les flux de poussières minérales ont varié en fonction du climat. Les concentrations en poussières insolubles dans la glace, révélées par Petit et al. (1999), sont très variables d'une période climatique à une autre. Elles sont minimales (0.1 µg/g d'eau) pendant les conditions interglaciaires. A l'opposé, les périodes glaciaires sont caractérisées par des fortes concentrations en poussières (1.5 µg/g d'eau) associées à une circulation atmosphérique méridionale plus intense entre les continents de l'Hémisphère Sud et l'Antarctique.

La source de ces poussières a été identifiée récemment grâce à des études isotopiques et minéralogiques réalisées dans la glace du Dernier Maximum Glaciaire (LGM). Ainsi, l'identification d'argiles caractéristiques des lœss patagoniens permet à Gaudichet et al. (1992) d'identifier l'Argentine et la Patagonie comme la source la plus probable des poussières minérales en Antarctique. L'analyse des isotopes du Nd et du Sr par Grousset et al. (1992) dans la glace du LGM a permis de confirmer cette hypothèse.

L'étude de Pb, Zn et Cd dans la glace Antarctique, au cours de la transition LGM/Holocène (Boutron et Patterson, 1986 ; Boutron et al., 1987, 1990, 1993), a mis en

évidence une forte corrélation entre les teneurs en métaux et Al, démontrant que pendant cette période, les flux de Pb étaient essentiellement dus à l'érosion de la croûte terrestre et au transport de ces poussières minérales vers le continent Antarctique. L'analyse des isotopes du plomb dans la glace du LGM à Dôme C suppose que ces poussières proviennent d'Amérique du Sud et notamment de la cordillère des Andes et du plateau patagonien (Rosman et al., 1998).

Les conditions climatiques actuelles (Holocène) sont caractérisées en Antarctique par des teneurs en aérosol minéral beaucoup plus faibles (Delmas et Petit, 1994 ; Duce et al, 1995). Les études menées en péninsule ou dans l'intérieur du continent montrent des concentrations dans l'air parmi les plus basses rencontrées sur Terre, de l'ordre de $0.025 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Dick, 1991).

Pour les métaux comme Pb, Zn et Cd, les concentrations dans la glace Holocène sont sensiblement plus faibles qu'au cours du LGM, divisées par 30 pour Pb (Boutron et Patterson, 1986), par 20 pour Zn (Boutron et al., 1990) et par 10 pour Cd (Boutron et al., 1993). Les différentes études conduites sur de la glace datant de l'Holocène indiquent que la source crustale reste une source importante pour Pb et Zn. Par contre pour Cd, cette contribution est très faible, moins de 1 % (Boutron et al., 1993). D'autres sources naturelles contribuent aux concentrations en Zn, Cu, Cd et Pb rencontrées en Antarctique dans les neiges récentes ou la glace de l'Holocène (Boutron et Patterson, 1986, Boutron et al., 1990, 1993 ; Wolff et al, 1999). Parmi ces sources potentielles: la source océanique, la source volcanique ou encore l'activité biogénique.

III. Aérosols d'origine océanique (les embruns marins)

1. *Caractéristiques de l'aérosol marin*

Les aérosols d'origine océanique sont formés à l'interface air/océan par "bubble bursting" ou pétilllement de la mer. Les bulles issues des mouvements turbulents des eaux de surface produisent, lorsqu'elles atteignent la surface, différents types de particules.

La distribution en taille des aérosols marins est généralement caractérisée par une distribution trimodale (Seinfeld et Pandis, 1998). Deux modes pour les particules fines entre 0.02 et $0.6 \mu\text{m}$ et un mode composé de grosses particules allant de $0.6 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$. Ce mode grossier est constitué principalement de particules d'eau de mer. Il représente 95 % de la masse de l'aérosol alors qu'il ne regroupe que 15 à 10 % du nombre de particules (Seinfeld et

Pandis, 1998). Le mode fin est constitué de particules issues de réactions chimiques avec les composés volatils émis par l'océan, comme le DMS produit par le phytoplancton. Parmi les produits d'oxydation du DMS, on retrouve le MSA (le méthanesulfonate) et le SO₄ (Minikin et al., 1998)

Les grosses particules sont très hygroscopiques, à la différence des aérosols minéraux, l'humidité relative joue ainsi un rôle prépondérant sur le grossissement des particules et donc sur leur vitesse de sédimentation. Dans un milieu très sec comme l'Antarctique, les grosses particules de sel de mer peuvent être transportées sur plusieurs milliers de kilomètres, en particulier l'hiver, lorsque l'activité cyclonique autour de l'Antarctique est maximale. Pendant cette période de l'année, les dépressions qui se forment au dessus de l'océan dans la zone circumpolaire peuvent parcourir plusieurs milliers de kilomètres et pénétrer l'intérieur du continent (Legrand et Kirchner, 1988).

L'océan est une source majeure de particules atmosphériques à l'échelle du globe, les flux globaux sont estimés entre 1300 Tg/an (Duce et al., 1991)

2. Concentrations en éléments métalliques

Les éléments métalliques concernés par cette étude montrent des teneurs très variables dans l'eau de mer, les concentrations oscillant entre le ng/g et le pg/g, Tableau 1-3. Les différents métaux peuvent être regroupés en fonction de leur comportement océanique. Ce comportement gouverne leur répartition dans la colonne d'eau et donc leur concentration dans les eaux de surface, là où se forment les embruns marins.

Parmi les éléments étudiés, seul U a un comportement conservatif (Tableau 1-3), U est présent essentiellement sous forme dissoute (ionique) et sa concentration est constante en fonction de la profondeur (Chen et al., 1986).

V, Cr, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba suivent une distribution de nutriments. L'activité biologique tend à appauvrir les concentrations dans les couches de surface et à enrichir les eaux profondes par minéralisation de la matière organique (Donat et Bruland, 1995; Chan et al., 1976; Martin et al., 1983;).

Concentration dans l'eau de mer (pg/g)					
	Moyenne (Pacifique Nord)	Surface (Pacifique Nord et Atlantique Nord)	Surface Océan austral Secteur Atlantique	Eau de mer de référence	Comportement océanique
	Yoshiyuki (1999)	Donat et Bruland (1995)			
V	2000	1100-1700		1100	N
Cr	210	150		150	R+N
Mn	20	25-160		20	S
Co	1.2		1.8 ^a	1.8	N
Cu	150	30-80	120 ^a	120	S+N
Zn	350	6-12	260 ^a	260	N
Ag	2	0.1-0.5		0.1	N
Cd	70	0.1-1	100 ^{a,c}	100	N
Ba	15000			15000	N
Pb	2.7	2.8-30	2.0 ^{a,b}	2.0	S
Bi	0.03	0.05		0.03	S
U	3200			3200	C

^a Westerlund et Öhman (1991)

^b Flegal et al. (1993)

^c Capodaglio et al. (2001)

Tableau 1-3 : Concentrations moyennes en éléments métalliques dans l'eau de mer (Pacifique Nord), gamme de variations des concentrations de surface dans le Pacifique et l'Atlantique, concentrations en surface dans la mer de Weddell et l'Océan austral, concentrations dans l'eau de mer prises comme références pour le calcul de la contribution océanique en Terre de Coats (voir texte) et comportement dans la colonne d'eau selon Donat et Bruland, 1995. C : conservatif ; N : nutriment ; S : « Scavenged » ; R ; contrôlé par le potentiel oxydoréducteur (voir texte).

Mn, Cu, Pb, Bi sont enrichis dans les couches de surface et très appauvris dans le reste de la colonne d'eau. Leur grande affinité pour la matière particulaire les entraîne très rapidement vers les eaux profondes et le sédiment (Donat et Bruland, 1995; Landing et Bruland, 1980; Lee et al., 1986, Schaule et Patterson, 1981).

Cr, Cu et le Ba ont des comportements hybrides. Cr est influencé à la fois par la biologie et par le potentiel oxydoréducteur, et Cu est influencé aussi par la biologie et a tendance à s'adsorber sur les particules.

Pour les nutriments comme pour les éléments « entraînés avec les particules », les apports aux couches de surface se font par divers processus (Bruland, 1983) : par la voie atmosphérique (pour Pb, Mn, Cu, Bi, Cu), au cours des phénomènes d'"upwelling" (Cd, Ag, Zn, Cu, Cr) ou encore par la voie fluviale. Ils ont donc des concentrations très variables d'une région océanique à une autre. Cette variabilité est aussi temporelle, liée à l'activité biologique pour les éléments nutritifs ou aux flux de poussières minérales pour les éléments dérivant de la croûte terrestre.

Dans l'océan austral, les concentrations en éléments métalliques notamment Cu, Zn et Cd (Tableau 1-3) sont sensiblement plus élevées comparativement aux océans Pacifique et Atlantique (Westerlund et Öhman, 1991), mais elles sont aussi très variables. Elles peuvent varier significativement en fonction de la circulation thermohaline (Westerlund et Öhman, 1991), mais aussi en fonction de l'activité biologique. Capodaglio et al. (2001) ont mis en évidence la variabilité saisonnière des métaux dans les eaux de surface de la mer de Weddell et de Ross. Ces variations, d'un facteur de 10 entre printemps et été pour Cd, sont liées à la production d'agents organiques complexants qui favorisent l'appauvrissement du Cd (Capodaglio et al., 2001). Ainsi, les concentrations en Cd dissout passent de 1 nM au début du printemps à moins de 0.2 nM en été.

D'autre part, les émissions anthropogéniques d'éléments métalliques peuvent modifier les concentrations dans les eaux de surface des océans. Dans l'océan austral, ceci a été démontré pour Pb par Flegal et al. (1993). La mesure du Pb et des isotopes du Pb dans les couches de surface de l'océan austral, à la pointe Sud de la Patagonie (mer de Scotia, passage du Drake) lui a permis d'affirmer que 50 % du Pb était d'origine anthropique dans les années 1987.

3. Calcul de la contribution marine

Cette forte variabilité spatio-temporelle des concentrations en éléments métalliques (Mn, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb) dans les couches de surface des océans mondiaux rend difficile l'estimation d'une composition moyenne en éléments métalliques pour les aérosols marins émis à partir des couches de surface des océans.

Dans notre étude, pour le calcul de la contribution océanique, nous adopterons pour la composition moyenne de l'eau de mer, les données correspondant à la source la plus proche du continent Antarctique, c'est à dire l'océan austral et en particulier la mer de Weddell qui est la source océanique la plus proche de la région de prélèvement, la Terre de Coats. Lorsque les données n'existent pas, nous avons adopté une attitude conservatrice en prenant les

concentrations les plus basses reportées dans les eaux de surface. Pour Ba et U, nous avons considéré, faute de données, les valeurs moyennes (moyenne des concentrations sur toute la colonne d'eau) mesurées dans le Pacifique Nord. Les données sont reportées dans le tableau 1-3.

Peu d'études existent sur l'abondance en éléments métalliques dans l'aérosol d'origine océanique. Les seules données existantes ne concernent que certains métaux (V, Mn, Zn, Cu et Pb) (Weisel et al., 1984 ; Arimoto et al., 1987). Ces auteurs suggèrent des enrichissements très importants (entre 40 pour V, jusqu'à 50000 pour Zn). Ces valeurs ont été remises en cause par de nombreux auteurs (Boutron et Patterson, 1986 ; Nriagu, 1989 ; Hunter, 1997). Nriagu (1989), Boutron et Patterson (1986), ainsi que Dick (1991) ont préféré estimer ces facteurs d'enrichissement (Tableau 1-4) pour calculer la contribution océanique en métaux dans la glace (Boutron et Patterson, 1986), dans l'air (Dick, 1991) ou encore pour calculer des estimations globales des flux de métaux vers l'atmosphère (Nriagu, 1989).

Dans notre étude, nous adopterons deux approches pour le calcul de la contribution océanique en éléments métalliques dans la neige. La première consistera à ne pas tenir compte de l'enrichissement dans l'aérosol ($EF_{\text{spray}} = 1$). Pour la seconde estimation, nous considérons un enrichissement dans l'aérosol, pour certains métaux, en particulier ceux pour lesquels des estimations existent. Le Tableau 1-4 montre les EF_{spray} admis dans cette étude, pour le calcul de la contribution marine.

	V	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	Cd	Pb
EF_{spray} utilisés dans cette étude	50	10	10	50	200	200	200	100

Tableau 1-4 : Facteurs d'enrichissement dans l'aérosol marin, utilisés dans cette étude et estimés par Nriagu (1989) pour V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn et Cd, et par Boutron et Patterson (1986) pour Pb.

Na est un composant majeur de l'eau de mer. Il est généralement utilisé comme élément de référence de la source océanique. La mesure de Na dans la neige corrigée de la fraction crustale, combinée à la fois avec le rapport d'abondance métal/Na dans l'eau de mer de référence et avec un éventuel facteur d'enrichissement dans l'aérosol, permet de calculer la contribution marine dans la neige pour chaque métal.

$$(Me)_{\text{seasalt}} = EF_{\text{spray}} \times (Me/Na)_{\text{référence}} \times (Na)_{\text{snow}}$$

$(Me)_{\text{seasalt}}$: Contribution marine de métal dans la neige

EF_{spray} : Facteur d'enrichissement entre l'eau de mer et l'aérosol marin

$(Me/Na)_{\text{référence}}$: Rapport d'abondance dans l'eau de mer de référence

$(Na)_{\text{snow}}$: Concentration en Na dans la neige corrigée de la fraction crustale.

4. Une contribution variable dans la neige Antarctique.

L'étude Hong et al. (1998) menée dans la glace au Law Dôme, un site Antarctique côtier montre que 10 à 40 % du Pb, 60 % du Cd, 10 à 80 % du Cu peuvent être expliqués par la contribution océanique. L'océan peut donc être une source significative de métaux dans les neiges et glaces qui se déposent sur le continent Antarctique. Néanmoins cette influence ne semble pas pénétrer l'intérieur du continent (Boutron et al., 1987, 1990, 1993).

IV. Les aérosols volcaniques

Les volcans émergés actifs émettent des composés dans l'atmosphère suivant deux processus distincts : le volcanisme éruptif et le volcanisme « quiescent ». Les aérosols produits sont de plusieurs natures suivant le type de volcanisme considéré.

Le volcanisme éruptif peut injecter ponctuellement des quantités importantes de composés chimiques dans l'atmosphère tels que des poussières, des tephras, des gaz (SO_2 , CO_2), des composés halogénés (Buat-Ménart, 1988). Les quantités émises sont très variables d'une éruption à une autre. Le « Veil Explosivity Index » (VEI) de même que le « Dust Veil Index » (DVI) sont utilisés pour classer les éruptions en fonction de leur caractère explosif et des quantités de matières émises dans l'atmosphère. Les débris solides ou les gaz peuvent être injectés à de très hautes altitudes, jusque dans la stratosphère pour les éruptions les plus puissantes (VEI > 4).

Le volcanisme « quiescent » ou passif, concerne les volcans en activité qui ne sont pas en phase éruptive. Le dégazage du magma en surface ou en profondeur produit de grandes quantités de gaz et d'aérosols. La magnitude des émissions est beaucoup plus faible qu'en période éruptive. Cependant cette source est beaucoup plus régulière dans le temps et concerne de nombreuses régions volcaniques. Hinkley et al. (1999) estime le flux annuel de S émis vers l'atmosphère par le volcanisme quiescent à environ $4.5 \cdot 10^6$ t de S/an.

L'activité volcanique est liée à l'activité tectonique, la majorité des volcans se concentrent aux limites des plaques tectoniques qui composent la planète. La « ceinture de feu » qui borde le Pacifique, l'arc des Antilles, l'Islande sont des exemples de provinces volcaniques très actives.

Dans l'Hémisphère Sud et la zone Antarctique les volcans sont nombreux. Basile (1997) fait une description détaillée des différents volcans présents dans la zone Antarctique et péri-Antarctique. Parmi les plus actifs au cours de 200 dernières années, le volcan de l'île de la Déception (archipel des îles Shetlands du Sud), l'Erebus, les îles Sandwich du Sud, mais aussi des volcans plus lointains en Nouvelle-Zélande et dans la cordillère des Andes.

1. Composition en éléments métalliques

Les éléments métalliques sont émis par les volcans sous des formes diverses. On peut distinguer deux catégories :

Les téphras et les cendres volcaniques. Ces débris solides sont émis dans l'atmosphère au cours des éruptions volcaniques (Basile, 1997). Leur composition chimique bien que variable d'un volcan à un autre, est généralement comparable à celle de la croûte terrestre. Par exemple, l'analyse des teneurs en éléments métalliques des tephtras émises par le volcan de l'île de la Déception en Antarctique (Pallas et al., 2001) indiquent que pour ce volcan, la composition des téphras est très semblable à celle de la CCS. Pour certains métaux on constate néanmoins des enrichissements (V, Mn) ou des appauvrissements (Ba, U).

Les gaz. Les hautes températures auxquelles sont soumis les magmas en fusion provoquent par volatilisation l'émission de composés métalliques vers l'atmosphère. Les métaux sont généralement présents sous forme de composés soufrés ou halogénés très instables (Patterson et Settle, 1987b). Ces composés gazeux se condensent très rapidement pour former des aérosols submicroniques, c'est par exemple le cas du Pb (Patterson et Settle, 1987). Ce type d'aérosols caractérise aussi bien le volcanisme quiescent que le volcanisme éruptif.

Les mesures effectuées dans le panache de nombreux volcans du monde montrent que les teneurs en éléments métalliques sont très variables, d'une région volcanique à une autre, mais aussi pour un même volcan d'une éruption à une autre (Buat-Ménard et Arnold, 1978 ; Olmez et al., 1986 ; Patterson et Settle, 1987b ; Lambert et al., 1988, Buat-Ménard, 1988 ; Pennisi et al., 1988 ; Quisefit, 1989 ; Hinkley et al., 1999). Par exemple, des mesures réalisées dans le panache de l'Erebus (Antarctique) dénombrent dans l'aérosol total des facteurs

d'enrichissement par rapport à la croûte terrestre très importants: pour Cd (10^4); pour Cu, Zn, Cr (10^2 - 10^3); Mn, Al (10-100) (Zreda-Gostynska et al., 1997).

La plupart des études estiment les quantités de métaux émises par les volcans en indexant les émissions métalliques à celles du soufre (Settle et Patterson, 1987b; Nriagu, 1989 ; Hinkley et al., 1999).

Le Tableau 1-5 rassemble les gammes de variabilité des rapports Me/S pour les métaux concernés par cette étude (V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb et Bi) fournis par différents auteurs (Buat-Ménard et Arnold, 1978; Olmez et al., 1986; Patterson et Settle, 1987b; Buat-Ménard, 1988; Nriagu, 1989; Hinkley et al., 1999).

On peut remarquer que les rapports métal/S sont très variables pour chaque métal considéré. Les valeurs minimales et maximales des rapports métal/S peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur entre valeurs minimales et maximales, Tableau 1-5. Dans notre étude, nous considérons pour le calcul de la contribution volcanique des gammes de variation pour les rapports métal/S. Cette gamme de variation, Tableau 1-5, tient compte des évaluations ou des estimations produites par de nombreux auteurs et pour des volcans différents (Kilauéa, Etna, Erebus, volcans de l'arc indonésien, etc...)

		Me/S ($\times 10^{-4}$)										
		V	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	Ag	Cd	Ba	Pb	Bi
(Nriagu 1989)	min	0.1	0.5	2.8	0.01	0.6	0.2	-	0.09	-	0.4	-
	max	2.1	5.8	16	2.5	3.5	3.8	-	0.3	-	1.2	-
(Hinkley et al., 1999)	min	-	-	-	-	1.0	2.2	0.02	0.2	-	0.3	0.16
	max	-	-	-	-	3.5	30	-	0.9	-	3.5	2.6
(Patterson et Settle, 1987b)	min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.5
	max	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.9	3.4
(Buat Ménard, 1988)	min	-	-	-	-	-	0.3	-	0.03	-	-	-
	max	-	-	-	-	-	15	-	2.7	-	-	-
(Buat Ménard et Arnold, 1978)	min	0.6	0.5	9	0.1	-	-	0.2	0.6	-	-	-
	max	3	0.8	-	0.8	-	-	2	-	-	-	-
(Olmez et al., 1986)	min	0.02	0.15	0.1	-	0.6	0.08	0.04	0.02	0.2	-	-
	max	0.15	-	0.4	-	-	0.4	-	0.4	0.05	-	-
Gamme utilisée dans cette étude	min	0.02	0.15	2.8	0.01	0.6	0.2	0.02	0.09	0.05	0.02	0.16
	max	3	5.8	16	2.5	3.5	3.8	2	0.9	0.2	3.5	3.4

Tableau 1-5 : Gammes de variabilité des rapports métal/S (Me/S) reportées par différents auteurs pour onze métaux et utilisées dans cette étude pour l'estimation de la contribution volcanique dans la neige.

Nous utiliserons de plus le SO₄ comme élément de référence de la contribution volcanique. Nous assimilerons que 10 % du nss-SO₄ (SO₄ corrigée de la fraction marine) est d'origine volcanique (Boutron et Patterson, 1986).

La contribution volcanique est calculée pour chaque métal, en combinant la quantité de S volcanique dans la neige avec le rapport d'abondance métal/S dans les panaches de volcan (Tableau 1-5).

$$(Me)_{volcan} = (Me/S)_{moyen} \times (S)_{snow}$$

(Me)_{volcan} : Concentration de métal associée au volcanisme

(Me/S)_{moyen} : Rapport d'abondance par rapport au S dans les panaches volcaniques.

(S)_{snow} : Concentration de S volcanisme dans la neige.

2. Influence sur les neiges et glaces polaires

L'influence du volcanisme éruptif sur la composition de la neige des zones polaires peut être mise en évidence par différentes méthodes par l'analyse de l'acidité de la neige, des téphras (Basile, 1997) ou encore par l'analyse du SO₄ (Delmas et al., 1985; Legrand et Delmas, 1987). Legrand et Delmas (1987) ont reconstruit l'évolution du sulfate en Antarctique, au cours des 220 dernières années. Plusieurs éruptions majeures ont perturbé l'atmosphère Antarctique, par exemple le Mont Agung (1963) ou le Tombora (1815). Au cours d'éruptions très explosives, la colonne éruptive peut atteindre la stratosphère. Les aérosols volcaniques ont des temps de résidence très longs dans le réservoir stratosphérique, de deux à trois ans (Legrand et Delmas, 1987) ce qui permet une homogénéisation et une dispersion à l'ensemble de la planète, lorsque la perturbation est très importante.

Pour les métaux, peu d'études à ce jour ont relaté l'influence du volcanisme éruptif sur les concentrations dans la neige en Antarctique. Görlach et Boutron (1992) ne trouvent pas d'enrichissements anormaux pour Cd, Cu, Pb et Zn dans les couches de neige correspondant à l'éruption de l'Agung (identifiée grâce au nss-SO₄).

L'analyse du Bi dans la neige du Groenland (Ferrari et al., 2000 ; Chisholm et al., 1995) au cours de la période 1967-1989 montre que les variations du rapport Bi/Al semblent évoluer en phase avec les perturbations d'origine volcanique. Pour ces auteurs, le Bi pourrait être utilisé comme traceur de l'activité volcanique dans l'archive glaciologique.

Toujours au Groenland, Hong et al. (1996a) ont étudié l'influence d'une éruption majeure (le Laki) survenue en Islande en 1783-1784. L'analyse de Cd, Cu, Pb, Zn dans les couches de glace correspondant à l'éruption (identifiée grâce au sulfate) indique de forts enrichissements pour tous les métaux considérés. La comparaison avec les niveaux pré éruptifs donne des facteurs d'augmentation de 3 pour Pb, 40 pour le Cd, 7 pour Cu, et 25 pour le Zn. Il est à noter que le Laki est un volcan islandais proche de la calotte groenlandaise et qu'au cours de l'éruption de 1783-1784, le transport des aérosols volcaniques vers le Groenland s'est effectué essentiellement par voie troposphérique (Hong et al, 1996a).

Comme le suggèrent les études présentées dans la section précédente (D-1), le volcanisme "quiescent" peut être une source significative de métaux vers l'atmosphère.

Cependant il semble difficile de pouvoir évaluer précisément cette contribution car d'une part, de grandes incertitudes caractérisent les rapports Me/S (Tableau 1-5), mais aussi car l'évaluation de la fraction de SO₄ émise par le volcanisme est basée sur des estimations globales des flux de S vers l'atmosphère (Boutron et Patterson, 1986). En Antarctique, la fraction volcanique de S pourrait être plus faible que ce que laisse supposer les estimations globales, car la fraction biogénique du S est très importante (Dick, 1991).

Les différentes études menées dans la glace Antarctique sur Cu, Zn, Cd et Pb (Boutron et Patterson, 1986; Boutron et al., 1990, 1993; Wolff et al., 1999) suggèrent que le volcanisme "quiescent" pourrait contribuer significativement aux concentrations en métaux mesurées dans la glace ou la neige en Antarctique. Ainsi pour le Cd dans la glace du Dôme C (Boutron et al., 1993), la contribution volcanique semble être la source dominante au cours de l'Holocène. Pour Pb, selon Boutron et Patterson (1986), la contribution volcanique pourrait expliquer 50 % de la concentration mesurée pendant l'Holocène dans la glace à Dôme C. Pour Zn, la source volcanique pourrait aussi être une source significative. Boutron et al. (1990) indiquent qu'entre 1/3 et 1/4 de la concentration totale en Zn présente dans la glace de l'Holocène pourrait avoir une origine volcanique.

V. Les sources biogéniques

Dans cette section, nous décrivons brièvement les deux types de sources biogéniques responsables de l'émission de composés vers l'atmosphère: les feux de biomasse et les émissions issues de l'activité biologique, marine et continentale.

1. *Les feux de biomasse*

Les feux de biomasse produisent différents types d'aérosols: des particules larges, constituées de carbone particulaire, de débris végétaux et des particules fines issues de la conversion des différents gaz de combustion (Cachier, 1993).

Les teneurs en éléments métalliques dans les organismes végétaux varient en fonction du caractère essentiel pour les organismes vivants que possèdent certains métaux. Les concentrations dans les tissus végétaux sont de l'ordre de l'ordre du µg/g pour les métaux essentiels (dans notre étude, cela concerne le V, Cr, Mn, Cu, Zn, et Cd). Pour les métaux non essentiels (Bi, Pb, Ag, U) les teneurs sont beaucoup plus faibles (ng/g). Les flux quant à eux, peuvent sensiblement varier en fonction de la nature et de la puissance du feu (feu de

houppier, de broussaille ou couvant) et aussi en fonction du type de végétaux brûlés ce qui rend difficile une estimation moyenne pour de tels phénomènes.

Nriagu (1989) indexent les émissions d'éléments métalliques par rapport au carbone. Le tableau 1-6 rassemble les gammes de variation des facteurs d'émissions pour chaque métal et pour les feux de biomasse selon Nriagu (1989). A l'échelle globale, les feux de biomasse peuvent être une source importante de Cd, Cu, Mn et Zn (Nriagu, 1989).

Dans l'Hémisphère Sud, la surface des continents beaucoup plus faible en comparaison de l'Hémisphère Nord, limite le développement de la biomasse continentale, en particulier aux hautes latitudes. Ceci laisse supposer que comme pour les aérosols minéraux, l'influence de cette source d'aérosol semble être très limitée dans l'Hémisphère Sud, notamment aux hautes latitudes.

Cependant il existe quelques sources potentielles: ce sont par exemple le bush australien ou les savanes de la zone septentrionale de l'Afrique (Namibie et Afrique du Sud).

Pour les métaux, l'influence des feux de biomasse n'a été étudiée qu'au Groenland. Ainsi les feux de biomasse aux hautes latitudes semblent contribuer à une fraction non négligeable des concentrations en Zn et Cd présentes dans la glace au Groenland (Hong et al., 1996c). Pour l'Antarctique, l'influence des feux de biomasse sur les concentrations en éléments métalliques n'a jamais été mise en évidence.

2. *Emissions biogéniques*

Les organismes végétaux produisent de nombreux composés chimiques volatils qui sont émis vers l'atmosphère. Parmi ces nombreux composés, on retrouve des espèces carbonées (NMHC) comme l'isoprène et des terpènes, du carbone particulaire, des composés soufrés (DMS), des pollens ou des spores. Les dérivés du soufre ou du carbone peuvent former de nombreux complexes avec les éléments métalliques et donc favoriser leur émission vers l'atmosphère. Nriagu (1989) propose des estimations des flux de métaux associés aux émissions biogéniques (Tableau 1-6). Il différencie les sources biogéniques en trois groupes en fonction du type et du lieu d'émission (le biogénique continental particulaire et gazeux, le biogénique gazeux).

En µg/g de C	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb
Feux de Biomasse	0.1-2.4	0-0.15	6.0-30	0.5-50	1.5-10	0-0.15	0.1-2.5
Particulaire Continental	0.2-3.5	1.0-4.0	20-100	1.0-10	3-10	0-0.6	0.2-5.0
Volatil continental et marin	0.3-1.0	0-0.4	1.0-10	0.3-2.5	0.5-20	0-0.3	0.2-1.5

Tableau 1-6 : Facteur d'émission par élément pour les feux de biomasse et les sources biogéniques selon Nriagu (1989).

En Antarctique, les émissions biogéniques marines influencent la composition de l'atmosphère et donc la composition de la neige (Minikin et al., 1988). L'émission du DMS par le phytoplancton et son oxydation en sulfate ou en MSA est un phénomène qui influence la composition de l'atmosphère côtière, mais aussi celle de l'intérieur du continent Antarctique (Legrand et Feniet-Saigne, 1991). Cette influence suit les rythmes de développement du phytoplancton, la production de ms-SO_4 ou de MSA en Antarctique est maximale en été et minimale en hiver (Minikin et al., 1988).

L'activité biologique, comme nous l'avons dit précédemment est responsable de l'enrichissement en métaux dans les couches de surface de l'océan. Certains de ces éléments métalliques peuvent être bio méthylés par les bactéries marines. Pongratz and Heumann (1999) ont mis en évidence dans les régions polaires des processus de biométhylation pour le Pb et le Cd par les bactéries marines. La formation de dérivés méthylés ioniques par les bactéries provoquent un enrichissement significatif dans les eaux de surface, avec un maximum à environ 40 m de profondeur. Ces composés ioniques ne sont pas très volatils par rapport au méthyl mercure. Par conséquent, leur émission directe vers l'atmosphère est très improbable. Par contre, il est possible que de tels composés soient incorporés aux embruns marins. Ces composés organo métalliques présents dans les couches de surface pourraient contribuer à l'enrichissement de Cd et Pb, dans l'aérosol marin par rapport à la moyenne dans l'eau de mer.

Dans notre étude, du fait du manque de données disponibles sur l'abondance des éléments métalliques dans les aérosols produits par l'activité biogénique, mais aussi parce que des mesures de carbone total n'ont pu être réalisées, nous avons donc choisi de ne pas évaluer la contribution en métaux d'origine biogénique.

VI. Conclusion

Nous avons tenté dresser un bilan des connaissances sur les émissions atmosphériques naturelles pour les métaux concernés par cette étude (Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U).

Nous avons passé en revue la source crustale, la source océanique, la source volcanique et dans une moindre mesure la source biogénique. Mise à part la source crustale, pour laquelle la composition chimique moyenne en éléments métalliques semble être bien caractérisée, les autres sources d'aérosols métalliques telles que les océans mais aussi les volcans apparaissent très variables.

Pour la source océanique, le manque de données fiables sur les teneurs en éléments métalliques dans l'aérosol marin naturel empêche une détermination précise de cette source dans la neige déposée en Antarctique.

Pour la source volcanique, les incertitudes concernent les rapports d'abondance (métal/S) dans les panaches de volcans. En effet ces rapports pour chaque métal concerné montrent des valeurs pouvant varier de plusieurs ordres de grandeur entre valeurs minimales et maximales.

L'activité biogénique est une source significative de métaux vers l'atmosphère (Nriagu, 1989), cependant peu de données existent sur la composition en éléments métalliques de ces aérosols. En Antarctique, la source biogénique principale est la source marine.

Peu d'éléments métalliques ont été étudiés dans la glace et la neige Antarctique. Zn, Cd et Pb sont les seuls métaux pour lesquels des données existent pour l'Holocène avant l'ère industrielle. Les concentrations dans la glace sont très variables d'une période climatique à une autre. Au cours du LGM, ces éléments apparaissent essentiellement liés aux flux de poussières d'origine crustale.

Au cours de l'Holocène, les flux de poussières ont fortement diminué en Antarctique (Petit et al., 1999), d'un facteur 20. Les flux de Zn, Cd et Pb associés à l'érosion de la croûte terrestre ont suivi la même évolution avec des facteurs de variation différents pour chaque métal. Ainsi pour Cu, Zn, Cd et Pb, une proportion significative des concentrations dans la glace semble provenir d'autres sources naturelles, telles que le volcanisme et dans une moindre mesure des embruns marins.

B. Sources anthropiques

De nombreuses études ont été consacrées à l'estimation des flux anthropogéniques de métaux vers l'atmosphère à l'échelle du globe (Nriagu et Pacyna, 1988 ; Nriagu, 1990 ; Pacyna et Pacyna, 2001) ou à l'échelle régionale (Pacyna et al., 1984). Toutes ces études s'accordent à dire que les émissions issues des activités humaines dépassent largement les flux naturels pour la période climatique actuelle à l'échelle globale pour de nombreux métaux.

I. Les flux anthropiques globaux

Le tableau 1-7 présente les estimations des flux anthropiques de métaux vers l'atmosphère pour les années 1983 et 1995 (Nriagu et Pacyna, 1988; Pacyna et Pacyna, 2001). On peut remarquer que pour la plupart des métaux, les estimations des flux anthropiques dépassent largement les flux naturels. Les seules exceptions sont pour Cr et Mn, pour lesquelles les sources naturelles sont encore dominantes à l'échelle globale (Tableau 1-7).

	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb
Emissions naturelles ^a en Kt/an	28	43	317	28	45	1.4	12
Emissions anthropogéniques ^b Années 95 en Kt/an	240	15	11	26	57	3.0	119
Facteur d'Interférence Anth./Nat. Années 95	8.6	0.3	0.03	1	1.3	2.3	10
Emission anthropogéniques ^c Années 83 en Kt/an	86	31	38	35	132	7.6	332
Facteur d'Interférence Anth./Nat. Années 83	3.1	0.7	0.1	1.3	2.9	5.4	28

^a (Nriagu, 1989)

^b (Pacyna et Pacyna, 2001)

^c (Nriagu et Pacyna, 1988)

Tableau 1-7 : Emissions anthropiques de métaux vers l'atmosphère en 1983 et 1995 et comparaison avec les émissions naturelles caractéristiques des conditions climatiques actuelles (en Kt/an : 1000 t/an).

Le Tableau 1-7 montre que les activités anthropiques émettent de grandes quantités de métaux vers l'atmosphère. Cette perturbation varie suivant le métal et suivant la période de temps considérée (Tableau 1-7).

Pour Pb, les facteurs d'interférence passent de 30 à 10 entre les années 1983 et 1995. Malgré l'abandon progressif des additifs au Pb dans l'essence, Pb apparaît encore significativement perturbé par les activités anthropiques en 1995.

Pour V, les estimations montrent que les émissions anthropiques de ce métal ont largement augmenté depuis 1983, atteignant des facteurs d'interférence de 10 pour les années 1995. Pour ce métal, la perturbation des flux vers l'atmosphère est très importante, du même ordre de grandeur que Pb. La cause d'une telle augmentation peut être attribuée à l'augmentation de la consommation de pétrole et de ses dérivés.

Pour les autres métaux, les estimations entre les années 1983 et 1995 indiquent une diminution des émissions anthropogéniques. Pour Cr, Zn et Cd, elles sont divisés en moyenne par deux, par quatre pour Mn. Pour Cu, elles sont légèrement inférieures entre 1983 et 1995.

Cette diminution des émissions peut être attribuée à la mise en place récente de systèmes de réduction des émissions de poussières ou de traitement des effluents gazeux (cyclone, précipitateur électrostatique, filtration).

II. Les activités polluantes

De nombreuses activités industrielles contribuent à la dispersion des éléments métalliques dans l'atmosphère. Les principales sources anthropiques sont les procédés de combustion à haute température qui sont utilisés au cours des opérations métallurgiques (traitement des métaux non ferreux) et sidérurgiques (traitement des métaux ferreux pour la production d'acier), pour la génération d'énergie (combustion du pétrole, du charbon), l'incinération des déchets ou encore pour l'automobile. Les autres sources, moins importantes, sont liées à la production de poussières au cours des opérations d'extraction minière ou de production de ciment (Nriagu et Pacyna, 1988).

Les émissions issues de ces différents procédés dépendent de nombreux paramètres comme les teneurs initiales en éléments métalliques dans les matières premières, du type de matière première utilisée (charbon, pétrole, minerai), du type de procédé ou encore du type de traitement utilisé pour les effluents gazeux.

Ces teneurs dans le matériel d'origine peuvent varier significativement en fonction de la région d'extraction, de la métallogénie (conditions de formation du gisement), ou encore de la phase de précipitation (sulfures, carbonates).

Le tableau 1-8 détaille les principales quantités émises en fonction du type d'activité selon Nriagu et Pacyna (1988). Ainsi pour le V, on remarque que la combustion du pétrole pour la production d'électricité est largement dominante avec plus de 98 % des émissions totales.

En Kt/an	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb
Génération d'énergie	84	13	12.1	8	17	0.8	13
Activités minières	-	-	0.6	0.4	0.5	-	2.6
Métallurgie et pétrochimie	0.06	-	2.6	23	72	5.4	47
Procédés de transformation	0.7	17	15	2	33	0.6	16
Utilisations commerciales	-	-	-	-	3.2	-	4
Incinération des déchets	1.1	0.8	8.2	1.6	5.9	0.7	2.4
Transport	-	-	-	-	-	-	248

Tableau 1-8 : Emissions anthropiques vers l'atmosphère en éléments métalliques à l'échelle du globe pour l'année 1983 selon Nriagu et Pacyna, 1988.

Pour le Cr et le Mn, les activités minières ainsi que la combustion du charbon sont les sources les plus importantes.

Pour le Cu, Zn, Cd, les émissions sont principalement dues aux activités de traitement du minerai. Pour le Pb, l'essence plombée est dans les années 1980 et 1990, la principale source de Pb atmosphérique.

III. Répartition géographique des émissions

La répartition des sources de métaux dans le monde a été analysée par Pacyna et Pacyna (2001). Le tableau 1-9 présente les estimations continent par continent pour les principales sources d'éléments métalliques vers l'atmosphère.

On remarque que la grande majorité des émissions se produisent dans l'Hémisphère Nord, notamment en Asie, qui est le plus important émetteur mondial. Viennent ensuite

l'Europe et l'Amérique du Nord. Ces trois continents regroupent à eux seuls plus de 70 % des émissions totales pour chaque métal.

En Kt/an	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb
Europe	57	3.3	2.3	2.2	7.6	0.3	28.1
Afrique	29	0.8	0.7	2.0	2.3	0.2	11.3
Asie	101	6.2	4.5	12.9	34.8	1.4	51.2
Amérique du Nord	26	3.3	2.7	2.8	5.9	0.4	17.0
Amérique du Sud	25	0.6	0.5	5.4	5.3	0.4	9.1
Australie, Océanie	0.7	0.4	0.3	0.3	0.9	0.05	2.5

Tableau 1-9 : Emissions mondiales de métaux traces vers l'atmosphère par continent en 1995 selon Pacyna et Pacyna (2001).

Les autres continents et notamment l'Amérique du Sud, l'Australie et l'Océanie sont caractérisés par des émissions en général plus faibles que dans le reste du monde (Tableau 1-9). Pour l'Amérique du Sud par exemple, les émissions de Cr, Mn, Zn ou Pb représentent seulement 5, 7 et 9 % des émissions mondiales. Par contre pour d'autres métaux comme Cu, Cd, V les émissions sud américaines sont significatives et représentent entre 10 et 22 % de la production mondiale. L'Australie et l'Océanie ne participent que faiblement aux émissions totales d'éléments métalliques vers l'atmosphère.

IV. Contamination de l'environnement

1. L'atmosphère actuelle

Le Tableau 1-10 rassemble les moyennes et les gammes de variation des concentrations pour quelques métaux dans l'aérosol (phase particulaire), mesurées dans des sites urbains, ruraux et éloignés selon Nriagu (1990c).

Les activités anthropiques dispersent de grandes quantités d'éléments métalliques dans l'atmosphère. A proximité des sources, c'est à dire des centres urbains ou industriels, les concentrations en métaux dans l'air sont très importantes et très supérieures à leur abondance

naturelle. Dans les villes, l'amplitude de la pollution atmosphérique est associée à de multiples facteurs tels que la densité de population, d'industrie ou d'automobile. Les flux de dépôts sont très importants et contribuent localement à une forte contamination des sols, des rivières ou des nappes phréatiques (Nriagu, 1990a,b,c). Par exemple, Castanho et Artaxo (2001) montrent l'influence des différentes sources de pollution sur les concentrations rencontrées dans l'air urbain de Sao Paulo (Brésil).

	Concentration en ng/m ³						
	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb
Sites urbains	36 (70-2)	60 (115-5)	92 (180-5)	155 (300-10)	432 (850-15)	5.2 (10-0.3)	715 (1400-30)
Sites ruraux	1.8 (3.5-0.2)	14 (25-2)	6.2 (12-0.5)	7.9 (15-0.8)	26 (50-3.0)	0.26 (0.5-0.02)	16 (30-1.0)
Sites éloignés	0.5 (1.0-0.004)	2.3 (4.5-0.04)	1.5 (3.0-0.05)	1.2 (2.4-0.06)	6.2 (12-0.4)	0.05 (0.1-0.002)	2.5 (5.0-0.01)

Tableau 1-10 : Concentrations moyennes en éléments métalliques et gammes de variation dans l'aérosol urbain, rural, et isolé selon Nriagu (1990c).

Lorsque l'on s'éloigne des sources de pollution, les concentrations dans l'air diminuent significativement, pour atteindre des valeurs minimales dans l'air des sites éloignés, Tableau 1-10. La variabilité des concentrations en éléments métalliques dans les sites ruraux et isolés est très importante (Tableau 1-10). Les teneurs sont fonction d'une part des contributions naturelles qui peuvent être importantes d'un site à un autre, d'autre part des conditions de dispersion des polluants à partir des zones sources. Cette dispersion va dépendre de nombreux facteurs, par exemple du parcours des masses d'air et de leur évolution au cours du transport.

2. Une contamination ancienne

L'utilisation des métaux et leur émission vers l'atmosphère au cours des processus de traitement du minerai remontent aux premières civilisations. Depuis plus de 8000 ans, l'Homme exploite et utilise les éléments métalliques (Settle et Patterson, 1980; Hong et al., 1996d). La pollution de l'atmosphère a franchi successivement différentes échelles

géographiques, passant d'une échelle locale limitée aux zones d'exploitation à une échelle régionale puis globale pour de nombreux métaux (Nriagu, 1983, 1996).

L'étude des tourbières du Jura suisse a confirmé, en Europe, l'ampleur de la pollution de l'atmosphère pour Pb, il y a plus de 2000 ans (Shotyk et al. 1998, 2001) mais aussi pour d'autres métaux comme As et Sb, largement émis par les activités métallurgiques (Shotyk et al., 1996).

Hong et al. (1994, 1996b) mettent en évidence une contamination par Pb et Cu dans les neiges du Groenland, il y a plus de deux mille ans. Ces variations, d'un facteur 6 ne pouvant pas être expliquées par des sources naturelles, elles ont été attribuées aux activités métallurgiques en Europe à l'apogée de l'Empire Romain. A cette époque la production de Pb a été estimée à 80000 t/an et elle est comparable à la production de Pb du début de la révolution industrielle (Settle et Patterson, 1980; Hong et al., 1994). De plus les techniques utilisées pour le traitement du minerai de plomb afin de séparer Ag, étaient très polluantes, 5 % du Pb extrait était émis dans l'atmosphère (Shirahata et al., 1980).

3. *Le 20ème Siècle*

La révolution industrielle et la mise en place de structure de grande envergure pour l'extraction, le traitement et le raffinage du minerai vont accroître fortement les quantités produites.

La figure 1-2 présente l'évolution de la production minière mondiale pour différents métaux V, Cr, Cu, Zn, Ag, U et Pb (Minerals Yearbook, 1935-1990). On peut remarquer que pour tous les métaux considérés, les quantités produites augmentent significativement au cours du 20^{ème} Siècle. Pour Ag, l'augmentation est relativement faible, la production étant déjà importante dans les années 1930, celle-ci ne fait que doubler au cours du 20^{ème} Siècle (Figure 1-2).

Pour les autres métaux, la production minière commence à augmenter significativement à partir des années 1950 et ne cesse de croître jusqu'en 1990 pour Cr, Cu, Zn. Pour V et U, l'augmentation commence plus tardivement à partir des années 1960 (Figure 1-2). Les facteurs d'augmentation entre les années 1930 et 1990 sont variables d'un métal à un autre. Les augmentations les plus importantes sont visibles pour U, Cu et V.

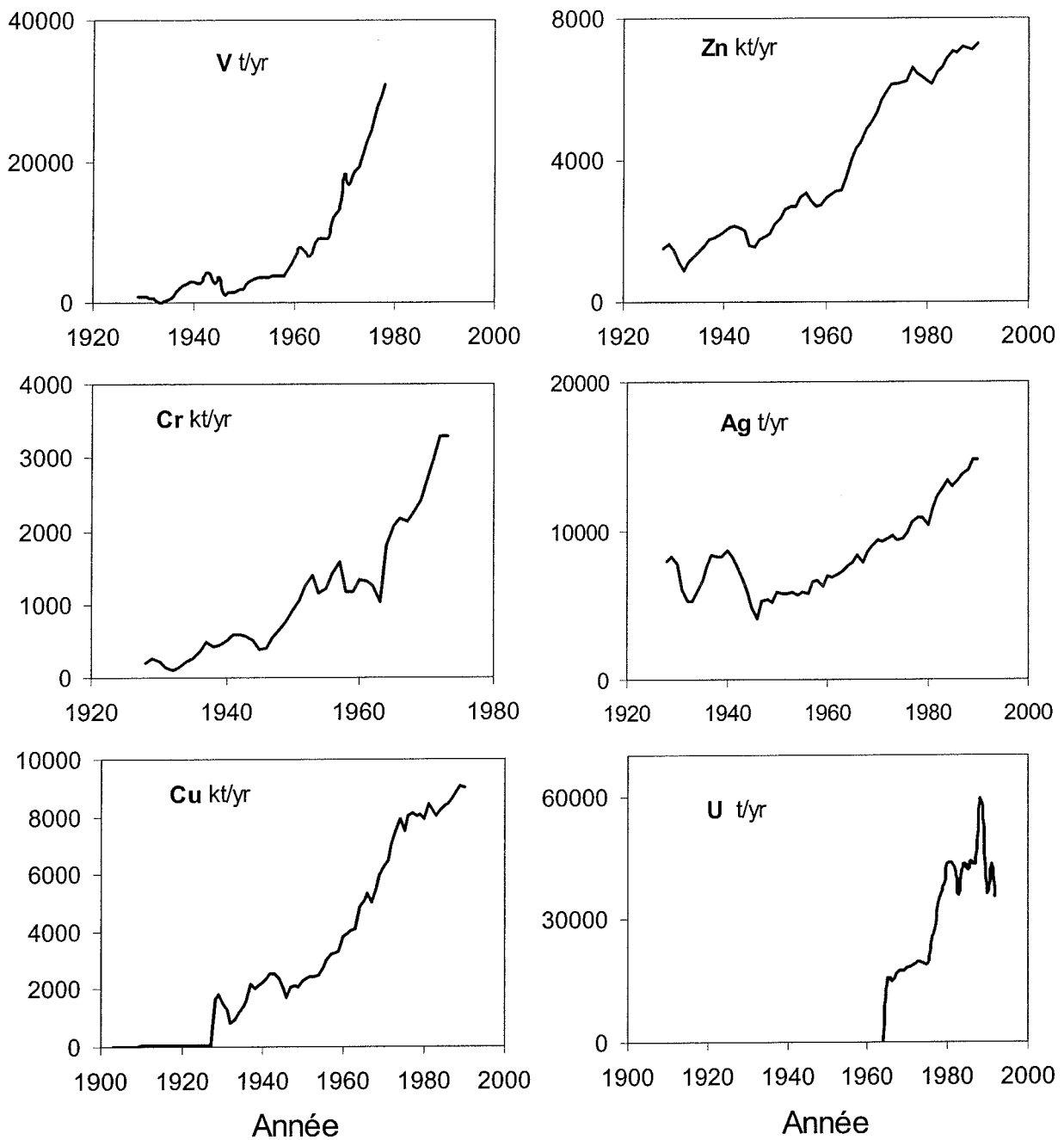


Figure 1-2 : Evolution de la production minière annuelle mondiale pour V, Cr, Cu, Zn, Ag et U (contenu en métal) entre les années 1935-1990 (Minerals Yearbook, 1935-1990).

La production minière, n'est pas un cas particulier. De manière générale, les activités anthropiques ont connu une brutale accélération au cours du 20^{ème} Siècle. Cela concerne la démographie, l'activité industrielle, la production d'énergie ou encore les transports.

Peu de données existent sur la reconstruction des émissions anthropiques de métaux vers l'atmosphère depuis le début de l'ère industrielle. Settle et Patterson (1980) et Hong et al. (1996d) ont estimé les émissions de Pb et Cu, respectivement depuis plus de 8000 ans. Ces auteurs suggèrent que les émissions anthropiques de Pb et Cu ont évolué de pair avec le développement technologique et démographique, et n'ont pas cessé d'augmenter pour atteindre un maximum au cours des années 1980.

Pour l'Hémisphère Sud, les données sont très fragmentaires et concernent uniquement Pb au cours du 20^{ème} Siècle (Wolff et Suttie, 1994 ; Barbante et al., 1998). L'évolution des émissions de Pb est liée en grande partie à l'utilisation des additifs au Pb dans les transports, mais aussi aux activités industrielles notamment les opérations métallurgiques.

4. Archive glaciologique: archive de la pollution atmosphérique

L'étude de l'archive glaciologique dans les deux hémisphères a permis de mettre en évidence la pollution de l'atmosphère par les éléments métalliques, notamment pour Cu, Zn, Cd et Pb.

Ainsi dans l'Hémisphère Nord, en particulier pour le Pb, Cd, Cu et Zn, les archives d'Amérique du nord (Shirahata et al., 1980), d'Europe avec les glaciers alpins de haute altitude ou du Groenland sont en bon accord sur le fait que la troposphère a largement été perturbée par les activités anthropiques depuis la révolution industrielle pour ces quatre métaux (Candelone et al. 1995, Hong et al., 1996c).

Pour Cr, Mn, Ag et U, les récentes études de Van de Velde et al. (1999, 2000) et Barbante et al. (2001) montrent que la contamination de l'atmosphère à l'échelle de l'Europe concerne aussi d'autres métaux, notamment depuis le début des années 50. Au Groenland, ces métaux n'ont cependant pas encore été étudiés.

Pour l'Hémisphère Sud et plus particulièrement en Antarctique, la situation est moins claire. Les données concernent la période récente et notamment le 20^{ème} Siècle.

Les mesures des concentrations de Pb et de son abondance isotopique dans les neiges datant des années 1983/84, ont démontré l'origine anthropique de ce métal en Antarctique pendant cette période (Rosman et al., 1994).

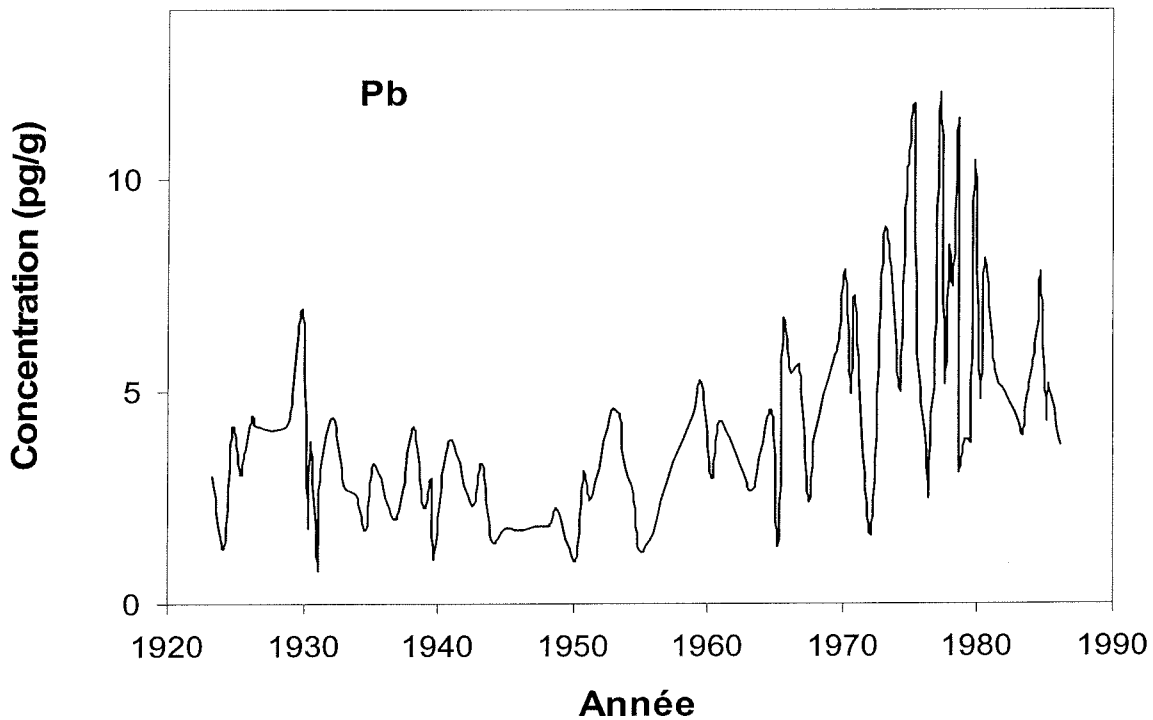


Figure 1-3 : Evolution des concentrations de Pb dans la neige de la Terre de Coats (Antarctique) entre les années 1923 et 1986 d'après Wolff et Suttie (1994).

Wolff et Suttie (1994) reconstituent de 1920 à 1988 l'évolution des concentrations de Pb dans la neige de la Terre de Coats, Antarctique (Figure 1-3). Cette étude montre que la troposphère Antarctique, a été massivement perturbée par des apports de Pb anthropique.

Les concentrations de Pb dans la neige augmentent de manière significative à partir des années 1960 et passent par un maximum entre les années 1970 et le début des années 1980. La fin des années 1980 se caractérise par une diminution sensible des concentrations de Pb, d'un facteur 3.

Cette contamination de la troposphère Antarctique a été mise en évidence en d'autres sites, notamment dans la région de la Terre de Victoria (Barbante et al., 1997). Les neiges du glacier Styx révèlent des concentrations de l'ordre de 12 pg/g pendant les années 1970-1980, la perturbation anthropogénique pendant les années 1970-1980 est de même amplitude pour ces deux sites, ce qui laisse supposer une distribution uniforme du Pb anthropique en Antarctique à cette époque.

De même la décroissance des concentrations de Pb dans la neige Antarctique de la fin des années 1980 et des années 1990 en relation avec l'abandon des additifs au Pb dans les pays de l'Hémisphère Sud est visible pour chacun de ces deux sites (Wolff et Suttie, 1994; Barbante et al., 1997).

La figure 1-3 indique que les concentrations de Pb sont déjà élevées pendant les années 1920, Wolff et Suttie (1994) suggèrent que les activités anthropiques à cette époque contribuaient déjà à la contamination de l'atmosphère par Pb, notamment l'industrie des métaux non-ferreux en Amérique du Sud, ou dans d'autres pays de l'Hémisphère Sud (Australie, Afrique du Sud).

Pour Cu, Zn et Cd, très peu de données correspondant à la période industrielle existent en Antarctique.

Pour Zn et Cd, les études de Görlach et Boutron (1992) ainsi que Wolff et al. (1999) ne montrent de tendance à l'augmentation au cours du 20^{ème} Siècle. Pour ces deux métaux, la troposphère Antarctique semble avoir été préservée par les apports anthropogéniques.

Pour le Cu, Wolff et al (1999) trouvent une augmentation des concentrations dans la neige de la Terre de Coats à partir des années 1960 jusqu'en 1987. L'ampleur est beaucoup moins prononcée que dans l'Hémisphère Nord (Candelone et al., 1995), cependant Wolff et al. (1999) estiment que l'augmentation est d'un facteur 2 à 4.

Pour les autres métaux concernés par cette étude (V, Cr, Mn, Ag, U), aucune donnée fiable n'est disponible dans la neige ou la glace Antarctique. Pourtant, de telles données pourraient fournir de précieuses informations sur l'éventuelle pollution de l'atmosphère par les activités anthropiques.

V. Conclusion

Nous avons passé en revue dans cette section, les principales caractéristiques des émissions anthropiques d'éléments métalliques vers l'atmosphère.

De nombreuses activités contribuent à la dispersion d'éléments métalliques. Les quantités émises sont très variables suivant l'activité ou le métal considéré. Cependant à l'échelle globale, pour la plupart des métaux pour lesquels des données d'émission sont disponibles, les flux d'origine anthropique dépassent largement les flux d'origine naturelle vers l'atmosphère.

Parmi les activités polluantes, on retrouve l'industrie des métaux ferreux et non-ferreux, les transports, l'exploitation minière, l'incinération des déchets, etc ...

L'ensemble de ces activités polluantes a contribué au cours du 20^{ème} à la perturbation majeure des cycles biogéochimiques de certains métaux. C'est le cas du Pb et Cu, pour lesquels la perturbation est globale.

Pour Zn et Cd, la contamination semble n'avoir affecté que l'Hémisphère Nord.

Pour d'autres métaux tels que V, Cr, Mn, Zn, Ag, Cd, Bi et U, bien que certains d'entre eux soient massivement exploités par l'Homme, aucune étude n'a encore été menée dans l'archive polaire, à la fois au Groenland et en Antarctique.

Chapitre 2

Présentation du site de prélèvement

Dans ce chapitre, nous présenterons la région de prélèvement: sa localisation sur le continent Antarctique, les conditions de prélèvement sur le terrain et la nature des échantillons prélevés. Ensuite nous préciserons la datation des échantillons de neige réalisée grâce à la radioactivité bêta.

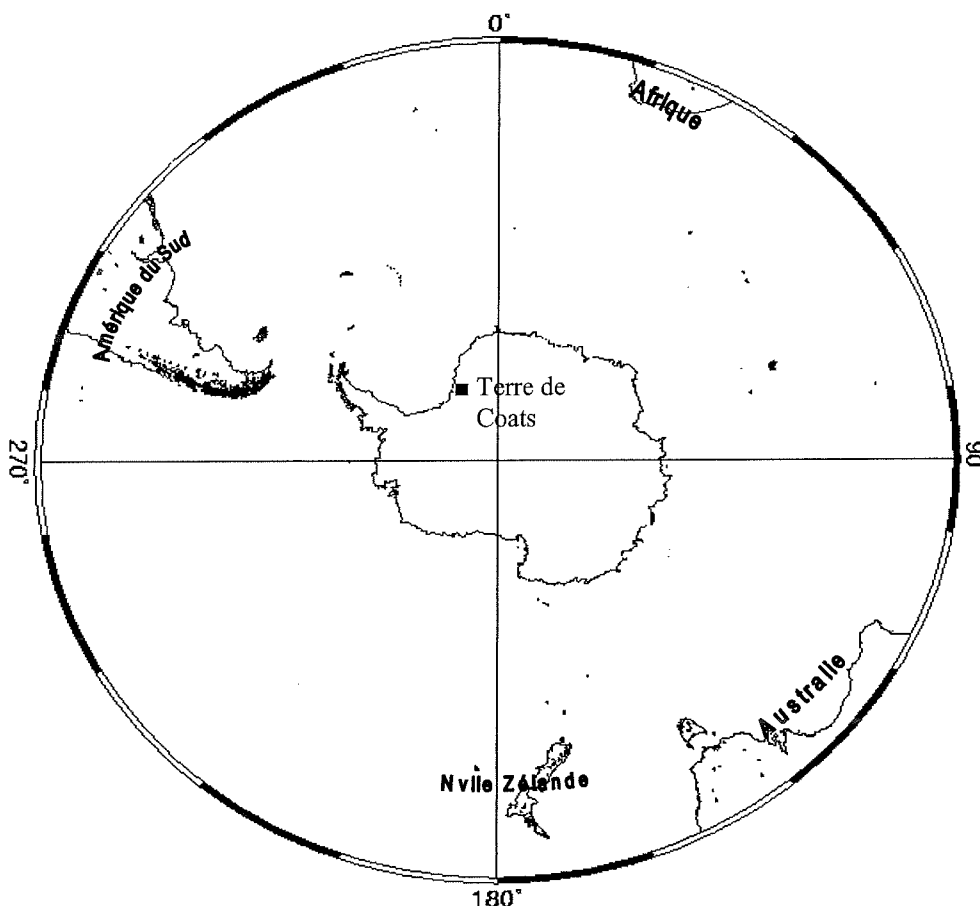


Figure 2-1 : Carte schématique de l'Hémisphère Sud jusque la latitude de 30° S présentant la localisation du continent Antarctique vis à vis des autres continents de l'Hémisphère Sud, de même que la localisation grossière de la région de prélèvement (la Terre de Coats).

Dans le cadre de cette étude, Eric Wolff du British Antarctic Survey (BAS) a mis à notre disposition une série d'échantillons de neige prélevée en Terre de Coats sur le continent Antarctique (Figure 2-1). Cette série d'échantillons couvre environ 150 ans d'accumulation de neige et nous offre l'opportunité de retracer l'évolution des dépôts en éléments métalliques vers la calotte Antarctique depuis les années 1830 jusqu'aux années 1990.

La Figure 2-1 montre l'emplacement de la région de prélèvement, la Terre de Coats, ainsi que sa position vis à vis des autres continents de l'Hémisphère Sud. La terre de Coats se situe dans le secteur Atlantique du continent Antarctique, avec comme continent le plus proche, l'Amérique du Sud.

I. Localisation

La Figure 2-2 précise l'emplacement des sites de prélèvement en Terre de Coats. Cette zone de la calotte polaire (Figure 2-2) est bordée à l'ouest et au nord par la mer de Weddel et les ice-shelfs de Filchner et de Brunt, tandis que vers l'est et le sud s'étend le plateau Antarctique.

Deux campagnes de prélèvement ont été réalisées par le BAS à partir de la station de Halley pendant les étés australs 1986/87 et 1990/91. La première campagne (1986/87) a pris place au site A (77°34'S, 25°22'O), à 1420 m d'altitude (température moyenne annuelle: -27.5°C). Elle a permis d'extraire une série continue d'échantillons depuis la surface jusque 16.3 m de profondeur.

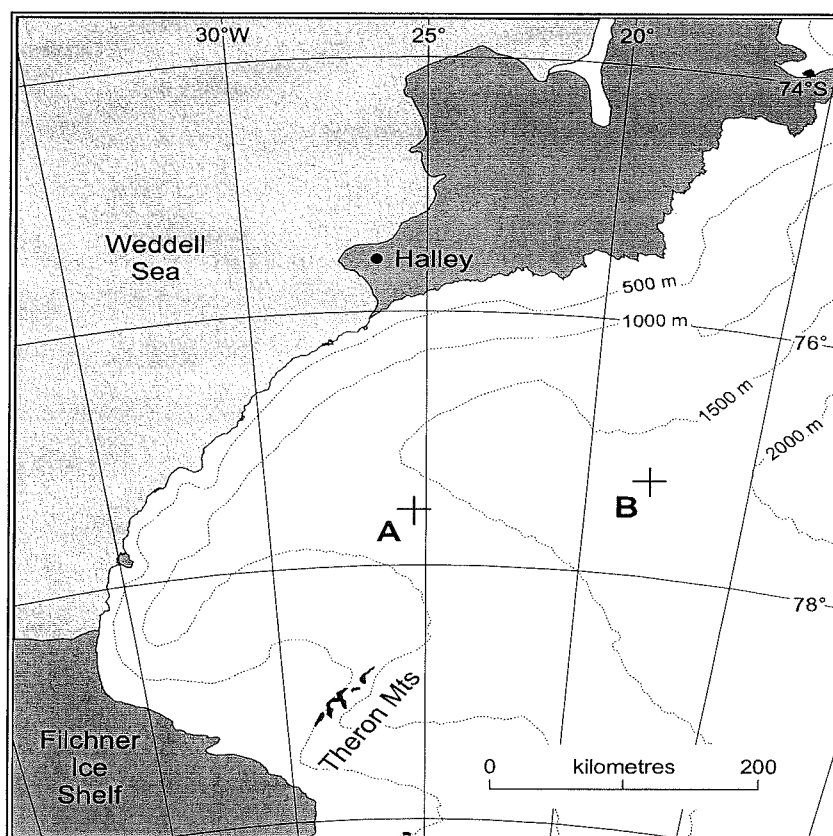


Figure 2-2 : Carte schématique de la région de la Terre de Coats, localisation des sites de prélèvement A et B.

La seconde campagne menée dans la même zone en 1990/91 au site B (77°15'S, 18°05'W) à 1720 m d'altitude (température moyenne annuelle: -31°C) a fourni une autre série d'échantillons de neige prélevée depuis la surface jusqu'à la profondeur de 2 m.

Les mesures de taux d'accumulation effectuées à l'aide de balises depuis le début des années soixante en Terre de Coats par le BAS, ont montré de faibles dépôts annuels de neige à partir de 1000 m d'altitude. Ces taux d'accumulation moyens sont comparables aux taux rencontrés dans des sites de l'Antarctique intérieur comme le Dôme C, ou le Pôle Sud (~10-20 cm de neige/an).

Les sites de prélèvement sont éloignés de plusieurs centaines de kilomètres des sources anthropiques et naturelles les plus proches en éléments métalliques, (cf. Tableau 2-1).

Sources	Distance (km)	
	Site A	Site B
Anthropiques (Bases scientifiques)		
Halley Bay (UK)	230	300
Général Belgrano II (Arg.)	210	400
Neumayer	600	600
trajet d'expéditions (années 1960)	~30	100
Naturelles		
Océan libre (été)	160	250
Affleurements rocheux	150	250

Tableau 2-1 : distances en kilomètre séparant les deux sites de prélèvement (A et B) des principales sources locales, anthropiques et naturelles, de métaux traces vers l'atmosphère.

Les études de Suttie et Wolff (1993) concernant les émissions de Cu, Zn, Cd et Pb par les bases scientifiques montrent que leur influence se limite à quelques kilomètres. De même les affleurements rocheux dont l'érosion peut être une source importante de métaux vers l'atmosphère (cf. Chapitre 1) sont eux aussi très éloignés des sites de prélèvement. On peut donc supposer que les concentrations en métaux rencontrées dans la neige au site A et B ne sont pas perturbées par des phénomènes locaux.

II. prélèvement des échantillons de neige

1. *Echantillonnage au site A (campagne 1986/87)*

La campagne a permis de collecter une séquence d'échantillons depuis la surface jusqu'à la profondeur de 16.3 m. Deux types d'échantillons ont été prélevés:

- ***De la surface jusqu'à la profondeur de 8.3 m.***

Un puits a été creusé manuellement dans des conditions très strictes de propreté, détaillés dans le chapitre 3 (Planchon et al, 2001). Les réductions des sources éventuelles de contamination en éléments métalliques ont fait l'objet d'une attention particulière pendant toute la procédure de creusement du puits, d'extraction et de stockage des blocs de neige. En particulier, tous les objets qui sont rentrés en contact avec les échantillons ont subi des nettoyages méticuleux à l'acide (les sacs, les pelles, scies, etc.), de même l'opérateur était revêtu à tout moment dans le puits d'une combinaison non émissive de poussières.

Trois séries parallèles de blocs de neige (dimension moyenne: 40×30×33 cm) ont été prélevées sur la face "propre" du puits. Dans le cadre de cette étude, une série de bloc de neige a été mise à notre disposition. Parmi les 24 blocs disponibles, 15 ont pu être décontaminés au cours de cette étude. La répartition des blocs de neige décontaminés en fonction de la profondeur est donnée dans le tableau 2-2.

- ***De 8.3 m à 16.3 m.***

Un forage manuel a été réalisé depuis la base du puits avec un carottier métallique. Dans cette étude, l'ensemble de la carotte constituée de 39 sections (~20 cm de longueur) a été décontaminé (Tableau 2-2).

2. *Echantillonnage au site B (1990/91)*

Au cours de l'été austral 1990/91, une autre campagne de prélèvement a été organisée par le BAS depuis la station de Halley jusqu'au site B. Un puits de 2 m de profondeur a été réalisé dans les mêmes conditions de propreté que le précédent (Planchon et al., 2001). Parmi les 6 blocs de neige disponibles, 1 bloc (Tableau 2-2) a été décontaminé pour cette étude afin de compléter le profil temporel jusqu'aux années 90.

Site	Identification	Profondeur (m)	Datation	
Site B	ORG4	0 - 0.33	1991/90	
Site A	B1	0 - 0.33	1986/85	
	B2	0.33 - 0.66	1984/83	
	B10	1.00 - 1.33	1979/78	
	B11	1.33 - 1.66	1977/75	
	B12	1.66 - 2.00	1975/73	
	B19	2.00 - 2.36	1972/70	
	B20	2.36 - 2.72	1969/68	
	B21	2.72 - 3.08	1967/65	
	B28	3.08 - 3.38	1964/63	
	B29	3.39 - 3.69	1962/61	
	B30	3.69 - 4.01	1960/59	
	B39	4.69 - 5.02	1952/50	
	B48	5.65 - 6.00	1944/42	
	B65	7.34 - 7.68	1924/22	
B66	7.68 - 8.02	1921/19		
Site A	N° de carotte	Nombre de Sections	Profondeur (m)	Datation
	CLF 1	5	8.4-9.1	1914/1908
	CLF 2	5	9.1-9.9	1907/1901
	CLF 3	4	10.0-10.7	1900/1893
	CLF 4	4	10.9-11.6	1891/1883
	CLF 5	4	11.7-12.5	1882/1875
	CLF 6	3	12.6-13.2	1874/1868
	CLF 7	4	13.2-13.9	1867/1859
	CLF 8	4	14.0-14.7	1858/1849
	CLF 9	3	14.9-15.6	1846/1840
	CLF 10	3	15.4-16.0	1839/1834

Tableau 2-2 : Description de la série complète d'échantillons de neige, utilisée pour cette étude.

III. Datation des échantillons

Au cours de la campagne menée au site A en 1986/87, un forage parallèle à la série principale de bloc a été réalisé depuis la surface jusqu'à la profondeur de 9.0 m. Cette carotte a été utilisée pour des mesures de densité et d'activité Béta en vue d'estimer le taux d'accumulation moyen pour la période allant de 1954 à 1987.

1. Profil de radioactivité Béta

La mesure de l'activité Béta dans la neige Antarctique permet d'identifier deux horizons repères correspondant aux années 1955 (Piccioto et Wilgain, 1963) et 1965 (Croizat, 1969). Ces deux années coïncident avec l'arrivée en Antarctique de produits de fission (isotopes radioactifs artificiels) issus de maxima d'activité de tests thermonucléaires atmosphériques (1954, 1962-63). En particulier, l'année 1954 marque le début des campagnes de tests thermonucléaires atmosphériques dans l'Hémisphère Nord ("Castle serie"). Les débris radioactifs émis à de très hautes altitudes ont pu atteindre et contaminer le réservoir stratosphérique. Au sein de la stratosphère, les processus de lessivage sont beaucoup moins efficaces que dans la troposphère, ce qui confère aux aérosols des temps de résidence beaucoup plus longs de l'ordre de plusieurs années. Ce temps de résidence du même ordre de grandeur que le temps d'homogénéisation du réservoir stratosphérique à l'échelle du globe a eu pour conséquence une contamination de l'ensemble de la planète par ces débris radioactifs.

L'augmentation de l'activité Béta de la neige en Antarctique par rapport au niveau naturel a été constatée en 1955, un an après les premières campagnes de tests dans l'Hémisphère Nord (Piccioto et Wilgain, 1963). Ce décalage temporel entre les émissions et le dépôt en Antarctique a permis de mettre en évidence le temps nécessaire au transport et à l'homogénéisation de ces débris radioactifs au sein du réservoir stratosphérique.

La figure 2-3 montre le profil de radioactivité Béta (en désintégration par heure et par kilo d'eau) en fonction de la profondeur en m d'H₂O, mesurée dans la neige depuis la surface jusque 9.0 m de profondeur. Chaque échantillon représente en moyenne 10 cm d'accumulation neigeuse.

La figure 2-3 permet d'identifier entre 1.6 m et 2.5 m plusieurs pics de radioactivité Béta. Le premier pic à 1.8 m d'H₂O peut être clairement attribué à l'année 1955, car il correspond à l'arrivée des produits de fission issus des tous premiers tests thermonucléaires atmosphériques. Avant cette date, la radioactivité mesurée dans la neige est caractéristique des niveaux naturels.

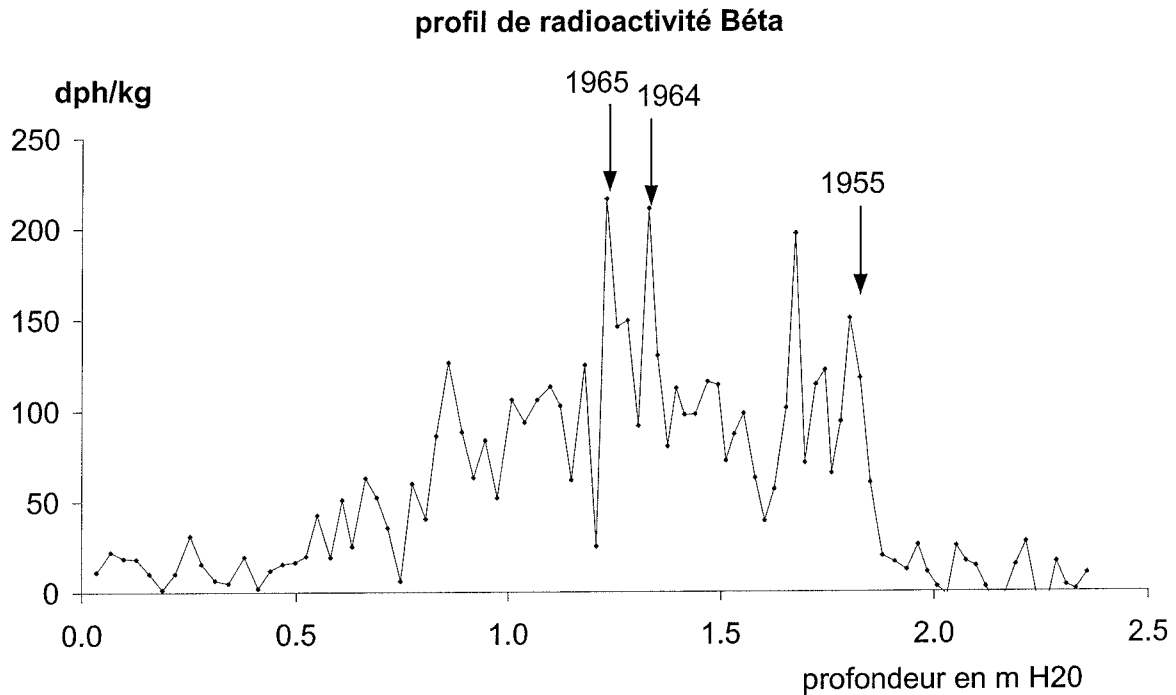


Figure 2-3 : Profil de radioactivité Béta (en désintégration par heure et par kilo: dph/kg) en fonction de la profondeur (en m d'H₂O) obtenue au site A, Terre de Coats, Antarctique (Wolff et al., 1999)

Contrairement aux résultats obtenus dans des sites Antarctiques centraux comme Dôme C (Petit et al., 1982) où la radioactivité Béta montre un large maximum couvrant 2 à 3 années d'accumulation à partir de janvier 1955, les mesures en Terre de Coats à partir du premier pic de 1955 évoluent différemment. A partir des années 1955, la radioactivité Béta est très variable. Ces fluctuations qui n'apparaissent pas au Dôme C (Petit et al., 1982) suggèrent que la composition de la neige à Coats Land subie des influences différentes en comparaison de l'Antarctique intérieur. Notamment une influence plus importante du réservoir troposphérique par rapport au réservoir stratosphérique pourrait contribuer à une dilution des débris radioactifs pendant certaines périodes de l'année.

Une deuxième série de pics se succèdent à partir de 1.33 m d'H₂O (cf. Figure 2-3). Ces maxima permettent d'identifier les années 64 et 65 (Crozat, 1969). On peut remarquer la même variabilité pour cette seconde augmentation que celle observée précédemment.

Entre 1.2 et 0.5 m d'H₂O, la radioactivité ne cesse de décroître pour retourner progressivement au niveau de base rencontré avant 1955 (Figure 2-3). Cette décroissance reflète l'abandon progressif des essais thermonucléaires atmosphériques dans le monde.

2. Taux d'accumulation moyen

Période considérée	Taux d'accumulation mesuré (g H ₂ O/an)
1955 - 1965	5.7
1965 - 1987	5.6
1955 -1987	5.6

Tableau 2-3 : Taux d'accumulation moyen obtenu grâce à la mesure de la radioactivité Béta au Site A, Terre de Coats (Antarctique).

Le tableau 2-3 présente les taux d'accumulation moyens calculés pour trois périodes de temps différentes. On peut remarquer que les taux d'accumulation sont très proche sur la période de temps considérée. Ceci montre que l'accumulation au site A n'a pas sensiblement varié au cours de la période 1955-1987.

Pour la datation du reste du profil, nous avons procédé par interpolation en considérant le taux moyen d'accumulation estimé pour la période 1955-1987 (5.6 g H₂O/an). La précision sur les âges obtenus est difficile à estimer, cependant nous pensons que celle-ci est de l'ordre de 5 à 10 ans, à 16.3 m de profondeur.

Chapitre 3

Préparation des échantillons et techniques analytiques

Dans ce chapitre, nous présenterons les conditions opératoires et les techniques de salle blanche, mises en place au Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement de Grenoble pour l'étude des éléments métalliques à très bas niveau de concentration. Nous préciserons les étapes de préparation des échantillons de neige, de l'échantillonnage en chambre froide jusqu'à l'analyse finale.

Enfin nous présenterons deux des trois techniques analytiques utilisées au cours de cette étude:

- La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique dans un four graphite (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GF-AAS) pour l'analyse directe de Al et Zn, et après une étape de préconcentration pour Cd et Pb.
- La spectrométrie de masse à ionisation thermique (Thermal Ionization Mass Spectrometry) en collaboration avec L'Université des Technologies de Curtin (Perth, Australie) pour l'analyse des concentrations en Ba, Pb et des rapports isotopiques du Pb (206/207, 208/207, 206/204).

A. Préparation des échantillons

Les concentrations en éléments métalliques dans les neiges et glaces Antarctiques sont parmi les plus faibles sur Terre, elles varient suivant le métal étudié, de quelque ng/g (10^{-9} g/g) pour les plus abondants comme Al jusqu'au fg/g pour Bi (10^{-15} g/g) (cf. par exemple: Murozumi et al., 1969, Ng et Patterson, 1981; Boutron et Patterson, 1986, 1987, Boutron, 1990, Görlach et Boutron, 1990, Rosman et al., 1998). A la vue de ces gammes de concentrations, et comme l'ont fait remarquer de nombreux auteurs (Patterson et Settle, 1976 ; Murphy, 1976 ; Boutron, 1990, Murozumi et al., 1969), il est nécessaire pour mener à bien l'étude de tels composés d'avoir recours à des techniques de traitement des échantillons ultra propres (Boutron, 1990). Ces techniques ont pour but principal de limiter et de quantifier les quantités de métal ajoutées aux échantillons naturels à chaque étape du processus analytique depuis l'échantillonnage sur le terrain jusqu'à l'analyse finale.

I. Conditions opératoires : "l'ultra propreté"

Le travail dans des conditions d'ultra propreté revient à limiter les apports extérieurs en éléments métalliques. Les précautions à prendre concernent l'ensemble des éléments susceptibles de rentrer en contact avec les échantillons: comme l'air du laboratoire, les réactifs ou solvants (eau ultra pure, acides, solvants), l'équipement (flacons de stockage, outils pour l'échantillonnage) et aussi l'opérateur (Murphy, 1976; Settle et Patterson, 1976).

1. La salle blanche

L'air de nos laboratoires conventionnels est contaminé par les éléments métalliques. Il est donc indispensable de pouvoir le purifier afin limiter au maximum cette importante source de contamination. La plupart des métaux sont présents dans l'atmosphère essentiellement sous forme particulaire. Nous ne faisons pas état ici des métaux comme Hg, Se, As et d'autres qui peuvent être présent sous forme gazeuse, du fait de leur grande volatilité. Cette composante particulaire peut facilement s'éliminer par l'emploi de techniques de filtration.

a) La salle principale

Les ultra filtres H.E.P.A., développés au cours de la seconde guerre mondiale pour le projet Manhattan, sont capables de retenir jusqu'à 99.97 % des particules de diamètre supérieur à 0.3 μm , et 99.99% pour celles supérieures à 0.5 μm . L'utilisation de ces filtres permet de maintenir des atmosphères de travail avec des teneurs en particules de l'ordre de 10000 à 1000 particules/ m^3 d'air. Des mesures de comptage de particules par compteur Coulter, ont montré que les teneurs ne dépassaient pas 1000 particules/ m^3 , lorsqu'un seul opérateur était présent dans la salle.

La salle blanche est maintenue de manière permanente en légère surpression par rapport à la pression atmosphérique, ceci pour limiter l'intrusion d'air extérieur au cours des entrées et sorties.

b) Les hottes à flux laminaire

Cette première étape de purification, bien que très efficace, ne permet pas de limiter les apports de contaminants *via* l'atmosphère à des niveaux suffisants. Pour les échantillons les plus purs, il faut encore diminuer la teneur en particules dans l'air. On utilise pour cela des enceintes à flux laminaire, où l'air de la salle blanche est filtré une nouvelle fois avec de nouveaux filtres HEPA. La différence de pression entre les hottes et la salle principale crée une barrière dynamique verticale qui permet de limiter les apports venant de l'air de la salle blanche, on atteint ainsi des teneurs en particules au sein des hottes à flux laminaire qui sont inférieures à 100 particules/ m^3 .

2. L'eau ultra pure

Un des facteurs les plus importants est la propreté des flacons et des outils qui vont rentrer en contact direct avec les échantillons. Il est indispensable de disposer de protocoles de nettoyage très efficaces, et d'une eau de très grande pureté.

a) Production

Au LGGE, l'eau ultra pure est produite à partir de l'eau de distribution par passage dans plusieurs colonnes successives (colonnes MAXY®). Le système est constitué de six colonnes: une colonne à charbon actif (ORC), et cinq colonnes à résine échangeuse d'ions de trois types différents (1 modèle U2, 3 modèles R2 et 1 modèle Micron). Cette dernière colonne est capable d'éliminer plus de 90 % des particules de taille supérieure à 0.1 μm (Boutron, 1990), c'est à dire jusqu'à la fraction colloïdale de la matière en suspension (MES).

L'ensemble des connections et des tubes reliant les colonnes est constitué de téflon FEP (fluorinated Ethylene Propylene), de téflon PTFE (Polytetrafluoro Ethylene) et de LDPE (Low Density Polyethylene). L'eau purifiée est amenée par un réseau de tubes sous les hottes à flux laminaire, et recueillie avec un débit très faible (goutte à goutte, 2 L/h) dans un réservoir en LDPE, lavé à l'acide.

b) Concentrations en éléments métalliques

En dépit de sa grande simplicité, ce système de purification a montré son efficacité dans l'obtention d'une eau ultra pure en terme d'éléments métalliques (Boutron, 1990 ; Candelone et al., 1994). Au cours de cette thèse, l'eau ultra pure produite à Grenoble a été analysée par trois techniques analytiques différentes, deux techniques directes (TIMS et ICP-SFMS) et une autre après une étape de préconcentration (GF-AAS). Du fait des très faibles concentrations, les mesures des concentrations en éléments métalliques dans l'eau ultra pure se sont révélées très difficiles à accomplir.

Le tableau 3-1 présente les concentrations en métaux mesurées dans l'eau ultra pure du LGGE au cours de cette étude, et les compare avec les précédentes données publiées.

Pour les métaux étudiés depuis 1990, par GF-AAS après préconcentration (Pb, Cd, Cu et Zn), les résultats obtenus dans cette étude, par cette même méthode, sont en bon accord avec les précédentes données. Dans le cas de Cd et Cu, les concentrations sont équivalentes. Pour Zn et Pb, une amélioration des teneurs dans l'eau ultra pure (concentration moyenne de 0.1 pg/g pour Zn, et < 0.1 pg/g pour Pb) est visible. Cette amélioration dans le cas du Pb est aussi confirmée par des mesures par TIMS (0.05 pg/g). Une telle amélioration pourrait être due au vieillissement du matériel et à l'amélioration progressive des qualités de surface depuis les études précédentes.

Concentrations (pg/g)				
	Boutron (1990) ^a	Candelone et al.(1994) ^a	Barbante et al. (1997) ^b	Ce travail (2001)
Al				10 ^a
Ag			0.06	< 0.005 ^b
Ba				0.5 ^c
Bi			0.02	< 0.005 ^b
Cd	< 0.1	0.01	0.6	0.02 ^a ; < 0.1 ^b
Co			1.47	-
Cr				< 0.05 ^b
Cu	< 0.1	0.2	0.6	< 0.2 ^a ; < 0.6 ^b
Fe				< 50 ^b
Mn				< 0.5 ^b
Pb	< 0.4	0.25	1.04	< 0.1 ^a ; < 0.2 ^b ; 0.05 ^c
U			0.06	< 0.004 ^b
V				< 0.01 ^b
Zn	0.3	0.3	1.8	0.05 – 0.2 ^a

^a GF-AAS après préconcentration (Grenoble, France)

^b ICP-SFMS (Venise, Italie)

^c TIMS (Perth, Australie)

Tableau 3-1 : Concentrations en métaux dans l'eau ultra pure du LGGE et comparaison avec les études précédentes.

Pour les analyses par ICP-SFMS, la sensibilité de l'instrument au moment de l'analyse n'a permis qu'une estimation du contenu en métaux dans l'eau ultra pure, les concentrations ne sont donc données que sous forme de limite supérieure. Pour les métaux déjà étudiés par Barbante et al. (1997), les résultats obtenus au cours de cette étude sont très inférieurs pour différents métaux comme Pb, Zn, Cd et dans une moindre mesure pour les autres (Ag, Bi, Co, Cu et U. Ces différences observées, et confirmées par exemple pour Pb par TIMS, pourraient être dues à plusieurs facteurs :

- L'absence de prise en compte de blancs de procédure dans l'étude de Barbante et al. (1997) pour le calculer des concentrations dans l'eau ultra pure du LGGE.
- Une possible contamination de l'eau ultra pure entre la production et l'analyse, dans l'étude de Barbante et al. (1997).

Ces résultats montrent que l'eau produite au LGGE convient à l'étude des métaux à des très bas niveaux de concentration.

3. *Solvants et acides*

a) *Le chloroforme*

Le chloroforme utilisé est un chloroforme de qualité commercial (MERCK "Suprapur"). Les teneurs en éléments métalliques sont de l'ordre du ng/g voire inférieures pour certains métaux (par exemple Hg, Pb). Il est utilisé comme agent dégraissant, pour nettoyer les flacons et ustensiles.

b) *L'acide nitrique*

Deux types d'acide nitrique (HNO_3) sont utilisés au cours des procédures de nettoyage et d'analyse. Le premier est de l'acide nitrique commercial (MERCK Suprapur). Les teneurs en éléments métalliques, de l'ordre du ng/g, limitent son utilisation aux étapes « les moins critiques ». Par exemple, le lavage des sacs en polyéthylène servant au transport des objets, le prélavage des pointes de pipette, le premier bain du protocole de nettoyage, et aussi pour le lavage des différentes surfaces extérieures en polyéthylène (plan de travail, étagères, etc.) présentes dans la salle blanche.

Le deuxième acide nitrique est un acide commercial de qualité ultra pure qui a été redistillé. Cette distillation a été réalisée au Département de Physique Appliquée de l'Université des Technologies de Curtin (Perth) dans des conditions très strictes de propreté avec un distillateur en quartz. L'acide a été conservé dans des bouteilles en Téflon FEP, et sa qualité a été contrôlée par TIMS. La concentration en plomb, ainsi que les rapports isotopiques ont été mesurés dans chaque bouteille par TIMS (Rosman, communication personnelle). Dans cette étude 1 L d'acide a été nécessaire, sa concentration en Pb était de 0.21 pg/g, c'est à dire un ordre de grandeur inférieure à la concentration dans l'acide bidistillé NIST (Paulsen et al., 1988), disponible auparavant au LGGE. Cette acide ultra pur, est utilisé pour les étapes les plus délicates du traitement des échantillons ; de la préparation des bains de nettoyage, au stockage des flacons avant utilisation, jusqu'à l'acidification des échantillons pour l'analyse par GF-AAS, ou par ICP-SFMS.

4. *Les matériaux*

Une attention spéciale doit être portée sur le choix des différents matériaux utilisés dans la salle blanche, sous les hottes à flux laminaire, pour la fabrication des flacons. Moody

et Lindstrom (1977) ont ainsi montré que le LDPE et les Téflons, après avoir subi un nettoyage acide, étaient les matériaux qui contaminaient le moins les échantillons.

a) Le polyéthylène basse densité (LDPE)

Le polyéthylène basse densité (LDPE) est largement utilisé au LGGE, car il est facile à usiner, à nettoyer et surtout il contient très peu d'impuretés métalliques, limitant ainsi la contamination éventuelle issue de son usure et/ou son abrasion. Les principales pièces de mobilier sont en LDPE : les revêtements sous hotte, les tables, les étagères, les baignoires d'acide.

Les flacons, bouteilles, pinces, boîte de stockage, c'est à dire la plupart des éléments rentrant en contact avec les échantillons sont en LDPE. Ce choix est fondé sur les excellentes qualités de surface de ce matériau (faible surface spécifique, faible réactivité, faible capacité de relargage après nettoyage acide).

b) les Téflons

Le Téflon FEP (Fluorinated Ethylene Propylene) présente des qualités similaires au LDPE avec une résistance à la chaleur et aux agents chimiques accrue (Reimann et al., 1999). Cependant son prix, sa résistance au nettoyage, la difficulté d'usinage, ainsi que sa densité limitent son utilisation à quelques usages où le LDPE ne peut convenir.

Des bouteilles en Téflon sont ainsi utilisées pour le stockage des acides forts (acide nitrique ultra pur. De même pour la procédure de préconcentration, le chauffage (80°C) impose l'utilisation de bécards en Téflon FEP.

5. Procédure de nettoyage

a) Principe

Le protocole de nettoyage utilisé dans cette étude vise à traiter toutes les surfaces qui vont être en contact direct ou indirect avec les échantillons naturels. Son principe s'appuie sur les propriétés chimiques des métaux en solution. En effet, en milieu acide le comportement général des métaux est une plus grande affinité pour la phase dissoute. Dans le cas d'une surface, l'emploi d'un solvant acidifié de très grande pureté favorise le transfert des métaux adsorbés en surface vers la solution, par déplacement des équilibres d'adsorption/désorption grâce à l'action conjuguée de l'acidification et du gradient de concentration entre la solution et la surface. Le chauffage de la solution permet d'accélérer la cinétique de désorption.

b) Procédure

Les bains acidifiés sont au nombre de trois. Ils sont préparés avec l'eau ultra pure du LGGE et deux types acides différents, les deux derniers bains étant renouvelés tous les 6 mois. Avant toute immersion dans un bain de nettoyage, les matériels neufs ainsi que les outils rentrés en contact avec des substances fortement contaminantes (Kérosène, standards) sont préalablement dégraissés au chloroforme dans la salle de classe 1000, puis rincés abondamment.

Cet prétraitement effectué, les flacons et ustensiles peuvent commencer leur cycle de lavage dans les différents bains acidifiés. Toutes les manipulations, rinçages des différents objets au cours de ce cycle ne sont effectués qu'à l'aide d'une pince en polyéthylène, lavée à l'acide et rincée abondamment avant chaque utilisation. Cette pince évite tout contact direct entre les objets en cours de nettoyage et les gants de l'opérateur, potentiellement contaminants.

Le premier bain est constitué d'acide nitrique ultra pur commercial à 15%, chauffé à 40°C. Les différents objets (flacons, bouteilles, pince en LDPE, béciers en Téflon FEP) sont immergés à l'aide de la pince et maintenus en immersion par un flotteur en polyéthylène. Après une semaine, les objets sont sortis puis rincés trois fois. Le rinçage est effectué sous la hotte à flux laminaire, avec des pissettes en polyéthylène préalablement lavées et remplies d'eau ultra pure. Le rinçage terminé, les objets sont transférés dans le second bain. Celui-ci est constitué d'acide ultra pur CUT à 0.1 % chauffé à 40°C. La semaine suivante, les objets sont rincés suivant le même protocole puis transférés dans le dernier bain, lui aussi acidifié à 0.1 % avec de l'acide ultra pur CUT et chauffé à 40°C. Après une semaine d'immersion dans le dernier bain, les objets sont considérés comme propres.

Les objets utilisés au cours de la procédure de décontamination (demi-bouteilles, pince, couteaux en acier inoxydable) sont stockés avant utilisation dans ce dernier bain. Un ultime rinçage à l'eau ultra pure est effectué avant l'emballage des différents outils pour le transfert en chambre froide. Les flacons et bouteilles propres sont stockés, remplis avec une solution d'eau ultra pure acidifiée à 0.1 % (acide nitrique ultra pur CUT) sous les hottes à flux laminaire.

Cette longue procédure terminée, nous disposons d'un matériel propre qui va pouvoir être utilisé pour l'échantillonnage de la neige au laboratoire et sa conservation avant l'analyse finale.

II. Préparation des échantillons

Dans cette section, nous détaillerons les différentes étapes nécessaires à l'acquisition de données fiables sur l'abondance des éléments métalliques dans les neiges et glaces de l'Antarctique, depuis l'échantillonnage sur le terrain jusqu'à l'analyse finale.

1. Échantillonnage en Antarctique

L'échantillonnage sur le terrain a été réalisé par E. W. Wolff et A. Morton (British Antarctic Survey). L'objectif principal de cette campagne était l'acquisition d'une séquence d'échantillons « propres » de neige couvrant environ deux siècles d'accumulation. La procédure utilisée a été spécialement étudiée pour limiter au maximum la contamination des échantillons de neige par les éléments métalliques. Elle est décrite en détail sous forme d'une publication (chapitre 4, Planchon et al., 2001).

2. Décontamination des échantillons de neige

a) Conditions opératoires

La procédure est effectuée en chambre froide (-15°C) au LGGE, dans une enceinte à flux laminaire de classe 100. Toutes les surfaces à l'intérieur de la hotte sont recouvertes de LDPE lavées préalablement à l'acide. La hotte est constamment en surpression par rapport à la pression atmosphérique.

b) Procédure

La procédure de décontamination est différente suivant la nature des échantillons. Cependant le principe reste le même et s'inspire des travaux de C. Patterson et collaborateurs (Ng et Patterson, 1981 ; Boutron et Patterson, 1986): il consiste à éliminer mécaniquement la partie superficielle des échantillons, contaminée par les opérations d'échantillonnage sur le terrain, le stockage, le transport ou les manipulations, avant d'échantillonner la partie la plus interne. Pour cela, des couches successives depuis l'extérieur vers l'intérieur sont récupérées et analysées séparément. L'obtention d'un plateau de concentration entre la partie centrale et les différentes couches successives permet de vérifier la qualité de la procédure, ainsi que la pénétration de la contamination dans les échantillons.

Pour les carottes de neige ou de glace, la procédure utilisée est décrite en détail dans (Candelone et al, 1994).

Pour les blocs de neige, il fallait imaginer une procédure de décontamination efficace, permettant d'exploiter au mieux le grand volume de neige à notre disposition. La procédure est décrite en détail dans le chapitre 4 (Planchon et al., 2001).

En résumé, cette procédure comporte deux étapes principales : la première consiste à retirer la neige potentiellement contaminée en surface du bloc (décontamination), la deuxième, à échantillonner la neige « propre » (échantillonnage interne) en fonction de la profondeur par deux procédures distinctes, d'une part pour l'analyse des espèces ioniques (espèces chimiques majoritaires), d'autre part pour l'analyse des métaux.

L'échantillonnage pour la détermination des espèces ioniques est effectué avec un couteau en acier inoxydable, lavé à l'acide. Les morceaux et/ou les copeaux de neige dégagés à l'aide du couteau sont transférés dans des flacons en verre (Schotts®), lavés au préalable par des rinçages successifs à l'eau milliQ®. Dans chaque bloc et au sein de la zone « propre », un échantillon est prélevé tous les 1 à 2 cm, en fonction de la profondeur, dans le but d'étudier les éventuelles variations saisonnières.

Cette première étape terminée, l'échantillonnage principal pour les métaux peut être entrepris parallèlement. Le zone « propre » du bloc est tout d'abord dégagée de tout copeau présent sur les différentes surfaces avec un couteau propre en acier inoxydable. Ensuite des parallélépipèdes (20×3×3 cm) sont découpés, puis transférés grâce à une pince propre en LDPE, dans des bouteilles propres (1L à col large) en LDPE. Pour chaque intervalle de profondeur, quatre parallélépipèdes en moyenne ont pu être découpés et placés dans deux bouteilles distinctes. Cette opération est réalisée pour d'une part, étudier la variabilité des concentrations en éléments métalliques à l'échelle du bloc pour une même couche de neige et d'autre part pour vérifier la propreté de la technique d'échantillonnage.

c) Préparation des aliquotes

Après la procédure de décontamination, les échantillons de neige répartis dans les différentes bouteilles en LDPE sont transférés en salle blanche dans des sacs triples en LDPE lavés à l'acide. Les échantillons sont alors fondus à température ambiante dans la salle blanche sous les hottes à flux laminaire.

Dans le même temps, les différents flacons propres utilisés pour la répartition des échantillons sont vidés de leur solution de stockage puis rincés trois fois avec de l'eau ultra pure. Lorsque les échantillons sont fondus, ils sont homogénéisés par agitation puis transférés dans les divers flacons pour les analyses ultérieures. La répartition des échantillons tient compte des volumes nécessaires à chaque analyse et est effectuée comme suit :

-
- 5 ml pour l'analyse directe de Al, Zn par GF-AAS (Grenoble, France).
 - 15 à 30 ml pour l'analyse du Pb (concentration totale) et des isotopes du Pb (204, 206, 207, 208) par TIMS (Perth, Australie)
 - 15 ml pour l'analyse du V, Cr, Mn, Fe, Co, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U par ICP-SFMS (Venise, Italie)
 - Enfin le volume restant (de 30 à 125 ml) est conservé pour la préconcentration et l'analyse du Pb et Cd par GF-AAS (Grenoble, France).

Après la préparation des aliquotes, les différents flacons sont regroupés dans des sacs triples en LDPE puis recongelés ($T = -20^{\circ}\text{C}$) jusqu'à l'analyse finale.

d) Acidification

Pour les échantillons qui sont analysés directement par GF-AAS et par ICP-SFMS, l'acidification est nécessaire pour optimiser les conditions analytiques (intensité du signal, reproductibilité, limitation des composés spectroactifs comme les oxydes, ions, radicaux libres) et aussi pour homogénéiser les échantillons (dissolution des particules solides, homogénéisation du pH, limitation des processus d'absorption sur les parois des flacons).

L'ajout d'acide nitrique ultra pur aux échantillons est une phase délicate car c'est le seul réactif qui est ajouté directement. Les ajouts sont réalisés à l'aide de micropipettes Eppendorf de volume fixe (20, 50, 100, 200 μL) en vue d'obtenir une solution finale acidifiée à 1 %. Les pointes de pipette (Eppendorf, spécialement produites pour éviter la contamination en éléments métalliques) ont subi un nettoyage à l'acide similaire au protocole énoncé précédemment. Une mesure du blanc d'acidification (ajout de différents volumes d'acide à de l'eau ultra pure dans un flacon propre) a montré que la contribution était négligeable en comparaison des concentrations mesurées ($< 1\%$ par exemple pour Zn). Pour contrôler l'éventuelle variabilité temporelle du blanc d'acidification, une vérification est systématiquement réalisée avant chaque acidification.

3. La procédure de préconcentration

Pour palier le manque de sensibilité de l'absorption atomique, pour l'analyse du Cd et du Pb dans les neiges antarctiques, il est indispensable de passer par une étape de préconcentration. La méthode de préconcentration, utilisée au LGGE, est une évaporation sans ébullition (Görlach et Boutron, 1990) à $T = 80^{\circ}\text{C}$. Cette méthode a souvent été employée

par le passé pour l'analyse des métaux à de très bas niveaux, car sa simplicité limite les éventuels apports de contamination. Les inconvénients majeurs sont liés aux concentrations dans les échantillons, plus celles-ci sont basses, plus le volume d'échantillon nécessaire est grand et donc plus le temps de mise en œuvre est long (~10 ml/h).

a) Procédure

Les échantillons gelés sont fondus à température ambiante, sous les hottes à flux laminaire, homogénéisés par agitation, puis pesés (5 pesées successives). Dans un même temps, les béchers de préconcentration sont sortis du troisième bain de nettoyage et rincés trois fois à l'eau ultra pure. Avant de recevoir les échantillons, les béchers subissent une étape de préconditionnement qui consiste à chauffer les béchers pendant une heure avec de l'eau ultra pure. Cette opération vise à préparer les parois des béchers à recevoir des échantillons non acidifiés.

Le préconditionnement terminé, les béchers (30 ml) sont alors remplis avec les échantillons proprement dits, puis placés à nouveau sur la plaque chauffante. Pendant toute cette phase de mise en place, une attention particulière est portée sur la manipulation des béchers au-dessus de la plaque : aucun mouvement n'est effectué à leur aplomb, aucun contact autre qu'entre les béchers et la pince n'est permis. Pour contrôler la propreté de la procédure, un blanc est réalisé systématiquement. Il est constitué d'eau ultra pure recueillie dans un flacon juste avant la préconcentration, ce flacon va subir la même procédure que les échantillons réels.

Par chauffage à $T=80^{\circ}\text{C}$, les échantillons liquides sont évaporés progressivement sans ébullition. Les béchers sont complétés en solution initiale, au cours de la procédure, en vue d'utiliser un volume total initial d'échantillons compris entre 50 et 70 ml. Pour chaque bêche, la procédure prend fin dès que le volume d'échantillon est réduit à ~1 ml. Les béchers sont alors placés à refroidir sur une plaque en Téflon, puis l'échantillon est transféré dans un flacon propre en LDPE de 15 ml, puis acidifié à 1% (10 μL d'acide nitrique ultra pur et pesé. Les flacons sont congelés avant analyse par GF-AAS.

4. Contrôle et évaluation des blancs de procédure

Pour obtenir des données fiables en terme d'éléments métalliques pour les très bas niveaux (pg/g), il est de première importance de pouvoir contrôler les blancs de procédure (Boutron, 1990). Dans notre étude, les blancs de procédure ont été évalués dans leur globalité, chaque étape n'ayant pu être évaluée individuellement.

Pour effectuer une évaluation globale du blanc de procédure, on produit artificiellement une carotte de glace avec de l'eau ultra pure de qualité connue. Ensuite la carotte artificielle subit les mêmes traitements qu'une carotte de neige ou de glace naturelle (décontamination mécanique, fonte, préparation des aliquotes, stockage et acidification). L'analyse de l'eau ultra pure avant (eau de référence) et après la procédure permet de quantifier l'apport de métal. Dans le cadre de cette thèse, trois carottes artificielles ont été décontaminées : deux, préparées avec l'eau ultra pure du LGGE et une, préparée à Perth avec l'eau ultra pure du CUT et transportée congelée à Grenoble.

Le tableau 3-2 présente les résultats obtenus par TIMS et GF-AAS (après préconcentration) des blancs de procédure pour les différentes carottes artificielles.

On remarque que pour l'ensemble des métaux analysés, le blanc est négligeable en comparaison des concentrations antarctiques (< 1 %), il n'a donc pas été nécessaire d'en tenir compte pour le calcul des concentrations. Pour les autres métaux, les mesures sont en cours.

	Concentration (pg/g)			
	Ba	Cd	Pb	Zn
Eau de Référence	0.5	0.01 ^a	< 0.1 ^a ; 0.04 ^b	0.1 ^a
Extérieur 1		1.0		30
Extérieur 2		0.1	0.07	1.5
Extérieur 3		0.02	0.04	0.2
Partie centrale	0.6	< 0.02	0.17 ^a ; 0.04 ^b	0.2
Blanc de procédure (Partie centrale - eau de référence)	0.1	< 0.01	> 0.07 ^a ; n.d. ^b	0.1

^a eau ultra pure du LGGE

^b eau ultra pure CUT

Tableau 3-2 : Concentrations en éléments métalliques mesurées dans deux carottes artificielles, ainsi que dans l'eau de référence.

B. Techniques analytiques

Dans cette section, nous présenterons les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude pour la détermination des concentrations en éléments métalliques.

- L'absorption atomique à four graphite pour Al, Zn, Cd.
- La spectrométrie de masse à ionisation thermique pour Pb, Ba et les isotopes du Pb (isotopes ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb).
- La spectrométrie de masse à plasma induit pour V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U. Pour cette technique qui fait l'objet du chapitre 3, nous ne présenterons qu'une rapide description du principe de la méthode.

I. La Spectrométrie d'Absorption Atomique avec atomisation dans un four graphite (GF - AAS)

Cette technique est très utilisée pour la détermination des éléments traces métalliques en phase liquide ou solide dans de nombreuses matrices (eaux de rivière, solutions du sol, pluies, sols, végétaux, etc.). Les avantages majeurs sont la simplicité de mise en œuvre, son faible coût, sa précision et sa répétabilité. Les inconvénients sont liés au caractère monoélémentaire de l'analyse et surtout aux trop hautes limites de détection pour la plupart des éléments (de l'ordre du ppb jusqu'au ppt pour très peu d'éléments).

Nous décrirons comment cette technique a été appliquée au cours de cette étude pour l'analyse du Pb, Cd, Zn et Al dans les neiges de l'Antarctique.

1. Principe

Comme toutes les méthodes spectrochimiques, elle dépend de l'émission ou de l'absorption de radiations électromagnétiques qui accompagne certains transferts d'énergie au sein d'un système atomique. Ces transferts d'énergie sont associés à la nature même des atomes ou des molécules qui sont constitués de séries complexes de niveaux d'énergie. Si une substance est soumise à une radiation électromagnétique, l'énergie des photons incidents peut être transférée aux atomes ou aux molécules, élevant leur énergie d'un état fondamental vers un état excité. Ce processus, connu comme absorption, est accompagné d'une atténuation du

faisceau incident pour une fréquence particulière et ne peut se produire que si la différence d'énergie entre les deux niveaux correspond exactement à l'énergie du photon incident.

Dans la plupart des situations pratiques, l'absorbance d'une radiation de longueur d'onde donnée varie linéairement avec la concentration de l'élément correspondant sous la forme atomique :

$$A = -\text{Log } T = -\text{Log } (I/I_0) = abc \text{ (loi de Beer)}$$

A : absorbance

T : transmittance

I_0 : intensité du faisceau incident avant absorption

I: intensité du faisceau après absorption

a : coefficient d'absorption

b : trajet d'absorption

c: concentration de l'espèce absorbante

Ainsi la mesure de l'absorbance pour une longueur d'onde donnée, créée par un nuage d'atome, est une mesure quantitative de la concentration de l'espèce absorbante (Vandecastel et al. 1993). La mesure d'étalons de concentrations connues permet de déterminer les coefficients a et b. De part la variabilité de ces coefficients liée aux conditions opératoires, la calibration doit être réalisée avant chaque analyse et contrôlée pendant son déroulement.

2. Appareillage

Les mesures ont été réalisées, avec un spectromètre d'absorption atomique, modèle Aanalyst 100 (Perkin Elmer) muni d'un atomiseur avec four graphite modèle HGA-800. Le spectromètre est installé dans une salle blanche de classe 1000, contiguë à la salle principale.

Le spectromètre est constitué de trois ensembles: une source de radiation, une source d'atomes et d'un système de détection et de traitement du signal (Fig. 3-1).

La source lumineuse doit être capable de fournir un signal de résolution spectrale très fine, puissant et stable dans le temps, de longueur d'onde caractéristique de l'élément étudié. Deux types de lampe ont été utilisés en fonction de la sensibilité requise:

- Lampe à cathode creuse (Hollow Cathode Lamp) pour Al.
- Lampe à décharge sans électrode (Electrodeless Discharge Lamp) pour Cd, Pb et Zn, plus puissante et plus stable, elle permet d'augmenter la sensibilité.

Le nuage d'atomes est produit dans la cellule d'atomisation électrothermique. Elle est constituée par un tube cylindrique en graphite chauffé par effet Joule et permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 2700°C. Les tubes graphite utilisés sont des tubes à plate-forme de L'vov en graphite revêtu de graphite pyrolytique offrant une faible perméabilité aux gaz.

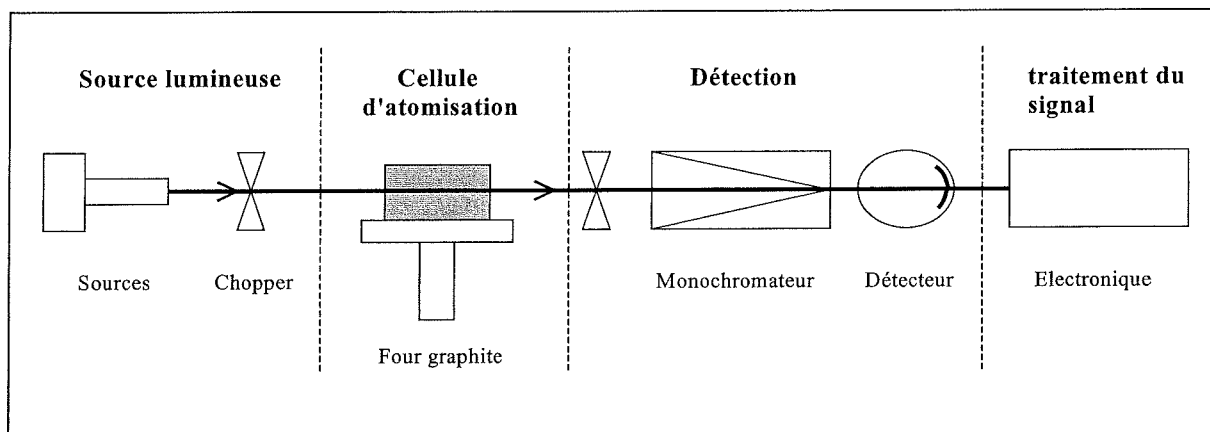


Figure 3-1 : Description schématique du spectromètre d'absorption atomique à four graphite.

Après la cellule d'atomisation, la longueur d'onde correspondant à l'élément étudié est sélectionnée par un monochromateur, puis les variations d'absorbance sont mesurées et traitées pour être finalement visualisées.

3. Traitement des échantillons

Les échantillons liquides sont introduits dans le tube graphite avec une micropipette, le volume d'échantillon est compris entre 20 et 50 μL . La pointe qui peut être une source de contamination est méticuleusement nettoyée à l'acide avant et pendant son utilisation. La même pointe est utilisée tout au long de la journée d'analyse.

Les échantillons, une fois dans le four, subissent une série d'étapes préalables avant l'atomisation (programme d'atomisation). Ce programme a pour but d'éliminer les composés tels que l'eau, les matières organiques afin d'optimiser les conditions d'atomisation en réduisant la formation d'oxydes ou d'ions thermorésistants et/ou spectroactifs. Ces différentes étapes ont été adaptées pour l'analyse des neiges et glaces d'Antarctique, c'est à dire pour une

matrice proche de la perfection pour l'absorption atomique car essentiellement constituée d'eau (à 99.99 %).

Le programme d'atomisation comporte quatre étapes :

- **déshydratation**

L'échantillon est chauffé à une température légèrement supérieure au point d'ébullition de l'eau (110°C) pendant un temps variable en fonction du volume d'échantillon (1 µL/s). Un flux d'argon (gaz inerte) permet l'évacuation de la vapeur d'eau.

- **Pyrolyse**

Cette étape vise à éliminer par combustion et dégazage les matières organiques et les composés volatils. La température du four est pour cela progressivement augmentée jusqu'à des températures variant entre 330 et 1100°C en fonction de l'élément. Le flux d'argon est maintenu.

Les faibles teneurs en matière organique ont permis de limiter au maximum le temps de pyrolyse (45 s), limitant ainsi les pertes éventuelles de métal.

- **Atomisation**

La température du four est conservée constante pendant 5 s, à des températures variant de 1900 à 2500°C sans flux d'argon. L'échantillon est atomisé et l'absorption des radiations lumineuses par le nuage d'atome est mesurée. Chaque élément possède une température d'atomisation qui lui est propre et qui varie suivant son caractère réfractaire. Les températures d'atomisation sont présentées dans le tableau 3-3.

	Al	Cd	Pb	Zn
T (°C) Atomisation	2500	1900	2300	1900

Tableau 3-3 : Températures d'atomisation utilisée pour l'analyse de Al, Cd, Pb et Zn dans les neiges et glaces d'Antarctique

- **Nettoyage du tube**

Pour éliminer les composés métalliques encore présents sur les parois du four, la température est maintenue à 2600°C pendant 5 s.

4. *Étalonnage*

L'étalonnage du spectromètre est effectué par l'analyse d'une gamme de standards de concentration connue. Les étalons sont analysés au préalable et en cours d'analyse avec la même méthode que les échantillons naturels. La gamme de concentration est préparée en fonction des limites de détection qui varient de plusieurs ordres de grandeur d'un métal à un autre et de la sensibilité du spectromètre. Les étalons sont préparés à partir de solution mère mono élémentaire (concentration: 1000 ppm) par dilutions successives avec de l'eau ultra pure. Les dilutions sont réalisées directement dans des flacons propres et contrôlés par pesées. Des concentrations de l'ordre du pg/g sont obtenues en général grâce à 3 dilutions successives. Au cours de la dilution finale, les étalons sont acidifiés à 1 % avec de l'acide ultra pur CUT.

Un exemple de courbe d'étalonnage est donnée pour chaque métal dans la Figure 3-2. On peut remarquer que la sensibilité du spectromètre est très variable d'un métal à un autre.

Ainsi la GF-AAS est beaucoup plus sensible pour l'analyse du Zn et du Cd que pour celle du Pb ou de l'Al. Dans le tableau 3-4, les limites de détection sont détaillées pour chaque métal et comparées aux ordres de grandeur des concentrations antarctiques.

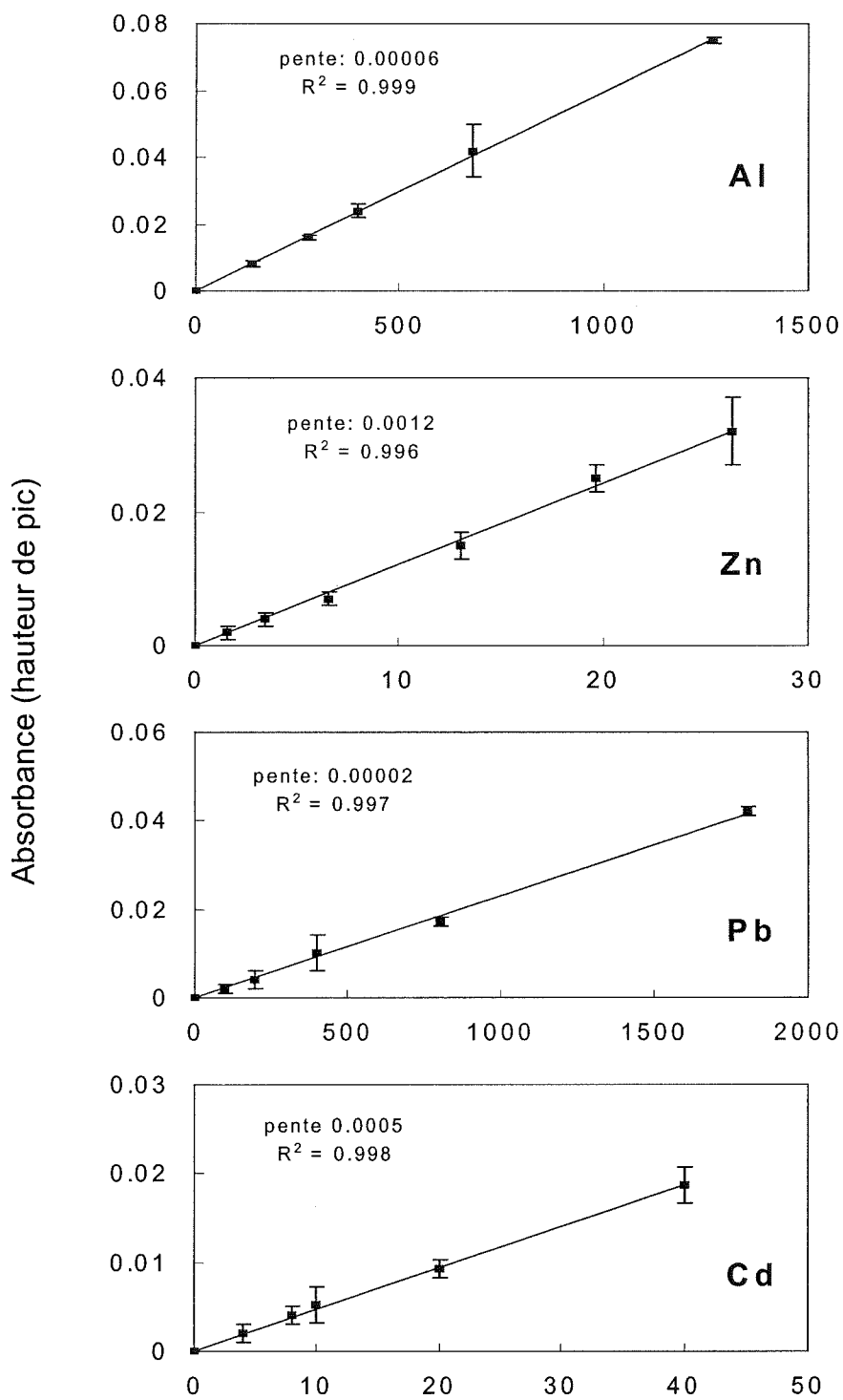


Figure 3-2 : Courbes d'étalonnage obtenues par GF-AAS pour Al, Zn, Pb, Cd

	Limite de détection (pg/g)	Ordre de grandeur dans les échantillons (pg/g)	Facteur de préconcentration requis
Al	50	100 - 8000	-
Zn	0.4	0.2 - 15	-
Pb	100	0.1 - 12	1000 - 10
Cd	2	0.01 - 0.6	200 - 10

Tableau 3-4 : Limites de détection obtenues pour Al, Cd, Pb et Zn par GF-AAS (injections de 50 µL), comparaison avec les valeurs antarctiques et facteur de préconcentration requis.

On voit clairement dans le tableau 3-4, les limitations de la spectrométrie d'absorption atomique appliquée aux échantillons antarctiques. Pour Al et Zn, la mesure directe est possible, cependant pour les concentrations les plus basses, une étape de préconcentration est nécessaire.

Pour Cd et Pb, la faible sensibilité de l'absorption atomique nous oblige à passer par une étape de préconcentration. On remarque que les facteurs de préconcentration requis pour la détection sont importants, ce qui rend cette méthode d'analyse inadaptée pour la mesure de concentrations initiales aussi faibles. Les mesures de Cd et de Pb par GF-AAS n'ont été réalisées que pour partie des échantillons.

5. Précision et répétitivité

La répétitivité de la méthode est estimée par l'analyse successive de plusieurs réplicats (deux à trois). Ainsi pour Cd, Pb et Al, l'analyse est considérée "valable" lorsque l'écart type par rapport à la moyenne de deux réplicats ne dépasse pas 10 %. Dans le cas du Zn, trois réplicats sont analysés pour chaque échantillon avec le même seuil de confiance.

La précision des mesures est estimée par l'analyse d'un matériel de référence, en l'occurrence de l'eau de rivière (SLRS-3), dans les mêmes conditions que les échantillons réels. Les valeurs, présentées dans le tableau 3-5, sont en bon accord avec les données certifiées, mise à part pour le Zn. Dans ce cas précis, le biais peut être dû à un manque de

précision de la calibration. Pour des concentrations aussi élevées, la courbe d'étalonnage perd sa linéarité et peut être responsable de cette sous-analyse.

Matériel de référence SLRS - 3		
Concentrations (ng/g)		
	Valeurs certifiées	Valeurs mesurées ^a
Al	13.4	14.1
Cd	0.013	0.012
Pb	0.068	Non détectable
Zn	1.04	0.8

^aGF- AAS

Tableau 3-5 : Analyse du matériel de référence SLRS-3 par GF-AAS.

II. La spectrométrie de masse avec ionisation thermique (TIMS)

Cette technique analytique a été utilisée pour la détermination des concentrations en Pb, Ba par la méthode de dilution isotopique et de l'abondance isotopique du Pb (204, 206, 207, 208). Les mesures ont été réalisées par K. van de Velde, en collaboration avec l'Université des Technologies de Curtin (Perth, Australie). Nous décrivons brièvement le principe de la spectrométrie de masse, l'appareillage utilisé et comment cette technique a pu être appliquée à l'analyse de la neige antarctique.

1. Principe

Le principe de la spectrométrie de masse repose sur la séparation des ions dans un vide élevé, sous l'action d'un champ magnétique. Cette séparation permet l'identification des composés ioniques en fonction de leur rapport masse/charge.

Les échantillons sont tout d'abord ionisés par chauffage à une température d'environ 1300°C. Les ions formés sont accélérés sous l'action d'une forte différence de potentiel (~kV). Le faisceau d'ions est collimaté par une série de fente avant de pénétrer dans le secteur magnétique. Sous l'action d'un champ magnétique perpendiculaire au faisceau d'ions, les trajectoires s'incurvent en arcs de cercle avec un rayon de courbure d'autant plus faible que la

masse est faible. Le faisceau se décompose alors en faisceaux élémentaires qui peuvent être séparément focalisés sur une ou plusieurs cibles. Chaque faisceau sélectionné correspondant à un isotope donné vient frapper un collecteur. La charge collectée est ensuite retranscrite en un signal enregistré. On évalue les rapports isotopiques en comparant deux signaux respectifs. On évalue la concentration par dilution isotopique, en comparant le signal obtenu pour un isotope donné avec le signal d'un autre isotope initialement ajouté en quantité connue aux échantillons (spike).

2. Appareillage

Les mesures ont été réalisées avec un spectromètre à source thermique VG 354 (Fisons Instruments) muni d'un secteur magnétique de 90°, de 27 cm de rayon de courbure. Les collecteurs sont de deux types différents Faraday et Daly. Les collecteurs Faraday sont utilisés pour la mesure des rapports isotopiques tandis que les collecteurs Daly le sont pour la détermination des concentrations en Pb et Ba. La tourelle utilisée permet l'analyse successive de 16 échantillons.

3. Préparation et analyses

Nous décrivons brièvement les différents traitements réservés aux échantillons, pour de plus amples détails se reporter à Chisholm et al. (1995) et Vallelonga et al. (sous presse).

Pour limiter la contamination des échantillons, aucun traitement chimique n'est appliqué. Les échantillons sont fondus à température ambiante en salle blanche (Chisholm et al., 1995). Ils sont ensuite transférés dans des béchers préconditionnés en Téflon PFA. On ajoute pour chaque échantillon 10 µL d'acide nitrique ultrapur CUT, 3 µL d'une solution d'acide phosphorique et de silicagel, 6 µL d'une solution d'Al et enfin 6 µL d'une solution enrichie en ^{205}Pb et en ^{137}Ba ("spike"). Les échantillons sont alors évaporés sans ébullition dans une enceinte en Téflon PTFE jusqu'à obtenir une goutte. La goutte est ensuite transférée sur un filament en Rh (dégazé au préalable) à l'aide de 3 µL supplémentaires de solution de Silicagel et d'acide phosphorique.

L'utilisation de ^{205}Pb comme "spike" permet de déterminer simultanément les rapports isotopiques (206/207; 208/207; 206/204) ainsi que les concentrations totales en Pb présents dans la neige.

Pour l'analyse de la neige antarctique, de nombreuses précautions sont prises au cours de l'ensemble de la procédure (Vallelonga et al., sous presse). Un carrousel type (16 positions) est constitué de 10 échantillons antarctiques, 3 échantillons d'eau ultrapure du CUT, deux

blancs de filament et enfin d'un standard de référence pour les isotopes du Pb (NIST SRM 981).

De récents progrès ont été faits pour réduire les blancs de procédure (Vallelonga et al., sous presse), rendant possible l'analyse des échantillons antarctiques. La précision sur les mesures de concentration en Pb et Ba est estimée à 20 %. Pour les rapports isotopiques, les déviations standards sont reportées pour chaque échantillon en Annexe 1.

III. La spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-SFMS)

Au cours de cette étude l'ICP-SFMS du Department of Environmental Sciences (Université Ca'Foscari, Venise) été utilisée pour la détermination simultanée de nombreux éléments métalliques (V, Cr, Mn, Co, Cu, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi and U). Nous détaillerons brièvement son principe avant de présenter les différents résultats sous la forme d'une publication dans le chapitre suivant (Planchon et al., 2001).

1. Principe

Le principe de l'ICP-SFMS est très semblable à celui du TIMS. On utilise toujours un secteur magnétique pour séparer les ions en fonction de leur rapport masse/charge. Les différences résident dans la méthode d'ionisation et dans le type de détection utilisée.

Les ions sont produits au sein d'un plasma d'argon à très haute température ($\sim 7500^\circ\text{C}$). Ce plasma est créé dans une torche dans lequel le flux d'argon est soumis à de hautes fréquences. Ce faisceau d'ions est accéléré et focalisé sous l'action de plusieurs quadripôles dans la partie "analyseur" sous un vide $8 \cdot 10^{-5}$ mbar. Le faisceau est extrait vers le secteur magnétique grâce à une augmentation du vide ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar) et les ions sont séparés. L'analyseur électrostatique permet finalement de détecter les ions en fonction de leur masse.

Une fente placée avant le collecteur dont l'ouverture peut être contrôlée permet de choisir la résolution de l'appareil ($R=M/\Delta M$). Le choix de la résolution est effectué en fonction de la présence d'interférences ioniques isobares. Plus la résolution est grande, plus l'ouverture de la fente est réduite, réduisant d'autant le flux d'ions collectés pour une même masse, la conséquence est une diminution de la sensibilité à mesure que l'on gagne en résolution.

Chapitre 4

Détermination ultrasensible des métaux lourds dans la neige ultra propre de l'Antarctique, au niveau du sub-picogramme par gramme, par Spectrométrie de Masse à Secteur Magnétique Couplée à un Plasma Induit

Frédéric A.M. PLANCHON, Claude F. BOUTRON, Carlo BARBANTE, Eric W. WOLFF, Giulio COZZI, Vania GASPARI, Christophe P. FERRARI and Paolo CESCION.

(2001) *Analytica Chimica Acta*, **450**, 193-205

Résumé

Etudier les changements de concentration en métaux lourds dans la neige Antarctique du dernier Siècle est d'un grand intérêt, pour déterminer dans quelle mesure ces métaux ont contaminé les régions les plus isolées de notre planète, mais aussi pour mieux comprendre le transport longue distance de ces métaux, des différentes sources naturelles et anthropiques vers le continent Antarctique. De telles études sont malheureusement difficiles car les concentrations à mesurer sont extrêmement basses, de l'ordre du sub-picogramme par gramme. Elles requièrent un contrôle strict de la contamination depuis l'échantillonnage sur le terrain jusqu'à l'analyse en laboratoire, et aussi l'utilisation de techniques analytiques ultra sensibles.

Nous présentons dans ce travail les progrès apportés aux protocoles analytiques pour obtenir des données fiables sur l'abondance en métaux lourds dans la neige Antarctique. Les très grandes précautions prises sur le terrain ont permis d'obtenir, à partir d'un puits de 8.3 m de profondeur foré manuellement dans un site isolé d'Antarctique, une série ultra propre de bloc de neige de grande taille. Ces blocs ont été découpés en chambre froide, dans une enceinte à flux laminaire, suivant des procédures ultra propres, pour obtenir des séries temporelles très détaillées en métaux lourds. V, Cr, Mn, Cu, Ag, Ba, Pb, Bi and U ont été analysés directement, sans étape de préconcentration, par la technique très sensible de Spectrométrie de Masse à Secteur Magnétique Couplée à un Plasma Induit (ICP-SFMS) dans des conditions de salle blanche. L'étalonnage de l'instrument a été réalisé avec des standards à très basses concentrations et des précautions extrêmes ont été prises pour s'assurer de la propreté de l'instrument et de son système d'introduction. Les résultats montrent qu'il est possible de déterminer, de manière précise, une vaste gamme de métaux lourds dans la neige Antarctique, au niveau du sub-picogramme par gramme. Finalement des exemples des résultats obtenus au site de Coats Land sont présentés. Pour U, les concentrations observés s'échelonnent de 0.003 à 0.21 pg/g. Ces valeurs sont les premières jamais obtenues pour ce métal dans la neige Antarctique

Ultrasensitive determination of heavy metals at the sub picogram per gram level in ultraclean Antarctic snow samples by Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry

Frédéric A. M. PLANCHON^a, Claude F. BOUTRON^{a, b}, Carlo BARBANTE^{c, d *}, Eric W. WOLFF^e, Giulio COZZI^c, Vania GASPARI^c, Christophe P. FERRARI^{a, f} and Paolo CESCO^{c, d}

^a *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du C.N.R.S., 54, rue Molière, Boîte Postale 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

^b *Observatoire des Sciences de l'Univers et Unité de Formation et de Recherche de Physique, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), Boîte Postale 68, 38041 Grenoble, France*

^c *Department of Environmental Sciences, University of Venice, Ca'Foscari, 30123 Venice, Italy*

^d *Centre for Studies on Environmental Chemistry and Technology-CNR, University of Venice, Ca'Foscari, 30123 Venice, Italy*

^e *British Antarctic Survey, High Cross, Madingley Road, Cambridge CB3 0ET, United Kingdom*

^f *Institut des Sciences et Techniques de Grenoble, Université Joseph Fourier de Grenoble, 28, avenue Benoît Frachon, Boîte postale 53, 38041 Grenoble, France*

**Corresponding author. Phone: +39-041-2578542; Fax: 39-041-2578549;*

Email: barbante@unive.it

Analytica Chimica Acta, 450, 193-205

Abstract

Assessing changes in heavy metals concentrations in Antarctic snow dated from the last century is of high interest to determine to which extent the most remote regions of our planet are contaminated for these metals, and to have a better understanding into their long-range transport from the different natural and anthropogenic source areas to the Antarctic continent. Such investigations are unfortunately very difficult because the concentrations to be measured are exceedingly low, down to the sub-picogram per gram level. They require a strict control of contamination problems from field sampling to laboratory analysis, and the use of ultrasensitive analytical techniques.

We present here important advances in the analytical protocols for obtaining reliable data on the occurrence of heavy metals in Antarctic snow. Utmost precautions were taken to obtain a series of large size ultraclean snow blocks from the wall of a 8.3 m clean hand-dug pit at a remote site in Coats Land, Antarctica. These blocks were then subsampled inside a laminar flow clean bench in a cold room, using ultraclean protocols, to provide high-resolution heavy metal times series. V, Cr, Mn, Cu, Ag, Ba, Pb, Bi and U were then determined directly, without any preconcentration step, by the ultrasensitive Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry (ICP-SFMS) technique in clean room conditions. Calibration of the instrument was performed using ultralow concentrations standards, and extreme precautions were taken to ensure the cleanliness of the instrument and its introduction system. The results show that it is possible to accurately measure a variety of heavy metals in Antarctic snow, down to the sub-picogram per gram level, using this approach. Examples of the data obtained for the Coats Land site are finally presented. For U, the observed concentrations range from 0.003 to 0.21 pg/g; they are the first data ever obtained for this metal for Antarctic snow and ice.

Keywords: Heavy metals; Antarctica; Snow; Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry; Ultratrace analysis

1 - Introduction

The successive dated snow and ice layers deposited in permanent cold snow and ice fields in polar and mid-latitude areas have proven to be very valuable archives of the history of the pollution of the atmosphere for heavy metals (see e.g. refs. [1-6]). Such investigations are however very difficult, especially because of the extremely low concentrations of heavy metals in these archives. This is especially the case for Antarctica: concentrations of heavy metals in Antarctic snow and ice are indeed particularly low, down to the sub-picogram per gram level (one picogram = 10^{-12} g), because of the extreme remoteness of the Antarctic continent. Just to give an example, concentrations of uranium in Antarctic snow dated from the 1970's range from ~ 0.004 to 0.2 pg/g. The reliable determination of such minute concentrations is a real analytical challenge.

First, utmost care must be given to a strict control of contamination at each step of the analytical procedure from field sampling to final analysis: it requires original sampling procedures, special clean laboratories, sophisticated procedures for cleaning labware, and comprehensive blank determinations [7, 8].

Second, ultrasensitive analytical techniques are necessary. This has long been a severe limiting factor: most available analytical techniques are not sensitive enough to allow for the direct determination of heavy metals in Antarctic snow and ice. The only exception so far is Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry (LEAFS, see e.g. ref. [9]), but this technique has no multi-element capability. For the other techniques, a very delicate preconcentration procedure is then often required [10, 11]. A drawback of these time-consuming and delicate preconcentration procedures is the need for rather large sample volumes, which prevents detailed studies of variations in concentrations over short depth (i.e., time) scales.

We present here the results of recent advances in the determination of V, Cr, Mn, Cu, Ag, Ba, Pb, Bi and U at ultralow concentration levels in Antarctic snow dated from the last century. It combines the use of the multi-elemental ultrasensitive Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry (ICP-SFMS) technique close to its limits, ultraclean field sampling procedures which allowed for large size samples to be obtained, and sophisticated laboratory procedures for detailed subsampling of the original samples.

2 - Experimental

Since contamination problems have ruined many previous studies of heavy metals in Antarctic snow and ice, we have therefore explained in details, in the following sections, many factors which might affect the integrity of the samples and the accuracy of the analysis: it is hoped that these details, not normally given, will help other investigators working on environmental samples from remote areas.

2 - 1 Sampling site

In the present work, our goal was to obtain a continuous series of large size snow samples to reconstruct changes in the occurrence of heavy metals in the remote Antarctic environment during the present century. Several parameters had to be carefully taken into account for the choice of the exact sampling site. Especially: a) it was of paramount importance to have a site which was never occupied in the past and was far enough from any scientific station or track of previous scientific traverses; b) it was desirable that the annual snow accumulation rate at the site was small enough to allow for old enough snow to be obtained easily, but large enough to allow for intra-annual variation to be studied; c) this site should be accessible from a permanent station using small ski-equipped aircraft.

The sampling location was chosen at 77°34'S, 25°22'W in Coats Land, Antarctica, see Fig. 1. The site was at 1420 m altitude, 200 km from the nearest manned station (Halley Bay), 30 km from the line of previous traverses and more than 150 km from the sea or any exposed rock outcrops (Theron mountains) [2]. The mean annual temperature is -27.5°C. The mean snow accumulation rate is 5.6 cm H₂O per year, which corresponds to a depth interval of ~15 cm per year at the surface.

Sampling was conducted by two operators who were deployed to the field by a light aircraft at the beginning of the field season, and were uplifted back to Halley station two weeks later. During sampling operations, they were just allowed to have a small campsite with two tents. There were very strict regulations to prevent any local contamination. Especially there were no skidoos and generators on site.

2 - 2 Clean sampling pit

The 8.3 m deep sample pit was sited 200 m east of everything else at the campsite. Equipment was taken to the pit only when needed. The pit itself had to be entered only with clean room clothing (re-usable coverall, disposable hood and boots, polyethylene gloves over

nylon or polypropylene inners). Extreme precautions were taken to get rid of possible contamination sources: just to give two examples, the operators did not wear their glasses in the pit area, because they have copper in the frames, and they used an all-plastic notebook. All digging in the pit was done using acid cleaned stainless steel spades. It was possible to dig the pit fairly easily into blocks, which were pulled away using a pulk sledge hauled along a ramp. The digging of the pit and ramp involved moving ~30 tonnes of snow. Although some plastic-sleeved wood beams and an acid wiped tarpaulin were available, it was not found necessary to cover the pit.

2 - 3 Clean collection of a series of large size snow blocks from the wall of the pit

For the sampling itself, only one operator handled the sampling tools or the snow blocks. In addition to full clean room clothing, he wore an acid cleaned polyethylene apron, an eye-slit hood instead of the disposable one and acid cleaned extra-length low density polyethylene (LDPE) gloves. He used acid cleaned saws, chisels, mallets, scrapers, pegs, rods and a 50 cm rule.

Sampling was carried out after every metre of digging to make it easy to reach the relevant part of the pit wall. The blocks (~40×30×33 cm) were extracted from one wall of the pit only. During the digging of the pit, wedge shapes were cut out with a spade, leaving "pedestals" protruding from the face, from where the blocks were to be obtained. The positions where samples were to be cut were marked with acid-cleaned LDPE pegs. The operators then cut out the block, primarily using the acid-cleaned stainless steel saw. The horizontal cut was made first, then the two cuts at the sides, then one behind the samples (from above). Some snow was also cut from the front to remove any possible contamination from digging. The top front left corner was cut off all blocks for orientation. Finally, the back, which was normally sloping backwards after the initial cut, was cut straight. Sizes were roughly checked using the acid cleaned 50 cm LDPE ruler. Each block was lightly scraped on all the sides with an acid-cleaned PTFE scraper to remove any loose metal from saws or other contamination.

Each block was then manoeuvred (by clean glove) to overhang the end of the pedestal below. The second operator entered the pit with an unrolled acid-cleaned (inside and outside) LDPE bag. He worked this over the block, touching only the outside of the bag, while the first operator held the block in place. When the bag was as far on as possible, the second operator

held the bag and lifted the block, while the first operator pulled the open end over and folded it closed. Then they furled the bag opening tightly, and closed it with an acid-cleaned bag tie.

Finally, they unrolled an "outer" bag (cleaned inside only). By various techniques, this was manoeuvred over the inner bag, generally so that the opening was 90° away from the inner bag opening. This outer bag was closed with a cleaned nylon tie, using a cable tie gun. When three blocks were ready, they were taken and placed in a thermally insulated box. These boxes were taken to a storage pit so that they were not exposed to the sun, and kept there until they were uplifted to the station and directly taken to the cold rooms on board the ship. Special attention was given to the blocks' temperature history all the way from pit sampling to laboratory subsampling. A temperature below -10°C was maintained at all times, and -20°C was the normal storage temperature during the shipping and the time between sample collection and analysis.

Altogether 72 blocks were collected in three parallel sequences. In our work, we used one of these sequences (24 blocks). The dating of the blocks [2, 12] indicates that this sequence covers a continuous time period of ~70 years from the late 1910's to the 1980's.

2 - 4 Clean laboratories

Both the preparation of the sampling equipment and the analyses took place inside specially designed clean laboratories at the Laboratory of Glaciology and Geophysics of the Environment (LGGE) in Grenoble [7, 13], the Department of Environmental Sciences (DES) in Venice [14], and the British Antarctic Survey (BAS) in Cambridge [11].

A critical part of the work took place at LGGE, which has been mainly working on heavy metals in Greenland and Alpine snow and ice during the recent years. Since the concentrations to be measured are lower in Antarctica than in Greenland or the Alps, various improvements were made in the LGGE clean laboratories. Especially, they have been totally rebuilt to reach new standards of cleanliness: the new laboratories extensively make use of LDPE, they are fitted with improved HEPA filters with plastic separators, and all fans are made out of LDPE. Critical improvements were also made for the production of ultrapure water and nitric acid. As an illustration, Pb concentration in the improved LGGE ultrapure water - ~ 0.05 pg/g - (determined by Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) [8]), is about five times lower than before. Ultrapure double distilled HNO₃ was obtained from the Department of Applied Physics of Curtin University of Technology (CUT) in Perth, Australia (Prof. K. Rosman). Pb concentration in this acid - 0.13 pg/g - (also determined by TIMS) is one order of magnitude smaller than Pb concentration in the double distilled HNO₃ from US

National Institute of Standards and Technology (NIST) [15] we used previously. Various other improvements were also made to better deal with the ultralow concentrations anticipated for Antarctic snow.

Of special importance are the cleaning procedures used both for the field sampling equipment and for labware. The cleaning procedure used at BAS for the preparation of the various items mentioned in sections 2 - 2 and 2 - 3 are explained in detail in [11]. For LGGE, the procedures have been described in ref. [7]; these procedures have however been improved with additional steps.

2 - 5 Laboratory subsampling of the snow blocks with centimetre resolution

The depth interval covered by each individual snow block (~33 cm) was too large to allow for short term (intra-annual) variations in heavy metals concentrations to be investigated. Each snow block was therefore subsampled in the laboratory to obtain successive, consecutive, subsamples covering typically ~3 cm depth intervals. Ultraclean procedures were used to insure that no contamination was brought to the samples.

Subsampling took place in a specially designed laminar flow clean bench inside a -15°C cold room. The inside of the clean bench was entirely made of LDPE. Special HEPA filters with plastic separators [7] were used. The operator wore full clean room clothing and shoulder length LDPE gloves.

Each snow block was first taken out of the double acid cleaned LDPE bags in which they were put in the field. It was put onto a horizontal acid cleaned [7] LDPE surface, inside the clean bench. As an added precaution, about 5 cm were first trimmed out of each face in order to remove any slight contamination which might be inadvertently present on the outside of the block despite the extreme precautions which were taken during field sampling and transportation. The trimming was done using special stainless steel chisels which were initially designed for the chiselling of deep Antarctic ice cores [16]. Various subsamples were then taken at various depth intervals (typically 3 cm), as required (see the schematic diagram in Fig.2). The procedure was as follows: parallel groove cuts were made by pushing an acid cleaned chisel horizontally into the front face of the block. Additional cuts were then made vertically from the upper face to allow the parallelepipedic shaped subsamples to be separated from the rest of the block. The subsamples were then carefully lifted out with custom designed acid cleaned [7] LDPE tongs and directly dumped into wide mouth acid cleaned [7]

1 L LDPE bottles. For a given depth interval, the procedure was repeated several times, starting from the different faces of the block, to obtain large enough sample volumes.

The subsamples so obtained were melted at room temperature in the LGGE clean laboratory inside the original 1 L LDPE bottles. Aliquots were then taken in ultraclean 15 ml LDPE bottles, acidified with CUT ultrapure HNO₃ to make a 1 % solution, frozen again and kept frozen until analysis by ICP-SFMS. Additional aliquots were also taken for ancillary measurements by TIMS.

2 - 6 Analytical instrumentation and measurement parameters

A Finnigan MAT Element (Finnigan MAT, Bremen, Germany) Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometer (ICP-SFMS) was used for the analytical determinations. The instrument has the capability to use three different resolution settings, $m/\Delta m$ (10 % valley definition): 300 (low-resolution mode, LRM); 3000 (medium-resolution mode, MRM) and 7500 (high-resolution mode, HRM) [17]. These parameters are fixed by the manufacturer, although it is possible to optimise them by working with the settling parameters of the focusing lens. Considering the elements analysed, only LRM and MRM were used throughout this work. Resolution achieved in MRM showed that under the tuning conditions used, the real resolution achieved was of about 4000 ($m/\Delta m$).

A Peek® capillary tube connected to a Tygon® peristaltic pump tube was used to transfer the sample from the 15 ml LDPE bottles into a microconcentric nebuliser (MCN-100, Cetac Technologies, Omaha, NB, USA). The introduction of the sample was made thanks to a peristaltic pump (Spetec, Erding, Germany), able to introduce the sample with an uptake rate of 60-80 $\mu\text{l}/\text{min}$. The nebuliser was coupled to a pre-cleaned Polyfluoroacetate (PFA) double-pass spray chamber maintained at room temperature. An ultrapure HNO₃ solution (1 %) was allowed to flow for at least 20 hours before measurements could be carried out. This pre-cleaning step was of paramount importance in order to reduce to a negligible level the contamination from the sample introduction system. The contamination of the introduction system was monitored by following continuously the signal of ²⁰⁸Pb. The cleanliness of the instrument was considered satisfactorily when the signal of ²⁰⁸Pb was stabilised at a level below 400 counts/s.

The instrument conditions and measurement parameters used throughout this work are reported in Table 1. A 1.0 ng/g solution of indium, acidified with ultrapure HNO₃ (0.5 %) was used daily to optimise the tuning parameters with the aim of obtaining the maximum signal

response and short/long term signal stability [18, 19]. Sensitivities ranged between 1,000,000 and 1,200,000 and between 35,000 and 40,000 counts/s *per* ng/g of indium in LRM and MRM, respectively, depending on the tuning conditions obtained daily. A preliminary test on the use of a microconcentric nebuliser coupled with a membrane desolvation unit has shown an increase in the sensitivity of about three times (both in LRM and MRM) and a considerable reduction of polyatomic interferences. Nevertheless, this system could not be used in this case because of severe unsolved contamination problems.

Mass calibration, using 1.0 ng/g of multi-element (Li, B, Na, Sc, Fe, Co, Ga, Y, In, Rh, Ba, Lu, Tl, U) standard solution, was carried out weekly in LRM, and whenever the drift in the masses was greater than 0.0025 a.m.u. in MRM. Thanks to the “mass offset” and “lock mass” features of the Element software version 2.1, the calibration was necessary just before the beginning of the measurement session, remaining stable for more than 16 hours.

3 - Results and discussion

3 - 1 Selection of the isotopes

As a rule, in the case of multi-isotopic elements, the strategy for the selection of the isotope was to choose the most abundant and at the same time the least interfered one. Whenever possible, it is desirable to perform the analyses in LRM because of the higher ion transmission attainable in this way. However, many elements suffer from the overlap from molecular, doubly charged or isobaric ions (Table 2); this, together with the low concentrations found in snow samples, often makes it impossible to use quadrupole-based ICP-MS for the determination of trace elements in snow. In these cases, the good sensitivity coupled with the high resolving power of ICP-SFMS are essential to separate the analytes peak from the interferences. The use of resolution setting at 4000 ($m/\Delta m$) allows the analyte peak to be separated from the interfering species, but presents the drawback of a loss in sensitivity by about 30 times. In the present case, only ^{138}Ba , ^{208}Pb , ^{238}U and ^{209}Bi were analysed in LRM.

The transition metals which were considered in this study (^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{63}Cu , ^{65}Cu and ^{109}Ag) can be affected by several polyatomic interferences on the major isotopes and hence required the high resolving power of the sector field mass spectrometer. The most important spectroscopic interferences are resolved at the resolution achieved in MRM ($m/\Delta m \approx 4000$) (see Table 2) and hence no further mathematical correction was necessary.

As an example vanadium was analysed on mass 51 (abundance 99.75%); at this mass $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$, $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}$, $^{34}\text{S}^{16}\text{OH}$, $^{40}\text{Ar}^{11}\text{B}$ are physically resolved thanks to the high resolution achieved in MRM. Also, the possible formation of non-resolved interferences deriving from doubly charged ions such as $^{102}\text{Pd}^{2+}$ and $^{102}\text{Ru}^{2+}$ does not seem to be critical, because of the very low concentrations of these elements in the samples and the very low formation of doubly charged ions ($\text{MO}^+/\text{M}^+ = 0.0009\text{-}0.0026$) [19]. Although not measured, the concentration of Ru and Pd in Antarctic snow is expected to be very low because these elements, which derive mainly from crustal sources, are amongst the less concentrated in the continental crust [20]. Considering the crustal component as the major source of Pd and Ru in the analysed matrix, a rough calculation of the expected concentrations in Antarctic snow can be made by combining Al concentrations measured in the samples and the metal/Al mass ratio in the bulk crustal material (1.3×10^{-9} and 5.2×10^{-9} for Ru and Pd, respectively [20]). The concentrations so obtained are extremely low. Furthermore, oxides formation for these metals are very low. It appears therefore that these interferences can be totally neglected.

In the case of the determination of Cr, Mn and Cu, most of the interferences can be also resolved in the MRM, except for some doubly charged ions (see Table 2). Calculations similar to those made above for ^{51}V show that in these cases also it is possible to ignore the contribution of M^{2+} ions. For Mn, the concentration of Cd was also evaluated, definitely proving its negligible contribution in the quantification of the analytes.

3 - 2 Calibration of the ICP-SFMS instrument, blanks, detection limits and accuracy

Considering the rather simple chemical matrix represented by Antarctic snow and the possibility of a contamination of the sample coming from the method of the standard additions, the external calibration curve method was used for the quantification of the analytes. We used ultralow concentration multielement standard solution, which contained simultaneously V, Cr, Mn, Cu, Ag, Ba, Pb, Bi and U. They were prepared from a 100 $\mu\text{g/g}$, multielement stock solution (Merck), by dilution using the LGGE ultrapure water. Ultraclean LDPE bottles were used for the successive dilutions. Concentrations in the standard solutions ranged from 0.33 to 25.6 pg/g . Examples of the calibration curves so obtained are given in Fig. 3. No internal standards were used in order to avoid possible contamination of the samples, but the peak of $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ and of a 1 ng/g In solution were carefully monitored to look at any possible remarkable changes in the ion intensity during the measurement sequence.

Procedural blanks were carefully evaluated by using ultrapure LGGE water. The results show that these blanks are compatible with the concentrations to be measured in our Antarctic snow samples.

Detection limits were calculated as three times the standard deviations of the blank [21]. Examples of the detection limits so obtained are (in pg/g): 0.003 for U; 0.05 for Ag and Bi; 0.1 for Pb and V; 0.2 for Cr, Mn and Ba; and 0.8 for Cu.

The precision of the measurements was extrapolated from the results obtained for typical samples only, because of the very low volume available for most of the samples. Typical precision in terms of relative standard deviations expressed in percentages is: 10 for Ba; 15 for V, Pb and Mn; 20 for U, Cr and Cu; 40 for Bi and Ag.

Certified reference river water (SLRS 3, Riverine Reference Material for Trace Metals, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada) was used for the evaluation of the accuracy. The results obtained, together with certified values, are reported in Table 3. Our data agree very well with certified values for available metals.

3 - 3 Checking the cleanliness of the snow samples

When considering the extreme precautions which were taken in the field to reduce contamination problems, it was hoped that no contamination was brought to the outside of the snow blocks. This was checked by comparing the concentrations measured in the most outside part of the blocks (first ~2 cm from the outside) with those obtained for the central parts. As an example, Table 4 gives the results for one typical block (depth: 236 - 272 cm). Disappointingly, it is found that a slight contamination was however present on the outside of this block (and in the other blocks), although it is much less than the best results that can be achieved with snow core samples [4]. It illustrates the near impossibility of collecting ultrapure environmental samples without any contamination, even when extreme precautions are taken. It is an interesting statement, which should be carefully considered by various scientists working in remote areas. Clearly, this is against the notion of "routine measurements" for environmental samples from remote areas.

However, the concentration profiles obtained across the blocks for well-identified homogenous snow layers for given depth intervals, conclusively show that this small outside contamination did not penetrate beyond a few centimetres, despite the rather low density of the snow. The data obtained for the interior of the snow blocks will then represent the genuine concentrations in Antarctic snow.

We also compared concentrations in numerous different pairs of parallel subsamples taken side by side at the same depth in the different blocks through the sequence to have an idea about the spatial variability of concentrations at the site a few centimetres apart. As an example, Table 5 shows the results obtained for the depth interval from 42 to 62 cm from the surface. It can be seen that there is in most cases a quite good agreement between samples taken side by side.

3 - 4 Observed concentrations in Antarctic snow

Table 6 shows the summary statistics for the concentrations measured in the snow blocks. For many metals listed here, our data are the first ever obtained for Antarctic snow. This is especially the case for V, Cr, Co and U. Mean concentrations range from 0.04 pg/g for U up to 7.0 pg/g for Mn. There are however very large variations from one sample to another for the different metals. Just to give an example, the lowest concentration observed for U - 0.004 pg/g - is two orders of magnitude lower than the highest concentration - 0.2 pg/g - observed for this metal. It highlights the interest of getting well-resolved time series of heavy metals in Antarctica, which can be done only when using large enough samples.

Table 7 compares heavy metals concentrations obtained in this work for snow deposited during the 1980's with heavy metals concentrations obtained for central Greenland and a high altitude site in the Alps for the same time period. It can be seen that the lowest concentrations are observed for the pristine remote Antarctic continent. It confirms that Antarctic snow is the purest natural water on Earth.

3 - 5 Comparison with TIMS measurements

Fig. 4 compares the data obtained in our work for Ba and Pb by ICP-SFMS with those obtained for these two metals for the same subsamples by Isotope Dilution using Thermal Ionization Mass Spectrometry [8, 29]. It can be seen that there is a fairly good agreement between the two analytical techniques when considering the extremely low concentrations dealt with.

3 - 6 Examples of the observed changes in concentrations as a function of the depth and the age of the snow

Fig. 5 gives an example of the observed changes in concentrations over a small depth interval. The interval considered here is 25 cm (from 205 to 230 cm). It represents roughly

two years of snow accumulation (early 1970's). The detailed subsampling strategy used in this work makes it possible to get seven consecutive samples for that depth interval. It can be seen in Fig. 5 that there are pronounced variations in concentrations from one sample to another within centimetre depth scales. Such a study would not have been possible using core material. The investigation of such short term variations is of high interest to better understand the changing patterns of inputs of heavy metals to the Antarctic continent. These inputs are especially associated with the long-range transport of crustal dust from the arid areas of South America, South Africa and Australia. Additional contributions can for instance originate from fallouts of large volcanic eruptions (Antarctic plate volcanoes and/or volcanoes of the other continents).

Another example is given in Fig. 6 which shows changes in U, Ba, Cr and V concentrations in Coats Land snow over a ~3 m depth interval (snow dated from the early 1970's to the mid 1980's). It confirms the large variability in the concentrations, which could not be seen without such a detailed study using subsamples representing short time periods. This high depth (i.e., time) resolution will be central to a better understanding of changes in the relative contributions from the different natural and anthropogenic sources to heavy metals fallouts to the remote Antarctic ice sheet.

4 - Conclusion

Our work shows that by combining ultraclean field sampling procedure and sample preparation protocols with the ultrasensitive ICP-SFMS technique, it is possible to accurately determine various heavy metals at extremely low concentrations levels without any preconcentration step. It will now be necessary to expand this work toward the measurement of other interesting heavy metal such as for instance As, Ni, Mo, Sb, Se, Pt, Pd, Rh, and Au.

Acknowledgements

This work was supported in France by the Institut Universitaire de France, the Ministère de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire, the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, the Institut National des Sciences de l'Univers and the University Joseph Fourier of Grenoble. In Italy, it was supported by ENEA as part of the Antarctic National Research Program (under projects on Environmental Contamination

and Glaciology). In the UK, it was supported by the British Antarctic Survey and the Natural Environmental Research Council. We are also grateful for the Galileo Exchange Program between France and Italy. We thank Ash Morton who assisted with the sampling in Antarctica, Kevin Rosman for the TIMS measurements and for providing the ultrapure double distilled HNO_3 , and Aurélien Dommergue for laboratory assistance.

References

- [1] M. Murozumi, T. J. Chow and C. C. Patterson, *Geochim. Cosmochim. Acta* 33 (1969) 1247.
- [2] E. W. Wolff and E. D. Suttie, *Geophys. Res. Lett.* 21 (1994) 781.
- [3] K. J. R. Rosman, W. Chisholm, C. F. Boutron, J. P. Candelone and S. Hong, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 3265.
- [4] J. P. Candelone, S. Hong, C. Pellone and C. F. Boutron, *J. Geophys. Res.* 100 (1995) 16605.
- [5] K. Van De Velde, C. P. Ferrari, C. Barbante, T. Bellomi and C. F. Boutron, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3495.
- [6] C. Barbante, A. Veysseyre, C. P. Ferrari, K. Van De Velde, C. Morel, G. Capodaglio, P. Cescon, G. Scarponi and C. F. Boutron, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 835.
- [7] C. F. Boutron, *Fresenius Z. Analyt. Chem.* 337 (1990) 482.
- [8] W. Chisholm, K. J. R. Rosman, C. F. Boutron, J. P. Candelone and S. Hong, *Analyt. Chim. Acta* 311 (1995) 141.
- [9] M. A. Bolshov, S. N. Rudniev, A. A. Rudnieva, C. F. Boutron and S. Hong, *Spectrochim. Acta* 52B (1997) 1535.
- [10] U. Görlach and C. F. Boutron, *Analyt. Chim. Acta* 236 (1990) 391.
- [11] E. D. Suttie and E. W. Wolff, *Analyt. Chim. Acta* 258 (1992) 229.
- [12] E. W. Wolff, E. D. Suttie and D. A. Peel, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 1535.
- [13] C. P. Ferrari, A. L. Moreau and C. F. Boutron, *Fresenius Z. Analyt. Chem.* 366 (2000) 433.
- [14] C. Barbante, C. Turetta, G. Capodaglio and G. Scarponi, *Intern. J. Environ. Chem.* 68 (1997) 457.

- [15] P. J. Paulsen, E. S. Beary D. S. Bushee and J. R. Moody, *Anal. Chem.* 60 (1988) 971.
- [16] C. F. Boutron and C. C. Patterson, *Nature* 323 (1986) 222.
- [17] L. Moens and N. Jakubowski, *Anal. Chem.* 70 (1998) 251A.
- [18] C. Barbante, T. Bellomi, G. Mezzadri, P. Cescon, G. Scarponi, C. Morel, S. Jay, K. Van De Velde, C. Ferrari and C. F. Boutron, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 925.
- [19] C. Barbante, G. Cozzi, G. Capodaglio, K. Van De Velde, C. Ferrari, A. Veysseyre, C. F. Boutron, G. Scarponi and P. Cescon, *Anal. Chem.* 71 (1999) 4125.
- [20] K. H. Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (1995) 1217.
- [21] G.L. Long and J.D. Winefordner, *Anal. Chem.* 55 (1983) 712.
- [22] C. F. Boutron, U. Görlach, J. P. Candelone, M. A. Bolshov and R. J. Delmas, *Nature* 353 (1991) 153.
- [23] A. Veysseyre, K. Van De Velde, C. P. Ferrari and C. F. Boutron, *The Sci. Tot. Environ.* 221 (1998) 149.
- [24] W. Chisholm, K. J. R. Rosman, J. P. Candelone, C. F. Boutron and M. A. Bolshov, *Anal. Chim. Acta* 347 (1997) 351.
- [25] K. Van De Velde, C. F. Boutron, C. P. Ferrari, R. J. Delmas, C. Barbante and T. Bellomi, *Geophys. Res. Lett.* 27 (2000) 249.
- [26] K. Van De Velde, C. Barbante, G. Cozzi, I. Moret, T. Bellomi, C. Ferrari and C. F. Boutron, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 3117.
- [27] K. J. R. Rosman, C. Ly, K. Van De Velde and C. F. Boutron, *Earth Planet. Sci. Lett.* 176 (2000) 413.
- [28] C. Barbante, K. Van De Velde, G. Cozzi, G. Capodaglio, P. Cescon, F. Planchon, S. Hong, C. Ferrari and C. Boutron, *Environ. Sci. Technol.* (2001) in press.
- [29] P. Vallelonga, K. Van De Velde, J. P. Candelone, C. Ly, K. J. R. Rosman, C. F. Boutron, V. I. Morgan and D. Mackey, submitted to *Anal. Chim. Acta* (2001).

Forward Power	1300 W	
Gas flow rates		
- Plasma	14.0 min ⁻¹	
- Intermediate	0.9-1.0 min ⁻¹	
- Nebulizer	Optimised to obtain maximum signal intensity	
Sample uptake rate	60 - 80 ml min ⁻¹	
Washing time	3 min	
Take up time	30 sec	
Internal standards	⁴⁰ Ar/ ⁴⁰ Ar signal was continuously monitored	
Ion sampling depth	Optimised to obtain maximum signal intensity	
Ion lens settings	Optimised to obtain maximum signal intensity	
Acquisition mode	E-scan; electric scanning over small mass range	
Resolution achieved	Low (m/Dm :300): Medium(m/Dm :3900)	
Doubly charged ion formation	Ba ²⁺ /Ba ⁺ =0.03	
Selected isotopes	LRM: ¹³⁸ Ba, ²⁰⁸ Pb, ²³⁸ U, ²⁰⁹ Bi MRM: ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu, ¹⁰⁹ Ag	
Settling time	300 ms	
Dwell time per acquisition point	10 ms	
Total acquisition time	0.5 s per mass segment and scan	
No. of acquisition point per mass segment (sample per peak)	50	
Run and Passes	LRM: 6 – 6	MRM: 8 - 8
Acquisition window (%)	80-100	
Search window (%)	LRM: 100	MRM: 50
Integration window (%)	LRM: 40	MRM: 40

Table 1. Instrumental conditions and measurement parameters for the Finnigan MAT Element instrument

Analyte		Potential interference		Required resolution
Isotope	Abundance (%)	Species	Abundance ^a (%)	m/Dm
⁵¹V	99.75	<i>¹⁰²Pd²⁺</i>	0.8	5763
		<i>¹⁰²Ru²⁺</i>	31.34	6205
		<i>³⁵Cl¹⁶O</i>	75.59	2573
		<i>³⁷Cl¹⁴N</i>	24.14	2037
		<i>³⁴S¹⁶OH</i>	4.2	1913
		<i>⁴⁰Ar¹¹B</i>	79.78	1838
⁵²Cr	83.79	<i>¹⁰⁴Pd²⁺</i>	9.3	4516
		<i>¹⁰⁴Ru²⁺</i>	18.27	4258
		<i>⁴⁰Ar¹²C</i>	98.5	2376
		<i>³⁵Cl¹⁶OH</i>	75.58	1672
⁵⁵Mn	100	<i>¹¹⁰Cd²⁺</i>	12.49	4083
		<i>¹¹⁰Pd²⁺</i>	13.5	3780
		<i>³⁹K¹⁶O</i>	93.04	2671
		<i>⁴⁰Ar¹⁴NH</i>	99.22	1560
⁶³Cu	69.17	<i>⁴⁷Ti¹⁶O</i>	7.28	3685
		<i>³⁶Ar²⁷Al</i>	0.34	3230
		<i>¹²⁶Te²⁺</i>	18.71	2854
		<i>⁴⁰Ar²³Na</i>	99.6	2792
		<i>⁴⁶Ti¹⁶OH</i>	7.98	2443
		<i>³¹P¹⁶O¹⁶O</i>	99.52	1852
⁶⁵Cu	30.83	<i>⁴⁹Ti¹⁶O</i>	5.49	4332
		<i>⁴⁸Ti¹⁷O</i>	0.03	3368
		<i>³³S¹⁶O¹⁶O</i>	0.75	4127
		<i>³⁶Ar²⁹Si</i>	0.02	3997
		<i>³⁸Ar²⁷Al</i>	0.06	3940
		<i>⁴⁰Ar²⁵Mg</i>	9.96	3179
		<i>⁴⁸Ti¹⁶OH</i>	73.61	2837
		<i>³⁸Ar⁶⁹Ga</i>	59.96	6485
¹⁰⁹Ag	48.16	<i>⁹³Nb¹⁶O</i>	99.76	31465

^a for polyatomic species calculated as the product of the natural abundance of each isotope divided by 100

Table 2. Major spectral interferences that could affect the determination of trace elements in Antarctic snow. Interferences resolved under the instrumental condition used (m/Dm : 4000) are reported in italics.

	Certified	Found ^a
V	0.30 ± 0.02	0.33 (0.02) ^b
Cr	0.30 ± 0.04	0.330 (0.001)
Mn	3.9 ± 0.3	3.86 (0.09)
Cu	1.35 ± 0.07	1.4 (0.1)
Ag	-	0.0017 (0.0003)
Ba	13.4 ± 0.6	12.9 (0.1)
Pb	0.068 ± 0.007	0.070 (0.004)
Bi	-	0.0019 (0.0001)
U	0.045 ^c	0.049 (0.01)

^a 95 % confidence limits

^b in brackets, SD (n=5)

^c not certified, information value only

Table 3. Comparative determination of various metals in certified reference material (SLRS-3, see text). Concentrations are expressed in ng/g

	Measured concentration (pg/g)	
	Outside ^a	Inner block ^b
V	1.3	0.5 (0.3) ^c
Cr	17	1.7 (0.9)
Mn	30	9.9 (5.5)
Cu	15	5.2 (1.8)
Ag	0.6	0.15 (0.03)
Ba	8.1	2.6 (1.2)
Pb	18	4.9 (3.1)
Bi	0.31	0.06 (0.04)
U	0.07	0.05 (0.03)

^a snow trimmed from the outside to ~2cm on the different faces

^b mean concentration values obtained from the analysis of 4 subsamples taken from the inner block

^c standard deviation

Table 4. Snow block collected at a depth of 2.36 - 2.72 cm from a 8.3m pit in Coats Land, Antarctica : comparison of the concentrations in the outside layer with concentrations measured in the inner block

Depth ^a (cm)	V		Cr		Mn		Cu		Ag		Ba		Pb		Bi		U	
	P1 ^b	P2 ^b	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2
42 - 47	0.6	1.1	1.7	3.8	10.1	10.7	7.0	11.8	0.2	0.4	3.1	3.7	5.8	5.8	0.13	0.2	0.08	0.12
47 - 50	0.3	0.2	0.2	0.4	3.2	1.8	2.3	2.5	0.3	0.2	1.4	0.9	1.5	0.7	0.05	0.04	0.03	0.01
50 - 54	1.0	1.2	2.5	2.7	14.4	15.6	2.5	3.1	0.1	0.1	7.4	4.7	6.7	6.5	0.06	0.1	0.17	0.25
54 - 58	0.6	0.3	1.3	1.8	5.3	6.0	3.2	4.8	0.2	0.2	2.0	2.0	4.9	7.0	0.07	0.07	0.04	0.04
58 - 62	0.4	0.4	1.0	2.8	6.2	5.4	5.4	5.6	0.3	0.1	1.8	2.4	4.7	4.6	0.07	0.06	0.01	0.02

^a From the surface

^b P1 and P2 refer to the two parallel series of subsamples

Table 5. Snow block collected from a pit in Coats Land, Antarctica : comparative measurements of 9 metals in parallel subsamples retrieved from exactly the same depth intervals

	measured concentration (pg/g) ^a		
	max	min	mean
V	2.0	nd ^b	0.4 (0.4) ^c
Cr	5.2	0.1	1.5 (1.0)
Mn	25	0.3	7.0 (5.5)
Cu	12	0.7	3.4 (2.5)
Ag	0.6	nd ^a	0.2 (0.15)
Ba	6.0	0.5	2.2 (1.4)
Pb	10	0.1	3.8 (2.6)
Bi	0.17	nd ^a	0.04 (0.03)
U	0.21	0.004	0.04 (0.05)

^a number of analysed subsamples: 59

^b not detectable

^c standard deviation

Table 6. Coats Land, Antarctica : concentrations of 9 metals measured by ICP-SFMS in a series of snow blocks

	measured concentration (pg/g) ^a		
	Antarctica ^b	Greenland ^c	Alps ^d
V	0.1 - 1.2	-	-
Cr	0.3 - 5.2	-	8 - 830
Mn	0.6 - 19.5	21 - 236	95 - 16000
Cu	0.9 - 9.4	2 - 14	6 - 770
Ag	0.05 - 0.4	-	0.9 - 4.3
Ba	0.5 - 6.1	-	365 - 6300
Pb	0.3 - 10.2	14 - 93	65 - 3100
Bi	nd ^e - 0.17	0.02 - 0.34	nd - 6.1
U	0.005 - 0.21	-	0.7 - 38

^a concentration range (min - max)

^b this work

^c Summit, Central Greenland. From refs. [22, 23, 24]

^d Mont Blanc, French/Italian Alps. From refs. [5, 25 - 28]

^e not detectable

Table 7. Snow dated from the 1980's : comparison of heavy metal concentrations measured in Antarctica, Greenland and the Alps

Figure Caption

- Figure 1 Schematic map of Antarctica showing the sampling site in the Coats Land area.
- Figure 2 Subsampling of a snow block: a) schematic view showing the initial block and the ~5cm of snow trimmed out of each face to remove possible contamination which might be present on the outside of the block; b) inner block obtained after trimming ~5cm of snow out of each face; c) collection of a first ~3cm thick subsample from the top of the inner block; d) collection of a second ~3cm thick consecutive subsample.
- Figure 3 Typical calibration curves for the Finnigan MAT Element ICP-SFMS instrument.
- Figure 4 Antarctic snow collected from a pit in the Coats Land area: comparative determination of Ba and Pb by ICP-SFMS and TIMS.
- Figure 5 Coats Land, Antarctica: detailed changes in U, Ba, Cr and V concentrations over a 25 cm depth interval covering ~2 years of snow accumulation.
- Figure 6 Coats Land, Antarctica: observed changes in U, Ba, Cr and V concentrations over 2.5m depth interval corresponding to ~25 years of snow accumulation from the early 1970's to the mid 1980's.

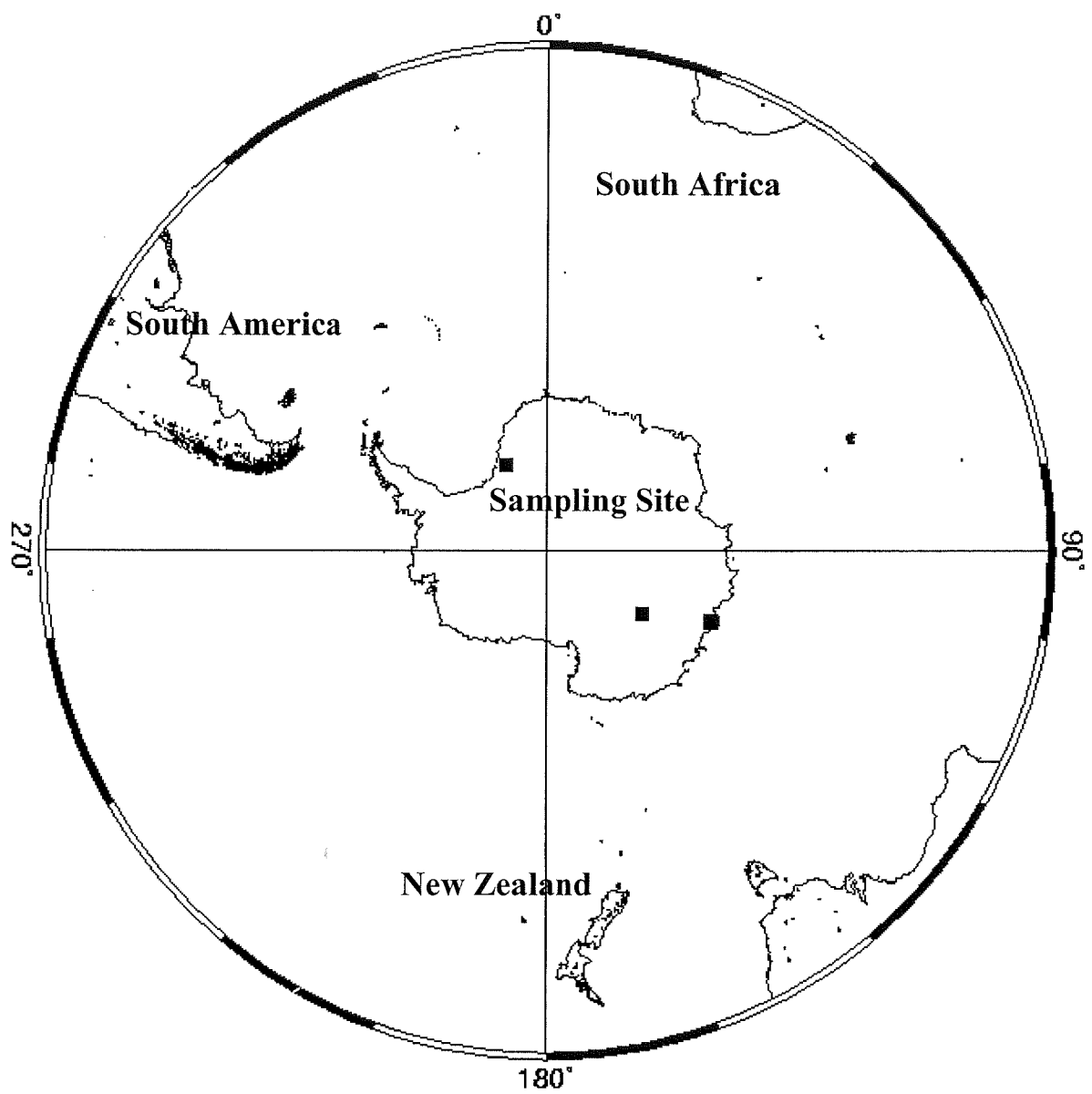


Figure 1

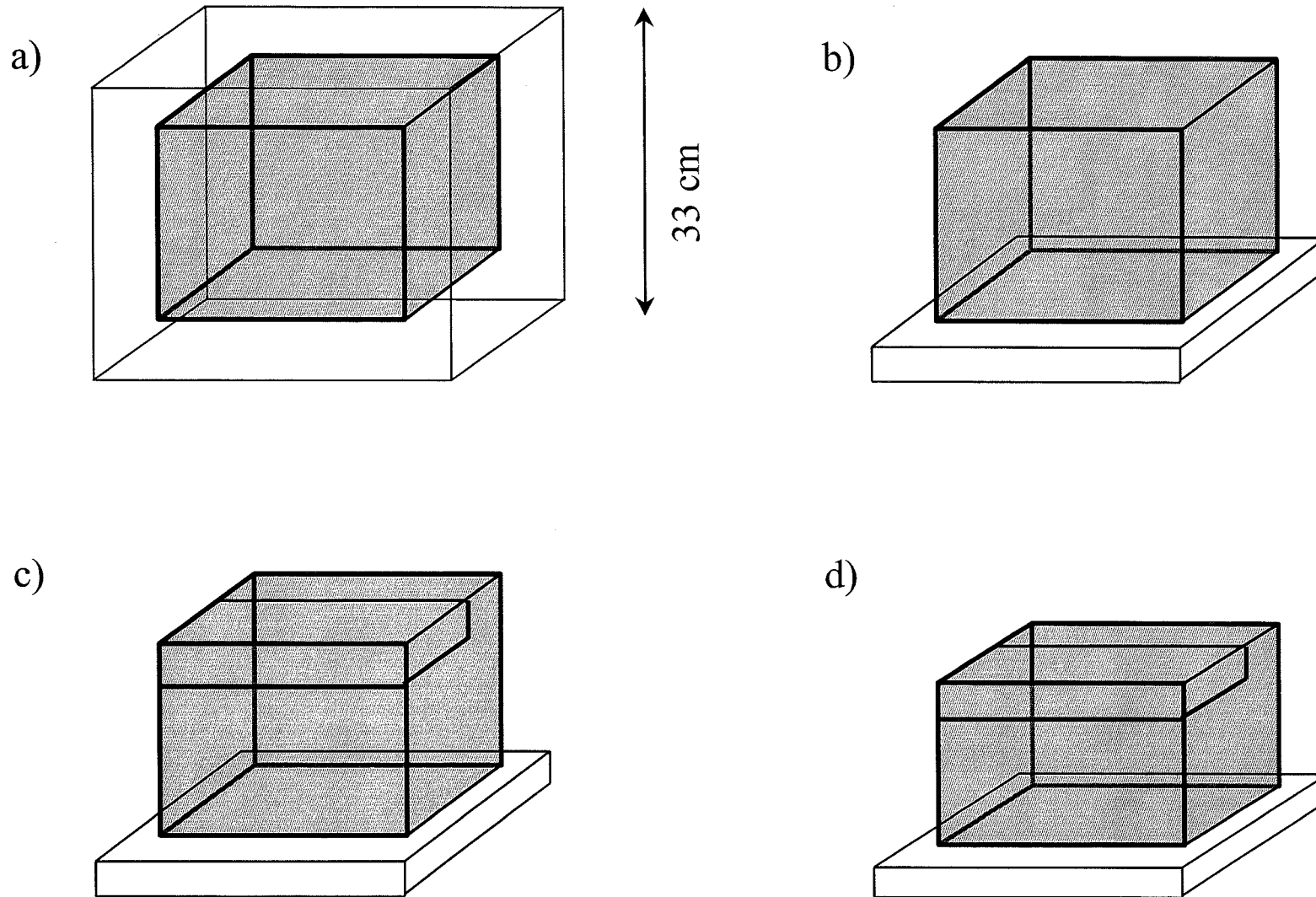


Figure 2

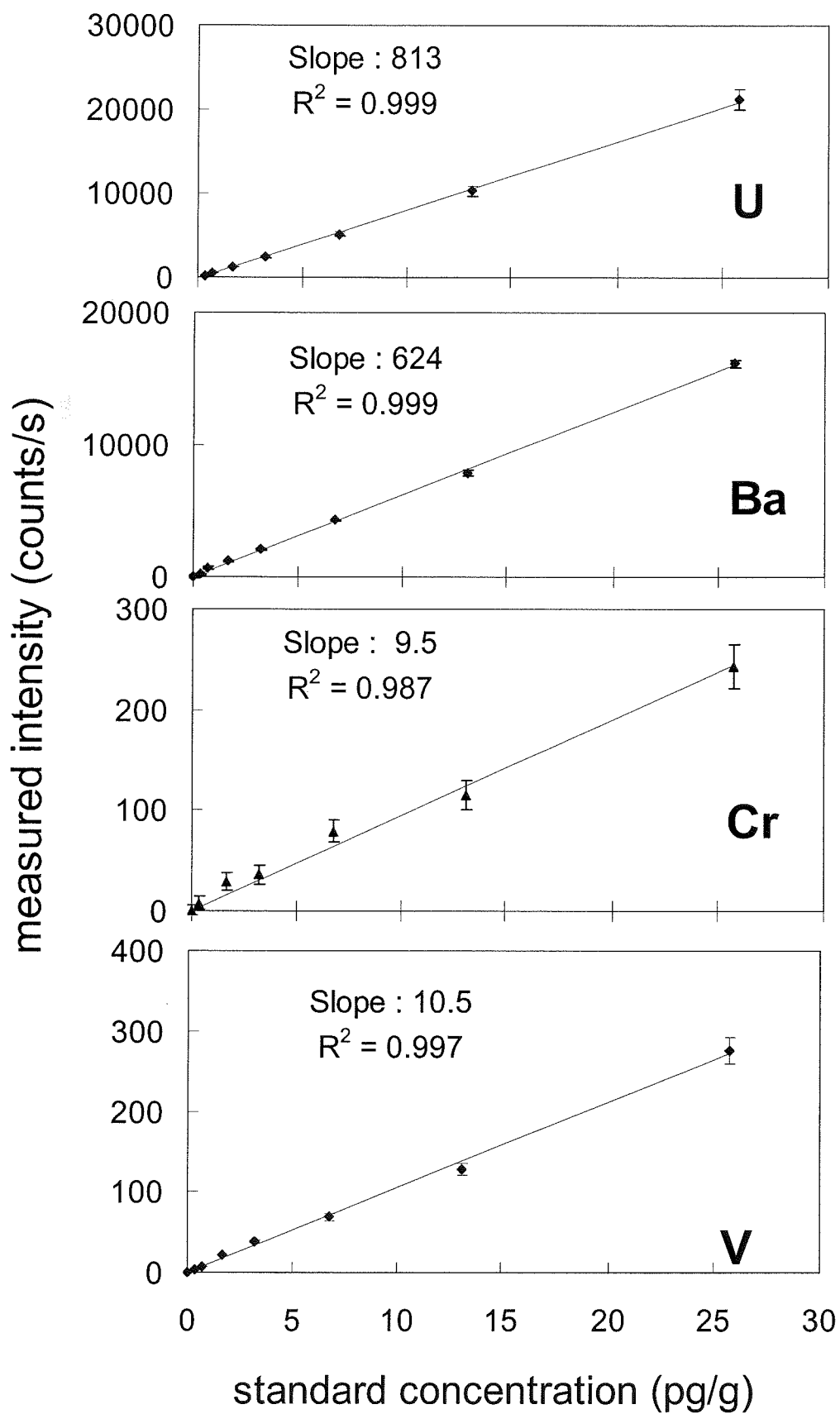


Figure 3

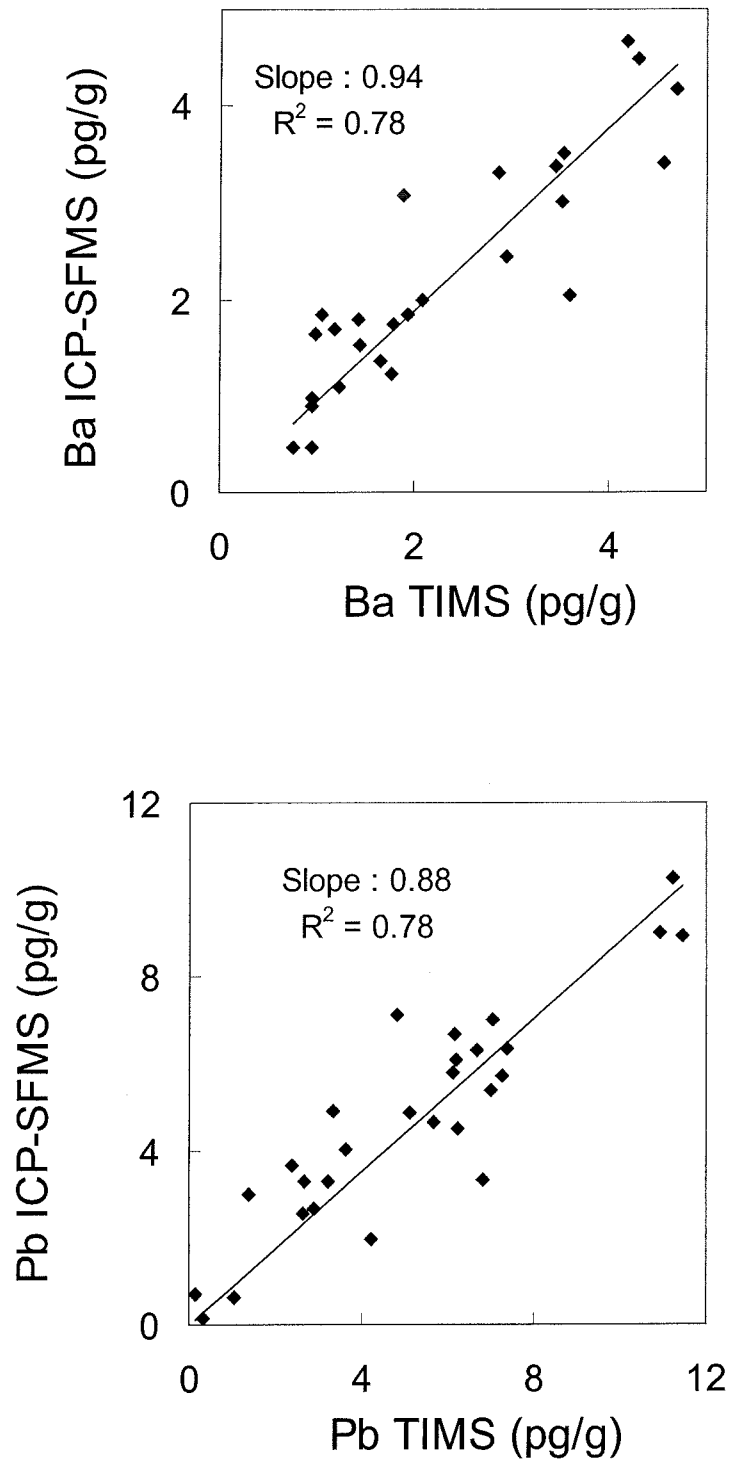


Figure 4

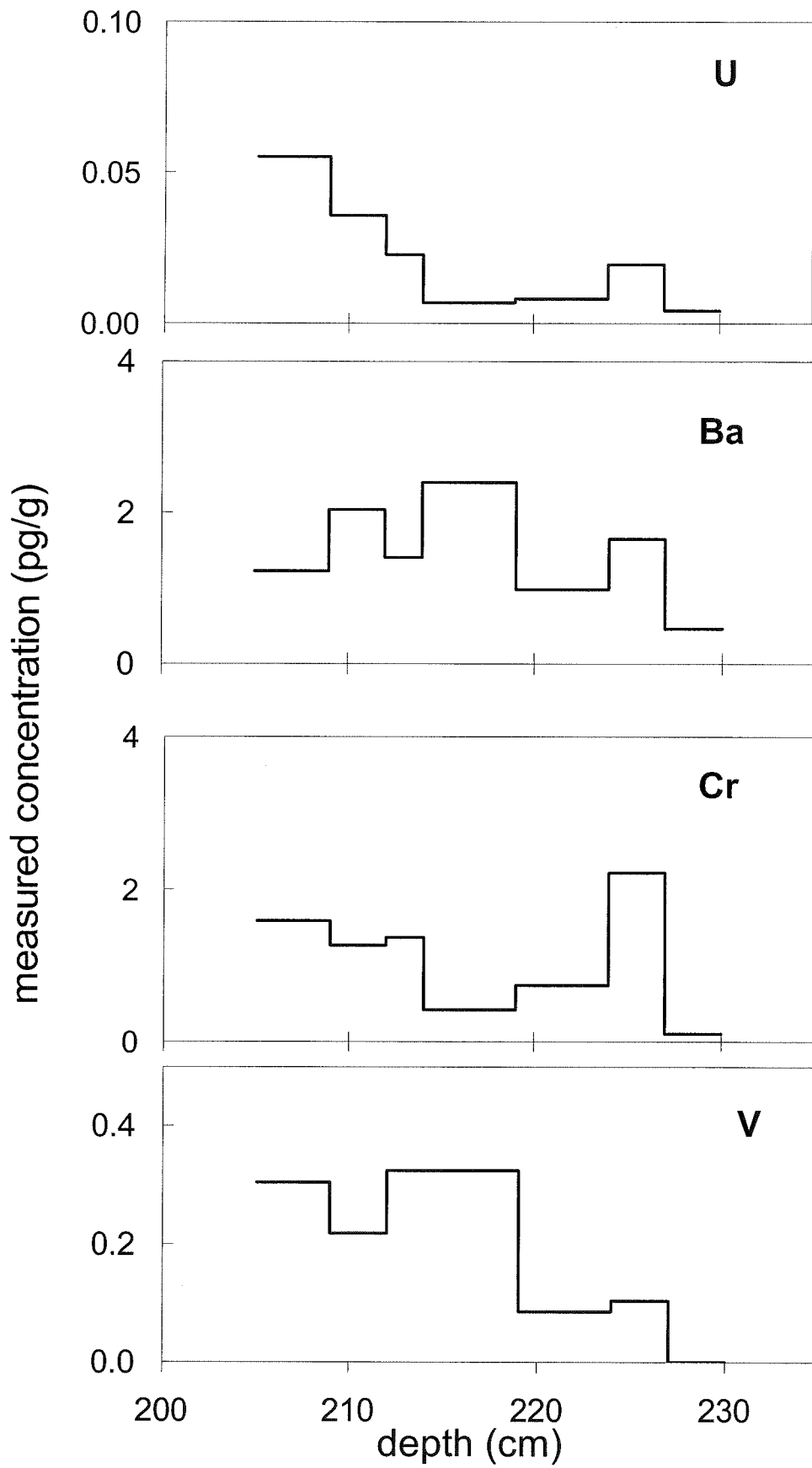


Figure 5

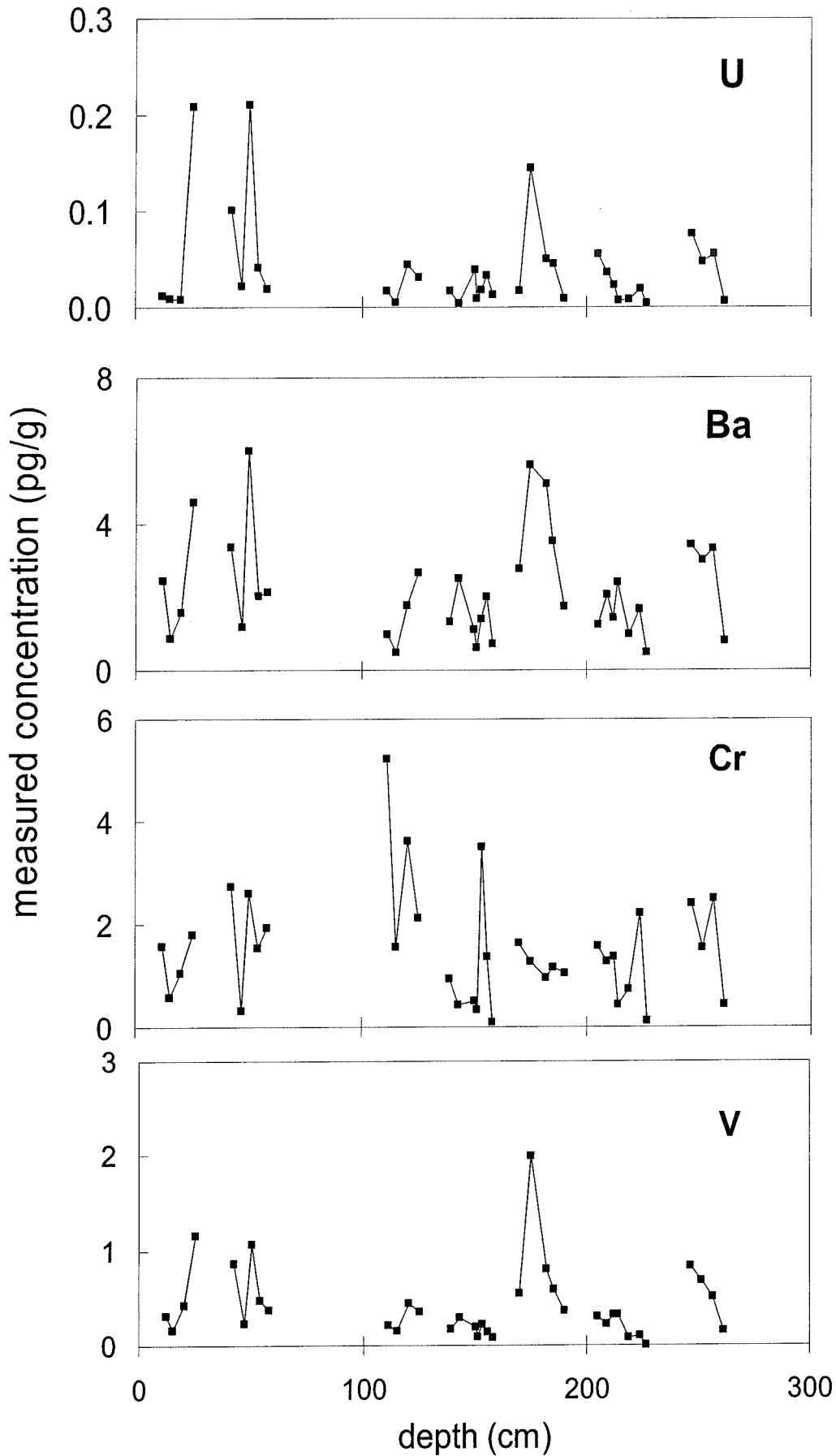


Figure 6

Chapitre 5

Enregistrement de 150 années de composition isotopique du plomb dans la neige Antarctique de la Terre de Coats

Frédéric A. M. PLANCHON, Katja VAN DE VELDE, Kevin J. R. ROSMAN,
Eric W. WOLFF, Christophe P. FERRARI and Claude F. BOUTRON.

(2001) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, soumis.

Résumé

L'utilisation de la Spectrométrie de Masse à Ionisation Thermique (TIMS) a permis d'obtenir à partir d'un site à faible accumulation dans le secteur Atlantique de l'Antarctique, un enregistrement des concentrations en Pb et Ba et de la composition isotopique du Pb. Les échantillons de neige couvrent la période ~1840-1990. Ils ont été obtenus à partir d'un puits creusé depuis la surface jusque 7.8 m de profondeur et par carottage jusqu'à la profondeur de 16 m, en utilisant des techniques ultra propres. L'échantillonnage détaillé effectué en laboratoire, a permis d'étudier à la fois les variations à long terme (à l'échelle séculaire) et à court terme (intra annuelle) de Pb, Ba et des isotopes du Pb.

Les résultats montrent depuis 1840, des variations significatives des concentrations de Pb (gamme : 0.1-11.4 pg/g) et de la composition isotopique (gamme pour $^{206}/^{207}$: 1.096-1.208). Les données démontrent que la pollution par ce métal en Antarctique commence dès les années 1880's. Plusieurs maxima de Pb sont observés : le premier au début de ce siècle et le dernier au cours des années 1970-1980. Ils sont suivis pendant les années récentes d'une claire décroissance. Alors que le dernier maximum est clairement lié à l'utilisation puis à l'abandon des additifs au Pb dans l'essence dans les pays de l'Hémisphère Sud, en particulier en Amérique du Sud, l'origine du premier reste très incertaine. La variabilité de la composition isotopique de Pb révèle l'origine et le comportement changeant des apports anthropogéniques vers l'Antarctique. L'une des informations les plus intéressantes est la large contribution non radiogénique, probablement d'origine australienne, qui est visible au cours des années 1880. Un autre fait intéressant est la forte variabilité intra annuelle des compositions isotopiques de Pb, cela illustre la complexité des changements des apports de Pb vers l'Antarctique.

A 150 year record of lead isotopes in Antarctic snow from Coatsland

F. A. M. PLANCHON^a, K. VAN DE VELDE^b, K. J. R. ROSMAN^{b, *}, E. W. WOLFF^c, C. P. FERRARI^{a, d} and C. F. BOUTRON^{a, e}

^a *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'environnement du C.N.R.S., 54, rue Molière, Boîte Postale 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

^b *Department of Applied Physics, Curtin University of Technology, GPO box U 1987, Perth, WA 6845, Australia*

^c *British Antarctic Survey, High Cross, Madingley Road, Cambridge CB3 0ET, United Kingdom*

^d *Institut des Sciences et Techniques de Grenoble, Université Joseph Fourier de Grenoble, 28, avenue Benoît Frachon, Boîte postale 53, 38041 Grenoble, France*

^e *Observatoire des Sciences de l'Univers et Unité de Formation et de Recherche de Physique, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), Boîte Postale 68, 38041 Grenoble, France*

**Corresponding author. Phone : 61-8-92667542 ; Fax : 61-8-92662377 ;*

Email: RRosmanK@cc.curtin.edu.au

Submitted to "Geochimica et Cosmochimica Acta" on the 8th of November 2001.

Abstract

A record of the concentrations of Pb and Ba and the isotopic composition of Pb has been established for a remote, low accumulation site in the Atlantic sector of Antarctica (Coats Land) using Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS). The snow samples cover the period ~1840 to 1990. They were taken from the walls of a pit to a depth of 7.8 m, and as a core to 16 m, using ultraclean procedures. Detailed laboratory subsampling provided both long-term (secular scale) and short-term (intra-annual) Pb, Ba and Pb isotopes variations.

The results show that there have been significant variations in Pb concentrations (range: 0.1-11.4 pg/g) and isotopic composition (range: 1.096-1.208 for 206/207 ratio) since the 1840's. The data show evidence of pollution for this metal in Antarctica as early as the 1880's. Several Pb maxima were observed: the first at the beginning of this century and the last in the 1970's-1980's, with by a clear decrease during recent years. While the last maximum is clearly linked with the rise and fall in the use of leaded gasoline in the Southern Hemisphere, especially in South America, the reason for the firsts remains uncertain. The pattern of changing isotopic composition of Pb reveals the changing origin and character of the anthropogenic inputs to Antarctica. A most interesting feature in this pattern is the relatively large contribution of unradiogenic Pb in the ~1890's, possibly originating from Australia. Another interesting feature is the pronounced intra-annual variation in the isotopic composition of Pb, which illustrates the complexity of the changing inputs of Pb to Antarctica.

Key words: lead, lead isotopes, Antarctica, snow, pollution

I. Introduction

During the last decades, various investigations have confirmed the advantages of using Pb isotope systematic to probe the changing anthropogenic versus natural origins of this toxic heavy metal in well-preserved snow and ice archives of atmospheric constituents (Rosman, 2001). Most investigations, however, have been devoted to the Greenland ice cap (Rosman et al., 1993, 1994a, 1997, 1998) with high altitude alpine regions investigated more recently (Rosman et al., 2000).

On the other hand, there are presently only very few fully reliable measurements of Pb isotopes in remote Antarctic snow and ice. The first were carried out by Rosman and his co-workers who determined Pb isotopes in four surface snow blocks, collected in 1983/84 along a transect from the coastal station Dumont d'Urville to a site 433 km inland and at the geographic South Pole, and in a single sample of ancient ice dated from 7.5 kyr BP obtained at Dome C (72°39'S, 124°10'E) (Rosman et al., 1994b). The results supported earlier geochemical evidence of Pb pollution (Boutron and Patterson, 1987) and pointed to South America as a likely source of the anthropogenic Pb in Antarctic snow dated from the 1980's.

A second series of measurements by Rosman and his co-workers provided preliminary evidence of Pb isotope variations in selected snow/ice cores DE08 (66°43'S, 113°12'E) and DSS (66°46'S, 112°48'E) drilled at the sites on Law Dome (Rosman et al., 1998). Nine sections were dated from 1843 to 1940, one was dated from 946 BC and the last was ice dated from at least ~110 kyr. These analyses proved extremely demanding because of the low Pb concentrations encountered (~0.1 pg/g). Despite the fact that sophisticated procedures were used to decontaminate the core sections (Candelone et al., 1994) and highly developed Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) procedures (Chisholm et al., 1995) were employed there was evidence that a number of samples were contaminated (Rosman et al., 1998b). Also at these concentrations both the accuracy of the concentrations and the isotopic composition were highly sensitive the value used to correct for Pb contamination introduced during the decontamination process. This problem has been subsequently addressed by Vallelonga et al. (2001) resulting in improved accuracy of the data at these low concentrations.

Rosman et al. (1999) have also reported measurements of Pb isotopes on 22.6 kyr old ice from Dome C, i.e. ice dated from the cold terminal stage of the last ice age (Last Glacial Maximum). This Pb is less radiogenic than that found in Holocene ice but is similar to the

pelagic sediments found near southern South America and volcanic rocks from Central Chile (Rosman et al., 1999).

Recently, Matsumoto and Hinkley (2001) reported Pb isotopes and heavy metal concentrations in nine ice samples dated between 1.3 kyr and 73 kyr from Taylor Dome (77°48'S, 158°43'E; 2374 m altitude) a near coastal East Antarctic site at the western edge of the Ross Sea. This is however a rather peculiar sampling site because it is located rather close to the most active Antarctic volcano, Mount Erebus (77°33'S, 167°10'E; 3794 m altitude), which is known to emit large amounts of heavy metals to the atmosphere (Zreda-Gostynska et al., 1997). From these data they concluded that their contribution to the preindustrial atmosphere from rock and soil dusts and ocean salt was matched by quiescent degassing of volcanoes worldwide. Although pollution issues were not addressed in this paper the depositional fluxes of metals were considered to be appropriate in modern times. A major problem is however that they failed to mention Erebus volcano as a likely important local source of heavy metal in Taylor Dome ice and did not mention the paper by Zreda-Gostynska et al. (1997). The global significance of the Taylor Dome data is then highly questionable.

We present here comprehensive data on Pb isotopes, Pb and Ba in Antarctic snow dated from 1840 to 1990. They were obtained by analysing pit and core samples collected at a remote location in Coats Land (Planchon et al., 2001), Antarctica. Pb isotopes, Pb and Ba were determined by TIMS taking advantage of improvements reported by Vallelonga et al. (2001). These new data provide a clearer picture of the changing occurrence of natural and anthropogenic Pb at one of the most remote locations on our planet.

II. Experimental procedures

2 - 1 Sampling locations

The main sampling location (Site A) was at 77°34'S, 25°22'W in Coats Land, Antarctica. One interest of this site is that it was situated in a sector of Antarctica, which faces the southern Atlantic Ocean (Fig.1a). It is adjacent to the Weddell Sea which is one of the main locations of formation of deep-water in the World Ocean (Capodaglio et al., 2001; Alleman et al., 2001a). It was then ideally situated to assess the changing natural and/or anthropogenic Pb inputs from South America and various subantarctic islands of the Atlantic Ocean. The site (Fig. 1b) was at 1420 m altitude, 200 km from the nearest permanent scientific station (Halley station), 30 km from the line of previous traverses that took place in the 1960's and more than

150 km from the open ocean or any exposed rock outcrops. The mean snow accumulation rate at the site is $5.6 \text{ cm H}_2\text{O yr}^{-1}$, and the mean annual temperature is -27.5°C (Wolff et al., 1999). At this site, sampling took place during austral summer 1986/87. It provided a continuous sequence of samples from the surface down to a depth of 16.3 m, corresponding to a ~ 150 years time period from the mid 1830's to 1987 (Wolff et al., 1999).

Additional samples were also collected at a second site (site B) which was located approximately 150 km east of site A (Fig. 1b). Site B is at $77^\circ 15'\text{S}$, $18^\circ 05'\text{W}$, $\sim 1500\text{m}$ altitude with a mean annual temperature of -31°C . The water accumulation rate, estimated from stake measurements, is similar to that at site A. At site B, sampling took place during the austral summer 1990/91. It provided a continuous sequence of samples from the surface down to 2 m depth, which corresponds to a ~ 10 year time period from the early 1980's to 1991.

2 - 2 Sampling procedures

At each site, sampling was conducted by two operators who were deployed by light aircraft and retrieved a few weeks later. They were just allowed to have a small campsite with two tents. There were extremely strict regulations to prevent any local contamination. Especially, skidoos and generators were forbidden.

At site A, samples from the surface down to 8.3 m were obtained as a continuous sequence of large size ($\sim 40 \times 30 \times 33 \text{ cm}$) snow blocks extracted from the wall of a clean hand-dug pit. Ultraclean procedures, described in detail in Planchon et al. (2001), were used to strictly limit possible contamination brought to the outside of the blocks. For instance, the operator who extracted the blocks wore an acid cleaned Low-Density Polyethylene (LDPE) apron, an eye slit hood and acid cleaned LDPE gloves above his regular full clean room clothing. Acid-cleaned spades, saws, chisels, mallets and scrapers were also employed. The blocks were packed inside double acid-cleaned (inside and outside) LDPE bags. The procedures for the cleaning of all the equipment used during sampling are described in detail in Suttie and Wolff (1992a, 1992b).

Samples from the bottom of the pit down to 16.3 m depth were obtained as a snow core (10 cm in diameter), using an acid cleaned auger operated by investigators wearing full clean room clothing's and shoulder length LPDE gloves. Once obtained, each core section was pushed out of the barrel using an acid cleaned LDPE rod. The core was then lifted and packed inside double acid-cleaned LPDE bags, closed with nylon ties.

At site B, the samples were obtained as large size snow blocks from a 2 m deep clean hand-dug pit, using the same procedures already described above for the 8.3 m pit.

A temperature below -10°C was maintained at all times, and -20°C was the normal storage temperature.

2 - 3 Preparation of the blocks and cores for analysis

Despite the extreme precautions taken in the field, it could not be excluded that the outside of the snow blocks suffered from a significant although probably very limited contamination. About 5 cm of snow was trimmed from the face of each snow block, inside a laminar flow clean bench in -15°C cold room, using ultraclean procedures described in Planchon et al. (2001). Various subsamples were then taken from the remaining block at ~ 3 cm depth intervals. The subsamples were then lifted out with acid cleaned LDPE tongs and transferred into acid cleaned wide-mouth LDPE bottles. Additional subsamples were also taken for ancillary measurements of various anions and cations.

For the samples obtained as cores, it was anticipated that significant contamination was present on the outside. Each core section was therefore mechanically decontaminated by chiselling successive concentric veneer layers of snow in progression from the outside toward the centre of the core, using ultraclean procedures (Candelone et al., 1994). This provided an uncontaminated inner part of each core section, which was transferred into an acid cleaned wide mouth LPDE bottle.

Each subsample, veneer layer or inner core was melted separately at room temperature inside the clean laboratory of Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) (Planchon et al., 2001). 15 to 30 ml aliquots were then taken in acid cleaned 30 ml LPDE bottles (Boutron, 1990), frozen and transported frozen to Curtin University of Technology (CU) for analysis.

2 - 4 Determination of Pb isotopes, Pb and Ba by TIMS

The procedures used to analyse the samples at CU are described by Vallelonga et al. (2001). Each aliquot was melted separately in the LDPE bottle at room temperature inside the clean laboratory. It was then transferred to a preconditioned PFA teflon beaker and 10 μl concentrated ultrapure HNO_3 , 3 μl Si-gel- H_3PO_4 solution, 6 μl dilute Al solution (~ 200 ng) and 6 μl of a mixed $^{205}\text{Pb}/^{137}\text{Ba}$ (3 pg/64 pg) spike solution were added. This solution was evaporated to dryness at sub-boiling temperature inside a PTFE teflon chamber (Chisholm et al., 1995). It was then transferred to a degassed, zone-refined rhenium filament using an additional 3 μl Si-gel- H_3PO_4 solution. A low current was passed through the filament to dry

the deposit, then the temperature was slowly increased to evaporate the H_3PO_4 , leaving a faint white deposit.

An isotope ratio mass spectrometer (model VG354, FISON Instrument) was used for all measurements. This instrument has a 90° magnetic sector field and is fitted with 16-sample carousel, thermal ion source and a Daly collector. A standard carousel load would consist of ten Antarctic samples, three beaker checks, two filaments blanks and one 200 pg sample of NIST SRM 981 Pb isotopic reference standard.

The accuracy of the Pb and Ba concentrations data is $\sim 20\%$ (95% confidence interval) with most of this uncertainty associated with the spike calibration and the micropipetting of the spike solution. The estimated precision for the isotopic ratios is shown in Tables 1 and 2.

2 - 5 Comparison with ICP-SFMS and GF-AAS

Part of the pit samples analysed in this work have also been analysed for Pb and Ba by Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry (ICP-SFMS) using a Finnigan MAT Element instrument (Planchon et al., 2001). The results obtained by the two techniques are in good agreement.

Other snow blocks collected from the 8.3 m snow pit had been previously analysed for Pb by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS) after preconcentration (Suttie and Wolff, 1992a; Wolff and Suttie, 1994). Our values are in excellent agreement with these earlier data.

III. Results and discussion

Table 1 gives the results for the two snow pits (years from 1920 to 1990). Table 2 shows the data for the snow core (years from 1834 to 1920). These data represent the most comprehensive record of the impact of anthropogenic Pb on Antarctica that has previously been reported.

3 - 1 Assessing the reliability of the data

To ensure that Pb and Ba concentrations measured in the central part of the blocks and core sections represented the original concentrations in Antarctic snow, profiles of concentrations were measured across each individual snow block and core section. If a plateau of concentrations is obtained in the central parts of the block or core section, it shows that outside contamination has not penetrated to these inner regions (Ng and Patterson, 1981).

In addition, profiles of Pb isotopic ratios were also examined: when the contaminant Pb and the Antarctic Pb differ in isotopic composition, the isotopic ratios should indeed also display a plateau in the central parts if they are uncontaminated. Moreover, such profiles can provide interesting insight into the sources of outside contamination (Chisholm et al., 1995).

Significant, though limited, contamination was observed both for Pb and Ba in the most outside layers of the snow blocks: as an illustration, Pb and Ba concentrations in the first 2 cm from the outside range from 10 - 75 pg/g and 8 - 40 pg/g, respectively. The corresponding 206/207 ratio is typically 1.12 - 1.14 which suggests that at least part of this contamination may be from European Pb (Bollhöfer and Rosman, 2001) brought, for instance, to the outside of the blocks from contact with the LDPE bags in which they were packed. Satisfying plateaus of both concentrations and isotopic ratios were obtained for most snow blocks. As an illustration, Fig. 2 shows the profiles for Pb concentrations and the 206/207 ratio obtained for two typical snow blocks: one shallow snow block collected near the top of the 8.3 m snow pit (depth interval 0.33 - 0.66 m, snow dated from the mid 1980's), Fig. 2a; and a deeper snow block collected in the same snow pit (depth interval 3.08 - 3.38 m, snow dated from the mid 1960's), Fig. 2b. It can be seen that both the concentration and 206/207 profiles display a definite plateau, indicating that the central parts were not contaminated.

Contamination present on the outside of the core sections was found to be almost one order of magnitude higher than for snow blocks for Pb (with an isotopic signature similar to that observed for the outside of the snow blocks) and to a lesser extent for Ba. Contrasting situations were observed for the profiles across the core sections. For approximately half of the 39 sections, satisfactory plateaus were observed for both concentrations and isotopic ratios, as illustrated in Fig. 3a, b for two typical sections (depth of ~9 m (mid 1910's) and ~10 m (early 1900's), respectively). These are the sections which are listed in Table 2. For the others sections (not listed in Table 2), the situation was less clear: from the observed profiles, it was not possible to be sure that the value observed in the inner part of the core was free from outside contamination. An example is given in Fig. 3c (depth of ~14 m, which corresponds to the early 1850's): it can be seen that there is continuous decrease both for Pb concentrations and 206/207 ratios from the second veneer layer to the inner core. The corresponding core sections are therefore not listed in Table 2 and will not be used in the discussion.

There is good agreement between the values obtained from the bottom part of the snow pit and those obtained for the upper part of the snow core, giving support to the overall consistency of the data set. For instance, the Pb concentration measured in snow block

samples at 7.84 - 7.94 m depth, close to the bottom of the pit is 2.9 pg/g while Pb concentration measured in snow core samples at 8.44 - 8.65 m depth at the top of the snow core is 2.5 pg/g. For the 206/207 ratio, the corresponding values are 1.158 ± 0.003 and 1.152 ± 0.010 , respectively.

3 - 2 Long term time dependent variations in concentration and isotopic ratios

Fig. 4 shows the observed changes in Pb crustal enrichment factor EF_c (Pb) and 206/207 ratio as a function of the age of the snow. EF_c (Pb) is defined as: EF_c (Pb) = $[Pb/Ba]_{\text{snow}} / [Pb/Ba]_{\text{mean crust}}$, where $[Pb/Ba]_{\text{mean crust}}$ refers to the mean concentration ratio of Pb and Ba in the mean upper continental crust (Wedepohl, 1995). In order to help reveal the main features of the data set, Fig. 4 also shows the curves which were fitted through the individual data points by a 4 points running mean approach.

There are clearly several successive well-identified time periods on the profiles in Fig. 4. First, from ~1840 to the 1880's, low EF_c (Pb) values are observed (range: 2 - 6) together with high 206/207 ratios (range: 1.17 - 1.21). Second, from about the 1880's to the 1920's enhanced EF_c (Pb) values up to ~70 are observed, with very low 206/207 ratios (down to 1.09) for the 1890's. Then, rather low EF_c (Pb) values are again observed, especially during the 1940's and 1950's, in parallel with 206/207 ratios in the 1.15 - 1.20 range. After that, the EF_c (Pb) shows a pronounced increase from the ~1960's to 1980's, with 206/207 ratios in the range ~1.12 - 1.16. Finally, it appears that there is a rather sudden fall in EF_c (Pb) values from the mid 1980's onward. This fall is probably associated with a decrease in the 206/207 ratio although the very large uncertainties for the most recent years (due to the extremely low Pb concentrations (0.1 - 0.3 pg/g) in the corresponding samples) makes it difficult to make any clear conclusion.

The corresponding time periods are labelled 1 to 5 in Fig. 4a. Each of them will now be discussed in some detail in the following sections.

3 - 3 Pb inputs during the nineteenth century

It can be anticipated that a significant fraction of lead in pre 1880's samples (time period 1 in Fig. 4a) was natural. This is confirmed by the fact that the mean concentration value we observe for that period - 0.6 pg/g (range: 0.1 - 1.3 pg/g) is similar to the mean value - 0.6 pg/g (range: 0.32 - 0.94 pg/g) obtained by Boutron and Patterson (1986) for Dome C Holocene ice dated from ~13,000 to 3,800 yr BP, i.e. a period of time before any significant anthropogenic influence (Hong et al., 1994). It is also in general agreement with the single value - 0.28 pg/g

- obtained for ice dated from ~2950 yr BP at Law Dome (Rosman et al., 1998b) after revision of the decontamination blank (Vallelonga et al., 2001). One has however to be cautious with such comparison between sites whose characteristics (altitude, snow accumulation rates...) are rather different.

The 206/207 ratio during that period is 1.194 (range: 1.175 to 1.209). Measurements of Holocene ice available for comparison are a single value for Dome C (206/207 = 1.252) on ice dated at about 7,5 kyr BP (Rosman et al., 1994b) and a range from Taylor Dome (206/207 = 1.221 - 1.269) for six ice samples dated from 10.4 - 1.3 kyr BP (Matsumoto and Hinkley, 2001). As already mentioned before, the Taylor Dome samples are however likely to be strongly influenced by local emission from Erebus volcano. Moreover, these are sites with rather different characteristics in term for instance of snow accumulation rate and altitude.

As discussed in Boutron and Patterson (1986) the main natural sources for Pb in Holocene Antarctic ice or snow are rock and soil dust and volcanic emissions. Contribution from sea-salt spray is certainly negligible even in Coats Land where seasalts inputs are relatively large (Boutron and Patterson, 1986). Contribution from rock and soil dust can be estimated by combining Ba concentrations measured in the samples with the mean Pb/Ba concentration ratio in average crustal material (Wedepohl, 1995). The contribution is found to represent, on the average, 45 % of the observed Pb concentrations (range: 20 to 80 %). The question is then to try to identify the sources which might explain excess Pb above this crustal contribution.

Further insights into these sources can be obtained using a three isotopes plot, Fig. 5. It appears that most pre-1880's Coats Land samples display less radiogenic signatures than Dome C and Taylor Dome Holocene ice samples. Most samples also fall well below the South Atlantic pelagic sediments (Chow and Patterson, 1962) and South Sandwich Island rocks (Barreiro, 1983). The only two exceptions are the samples dated on 1857 (208/207: 2.499) and to a lesser extent 1834 (208/207: 2.473). The uncertainties for the 1857 sample are however extremely large due to the very low Pb concentration (0.2 pg/g, with a rock and soil dust contribution of ~80%) in that sample. The 1834 sample is also rather peculiar since it is characterised by a low rock and soil dust contribution (30%). All samples are very different from Erebus volcano basalt (Sun and Hanson, 1975) which can presumably be used as a surrogate of Erebus emissions. It suggests that emissions from Erebus are not important contributors to Pb in Coats Land snow from the 19th century (even for the 1834 sample, the 206/207 ratio indicates that contribution from Erebus could not represent more than 30%). However it does not mean that we have no significant general volcanic contribution, originating for example from active volcanoes in the sub Antarctic Islands (Deception Island,

South Sandwich Islands...). There are various indications that such volcanoes were active during the nineteenth century (Simkin and Siebert, 1994), and evidence of volcanic fallout have already been detected in several Antarctic ice or snow cores (see, e.g., Palais et al., 1990). A quantitative estimate of this volcanic contribution is difficult to make because of the lack of data on the isotopic composition of volcanic aerosols.

Our feeling is however that the observed isotopic signatures in pre 1880's Coats Land snow could indicate the presence of an anthropogenic contribution. It must indeed be kept in mind that anthropogenic emissions of Pb to the atmosphere were already significant in the Southern Hemisphere, especially because of mining activities and coal burning in South America. However it cannot be excluded that at least part of such anthropogenic contribution could originate from a small residual contamination of the snow core sections. Pb concentrations in these sections are indeed so extremely low (down to 0.1 pg/g !) that even a very small contamination as minute as ~20% of measured concentration could explain the observed shift of the isotopic signatures toward less radiogenic ratios if we assume that this contamination has a European signature.

3 - 4 Early anthropogenic inputs from the late 1880's to the mid 1920's

From Fig. 4a, it is clear that enhanced $EF_c(\text{Pb})$ values ranging from 5 to 75 (mean 35) are observed from the ~late 1880's to the mid 1920's (time period 2 in Fig. 4a). For this time period, the mean Pb concentration is 3.4 pg/g, i.e. ~6 times the mean value of 0.6 pg/g observed in pre 1890's snow. Moreover, the smoothed curve suggests that there might have been two successive maxima: one during the 1900's, and the other one during the 1920's. It indicates an early contamination of the remote Antarctic atmosphere as early as the beginning of this century. This contamination could have originated from distant sources in other continents of the Southern Hemisphere or/and more regional sources. It must be emphasised that an alternative explanation by a small residual contamination of the core sections is now no longer possible since Pb concentrations in the corresponding sections are much higher than for the preceding time period considered in section 3-3.

Interestingly, contrasting situations are observed for the 206/207 ratio for these two successive maxima, Fig. 4b. The first maximum in the 1900's is associated with a conspicuous depression in the 206/207 ratio, down to ~1.10. On the other hand, the 1920's maximum is characterised by more radiogenic 206/207 ratios of ~1.16. It clearly shows that the two maxima are associated with different mixes of anthropogenic inputs.

A first possible interpretation is that this early pollution originated from one or several of the Southern Hemisphere continents. Amongst possible candidates are non-ferrous metal production and coal combustion. Non-ferrous metal production was already important south of Equator in the 1900's - 1920's (Nriagu, 1990; Imperial Mineral Resources Bureau, 1913-1920), both in South America (Cu in Chile and Peru) Southern Africa (Cu in Zaire, Zambia) and Oceania (Pb and Zn in Australia). The corresponding Pb emissions to the atmosphere for 1925 were estimated by Wolff and Suttie (1994) at ~1500 t/yr. Other contributions could be from wood and coal burning, especially in the Southern parts of South America.

The beginning of this century was the time of the first significant explorations of the interior of the Antarctic continent, with especially the remarkable epics of Shackleton, Amundsen and Scott in the 1900's and the early 1910's. Contamination linked with these early explorations were however probably extremely limited and mainly linked with the use of wood and coal for heating purpose. Moreover the explorators heading to the geographic South Pole were rather leaving from the Ross ice-shelf side of Antarctica.

Whaling and sealing activities were already very significant in the Southern Ocean at that time. For example, by 1912, there were 6 shore-based whaling stations in Antarctica, 21 factory ships and 10,000 whales were killed. Whaling stations were rather numerous in sub-Antarctic islands such as Deception Island along the East side of the Antarctic Peninsula. Coal was the main fuel used both for whaling ships and whaling stations. It is however difficult to make any quantitative estimates of the amounts of coal used during the successive periods and infer possible related atmospheric Pb contamination.

Based on the observed changes in the 206/207 ratio (Fig. 4b) and the three isotopes plot shown in Fig. 6, we propose the following tentative interpretation for the two maxima. From the ~mid-1890's to the ~mid-1900's, anthropogenic Pb found in Coats Land snow would include a significant Australian contribution. If it cannot be discarded that this contribution would be linked with long-range atmospheric transport from Australia to the Antarctic continent (for instance Pb containing aerosols emitted during Pb mining and smelting and/or coal combustion), our feeling is that it could also be linked with less distant anthropogenic sources such as whaling activities. To confirm this last assumption, it would be interesting to know which proportion of the whaling ships got their coal supply from Australia, to have quantitative estimates of the amount of coal burnt within the Antarctic Ocean and to obtain data on the isotopic composition of Australian coals. We did find data on trace elements in Australian coals which give mean Pb concentration of ~10 ppm (range: 1.5-60 ppm) in Australian bituminous coal (Swaine, 1977) but we could not find isotopic data for Australian

coals such as those published for instance by Chow et al. (1975) for North American coal samples.

Conversely, the much higher isotopic ratios observed from the ~mid-1900's to the ~ late-1920's, Fig. 6, indicate a different blend of contribution, with probably significant inputs originating from South America.

3 - 5 Low anthropogenic inputs in the 1940 -1950's

Fig. 4a shows that $EF_c(\text{Pb})$ values were, on the average, lower during the 1940's - 1950's (time period 3 in Fig.4a) than during the preceding period. The mean $EF_c(\text{Pb})$ value is 15 (range 7 - 23); the mean concentration value is 1.7 pg/g (range 0.5 - 3.3), and the 206/207 ratio ranges from 1.145 to 1.200. It suggests that there has been a weakening in anthropogenic inputs of Pb to the remote Antarctic during that period.

Major sources of anthropogenic Pb at that time were gasoline lead additives and non-ferrous metals production (Nriagu, 1990). There are however indications that there has been a decline in the corresponding emissions compared to the previous period because of the economic recession and World War II. As an example, Pb production in Peru mines in the mid-1940's was about half of that in the late 1930's (Mineral Institute, 1920-1948). Another example is with the use of leaded gasoline in Australia: rationing during World War II caused a decline in leaded gasoline production in that country by a factor of four between 1942 and 1945 (Wolff and Suttie, 1994). Also there has been a significant decline in human activities in the sub Antarctic regions during the economic recession and World War II, before the massive effort for the settling of various Antarctic scientific stations which peaked during the International Geophysical Year in the mid 1950's, for instance with Deepfreeze I and II American effort in 1955/58 which involved the use of many ships, aircrafts and ground vehicles.

The corresponding three-isotopes plot (Fig. 7) shows that, on the whole, the observed isotopic ratios are rather similar to those previously observed from 1908 to the 1924 (Fig. 6) despite the fact that the main sources involved have varied considerably. Pb found in Coats Land snow during that period appears to be probably a mixture of South American and Australian Pb.

It must be mentioned that one sample dated on 1950.8 exhibits very radiogenic values ($206/207 = 1.200$, Fig. 7): this would be consistent with Mississippi Valley type Pb. It could be for instance due to the use of leaded gasoline manufactured from such highly radiogenic

Pb within Antarctica. An alternative explanation that this unusual signature for a sample dated for the mid twentieth century could be linked with the 1950 eruption of Bristol Island volcano in the South Sandwich Islands (Simkin and Siebert, 1994).

3 - 6 *The years 1960 -1990*

As shown in Fig. 4a, there is a clear increase in $EF_c(\text{Pb})$ from the early 1960's to the early 1980's. Mean Pb concentrations in the late 1970's - early 1980's are ~ 6 pg/g i.e. ~ 10 times the concentration which were observed in the mid nineteenth century. There is no doubt that this pronounced increase is the consequence of the very large rise in the use of leaded gasoline in the Southern Hemisphere continents during that period (Barbante et al., 1997) combined with the continuous increase in non-ferrous metal production in South America, South Africa and Australia (Natural Environment Research Council, 1952-1990; Barbante et al., 1997). As an illustration, Cu production in Chile and Peru has nearly quadrupled from the early 1960's to the early 1980's. During the same time interval, the number of passenger cars in Australia and New Zealand has roughly been multiplied by 8 with a persistently high lead content in leaded gasoline. A major contributor to anthropogenic Pb emissions to the atmosphere during that period appears to be Brazil. As an illustration, Brazilian Pb emissions to the atmosphere in 1982 - 4,000 t/yr - represented about half of total Pb emissions from South America (Nriagu, 1989).

Finally, the data for our most recent samples show that there has been a pronounced decrease by a factor of ~ 10 , to concentrations similar or even lower than those observed for the 1940's (time period 5 in Fig. 4a). Such a recent decrease was also observed by Barbante et al. (1997, 1998) at Styx glacier plateau ($73^{\circ}52'S$, $163^{\circ}42'E$) in Victoria Land.

It is interesting to compare these time trends observed in the snow with the temporal trend in Pb emissions to the atmosphere in the Southern Hemisphere continents from leaded gasoline and non-ferrous metal production (Barbante et al., 1997, 1998): anthropogenic Pb emissions to the atmosphere south of the equator peaked in the late 1970's (Barbante et al., 1997) i.e. at the time when the maximum is observed in Coats Land snow.

The corresponding three-isotope plot is given in Fig. 8. Also shown in the figure are the isotopic data obtained by Flegal et al. (1993) in surface Ocean water collected in 1987-88 in several areas in the Weddell and Scotia seas and along the Antarctic Peninsula. The isotopic signatures for seawater given by Flegal et al. (1993) are in general agreement with those we obtain for Coats Land snow dated from the mid-1980's. From Fig. 8, it is clear that Pb found

in Coats Land snow dated from 1960-1990 originated from different geographical areas, especially South America and Australia. It is however likely that the relative geographical contributions have varied during these 3 decades: Fig. 4b suggests that the isotopic ratios have significantly increased from the ~ early 1960s to the late' 1970s and possibly to the mid 1980s, before decreasing. This could be interpreted as indicating that the contribution from South America significantly increased to the late 1970's-early 1980's, before decreasing later. One cause for this decrease certainly lies with the fall in the use of Pb additives in Brazil at that time (Wolff and Suttie, 1994; Barbante et al., 1997). But the mid 1980's are also the time when Australian alkyl lead consumption appears to begin to decrease. Interestingly, significant quantities of American alkyl lead were imported into Australia about 1980. The bulk of the remainder was from the UK. After ~1980, most alkyl lead came from the UK, giving 206/207 ratio of about ~1.06 in Perth aerosol. Australian alkyl Pb imports fell off steeply between 1985 (10.7 kt) and 1994 (3.3 kt). This is consistent with the decrease in Pb concentrations and 206/207 ratios from the early 1980's in the snow of Coats Land.

A few words should be said about possible contributions from human activities in Antarctica. It has been shown that emissions from scientific stations probably account for only a limited percentage of the fallout to the continent (Boutron and Wolff, 1989). Moreover, a study conducted around Halley station could not detect any contamination from the station beyond about 10 km (Suttie and Wolff, 1993). Since the two nearest stations (Halley and General Belgrano) are more than 150 km from our sampling sites, it is then very likely that there is no significant influence from these stations. This is probably also the case for emissions from the scientific traverses in Coats Land during the 1960's, since the sampling site were at least 30 km away from the tracks of these previous traverses.

A problem however lies with flights of piston-engined aircrafts in this area, especially soviet IL14 aircraft which supplied the former Druzhnaya station during Austral summer from the mid 1970s to the mid 1980s (Boutron and Wolff, 1989). It has been estimated that the corresponding emissions could have caused an increase of about 2 pg/g in the snow averaged over the year (Wolff and Suttie, 1994). There are however some indications that flying was probably concentrated in Coats Land and in the nearby Filchner Ice Shelf in austral summers 1976/77, 1977/78 and 1979/1980 (Wolff and Suttie, 1994). Contributions from these flights could tentatively have played a role in some of the high summer values observed in our data.

3 - 7 Short term (intra-annual) variations

In the previous sections, we have focused the discussion on long-term time trends. Let us now have a look at short-term (intra-annual) variations for the time periods covered by the pit samples. The very detailed subsampling performed on various snow blocks with centimetre scale resolution provides an interesting insight into short term variations, which is not the case for the time period covered by the core samples. To our knowledge, it is the first detailed study of this kind ever performed.

To help with the interpretation of the observed variations, we have systematically measured various anions and cations by Ion Chromatography on parallel subsamples, to help to resolve the seasons. At this site, Na concentrations are found to peak in winter/autumn months, while Ba concentrations rather peak in spring times.

As a first example, Fig. 9 shows the short term variations observed for the depth interval from 62 to 12 cm (snow dated from 1983/1986). The Na profile shows two maxima (depths of ~21-23 and ~48-50 cm) which probably characterise winter layers. The Ba profile also shows two maxima, but at different depths (~25-29 and ~50-54 cm) which probably characterise spring layers. Fig. 9 shows pronounced variations of both Pb concentrations and 206/207 ratio. It illustrates the large intra annual variability of Pb inputs to Coats Land. These variations appear to be rather complicate: very different 206/207 ratios can be observed for samples with the same Pb concentrations. It indicates that if the anthropogenic contribution remains dominant whatever the season for snow dated from the mid 1980s, there are pronounced changes in the origin of Pb within the year. From Fig. 9, it appears that high 206/207 ratios are rather observed when Ba and/or Na concentrations are high, i.e. during spring and winter times. We are not aware of comprehensive data on isotopic source signatures for atmospheric lead for the mid 1980's such as those recently published by Bollhöfer and Rosman (2000) for 1994-1999. These last data show that the 206/207 ratio was quite low (~1.08) for southern tip of South America and southerly population centres in Australia and South Africa. Conversely, Pb with more radiogenic ratios was found to come from centres further North like Brazil (~1.15-1.18), Argentina (~1.15) and Northern Chile (~1.18 in Santiago). Fig. 9 then suggests that Pb from further North is reaching the Coats Land site preferentially in the austral spring/winter. This would be consistent with enhanced dust levels at that time indicated by the higher Ba concentrations.

Another example is given in Fig. 10, which shows the observed variations for the depth interval 744-761 cm (snow dated from 1922/1924). Again the data show large intra annual

variations of the 206/207 ratio (range: 1.118-1.178), with the most radiogenic ratios being observed when Na is at its maximum, i.e. in austral spring/winter. Of course, no data on isotopic source signatures are available for the 1920's. At that time, Pb emissions to the atmosphere in the Southern Hemisphere largely originated from mining and smelting activities (Wolff and Suttie, 1994; Wolff et al., 1999). Available ore data tentatively suggest that the more radiogenic ratios could correspond to South America mining and smelting, while non-radiogenic ratios would rather correspond to enhanced inputs from Australia and/or South Africa.

IV. Conclusion

We have presented here the first comprehensive data on changes in Pb isotopic ratios in Antarctic snow since the mid nineteenth century obtained from a site in the Atlantic sector (Weddell Sea) in Antarctica. It will now be interesting to obtain similar time series from other selected sites in Antarctica, especially in the Ross Sea sector, which is another important location of deep-water formation of the World Ocean, and in the Indian Ocean sector which is facing Australia. Also, it will be necessary to obtain comprehensive time series of Pb isotopes in ancient Antarctic ice dated from the last climatic cycles.

V. Acknowledgements

This research was supported in France by the Institut Universitaire de France, the Ministère de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire, the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, the Institut National des Sciences de l'Univers and the University Joseph Fourier of Grenoble. In Australia, it was supported by a research grants from the Australian Research Council (A39938047) and the Antarctic Science Advisory Committee (No. 1092) in the Glaciology Sections. In the UK, it was supported by the British Antarctic Survey and the Natural Environment Research Council. We thank Ash Morton who assisted with the sampling in Antarctica and Paul Vallelonga who assisted with the isotopic analyses. We are indebted to our late colleague Clair C. Patterson who pioneered the very first accurate measurements of Pb in Antarctic snow and whose enthusiasm will remain a continual stimulus for us in the future.

VI. References

- Alleman L. Y., Church T. M., Ganguli P., Véron A. J., Hamelin B. and Flegal A. R. (2001a) Role of oceanic circulation on contaminant lead distribution in the South Atlantic. *Deep Sea Res.*, **48**, 2855-2876.
- Alleman L. Y., Church T. M., Véron A. J., Kim G., Hamelin B. and Flegal A. R. (2001b) Isotopic evidence of contaminant lead in the South Atlantic troposphere and surface waters. *Deep Sea Res.*, **48**, 2811-2827.
- Barbante C., Turetta C., Capodaglio G. and Scarponi G. (1997) Recent decrease in the lead concentration of the Antarctic snow. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **68**, 457-477.
- Barbante C., Turetta C., Gambaro A., Capodaglio G. and G. Scarponi (1998) Sources and origins of aerosols reaching Antarctica as revealed by lead concentration profiles in shallow snow. *Ann. Glaciol.* **27**, 674-678.
- Barreiro B. (1983) Lead isotopic compositions of South Sandwich Island volcanic rocks and their bearing on magmagenesis in intra-oceanic island arcs. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 817-822.
- Bollhöfer A. and Rosman K. J. R. (2000) Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3251-3262.
- Bollhöfer A. and Rosman K. J. R. (2001) Isotopic source signatures for atmospheric lead: II the Northern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1727-1740.
- Boutron C. F. (1990) A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis. *Fresenius Z. Analyt. Chem.* **337**, 482-491.
- Boutron C. F. and Patterson C. C. (1986) Lead concentration changes during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature* **323**, 222-225.
- Boutron C. F. and Wolff E. W. (1989) Heavy metal and sulphur emissions to the atmosphere from human activities in Antarctica. *Atmos. Environ.* **23**, 1669-1675.
- Boutron C.F. and Patterson C.C. (1987) Relative levels of natural and anthropogenic lead in recent Antarctic snow. *J. Geophys. Res.* **92**, 8454-8464.

Candelone J.P., Hong S. and Boutron C.F. (1994) An improved method for decontaminating polar snow and ice cores for heavy metals analysis. *Analyt. Chim. Acta* **299**, 9-16.

Capodaglio G., Barbante C. and Cescon P. (2001) Trace metals in Antarctic sea water. In: *Environmental contamination in Antarctica: A challenge to analytical chemistry*. S. Caroli, P. Cescon and D. Walton Eds., Elsevier.

Chisholm W., Rosman K.J.R., Boutron C.F., Candelone J.P. and Hong S. (1995) Determination of lead isotopic ratios in Greenland and Antarctic snow and ice at picogram per gram concentrations. *Analyt. Chim. Acta* **311**, 141-151.

Chow T. J. and Patterson C. C. (1962) The occurrence and significance of Pb isotopes in pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 263-308.

Chow T. J., Snyder C. B. and Earl J. L. (1975) Isotopes ratios of lead as pollutant source indicators. *Isotope Ratios as Pollutant Source and Behaviour Indicators*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, pp. 95-108.

Flegal A. R., Maring H. and Niemeyer S. (1993) Anthropogenic lead in Antarctic sea water. *Nature* **365**, 242-244.

Hong S., Candelone J. P., Patterson C.C. and Boutron C. F. (1994) Greenland ice evidence of hemispheric pollution for lead two millennia by Greek and Roman civilisations. *Science* **265**, 1841-1843.

Imperial Institute (1920-1948) *The Mineral Industry of the British Empire and Foreign Countries. Statistical Summary (Production, Imports and Exports)*, His Majesty's Stationery Office, London, U.K.

Imperial Mineral Resources Bureau (1913-1920) *The Mineral Industry of the British Empire and Foreign Countries. Statistical Summary (Production, Imports and Exports)*, His Majesty's Stationery Office, London, U.K.

Matsumoto A. and Hinkley T.K. (2001) Trace metal suites in Antarctic pre-industrial ice are consistent with emissions from quiescent degassing of volcanoes worldwide. *Earth Planet. Sci. Lett.* **186**, 33-43.

Natural Environment Research Council (1952-1970) *Statistical Summary of the Mineral Industry. World Productions, Imports and Exports.* , Inst. Geol. Sci. Miner. Resour. Div. Her Majesty's Stationery Office, London, U.K.

Natural Environment Research Council (1970-1990) *Statistics. Productions: Exports and Imports.* , Inst. Geol. Sci. Miner. Stat. Econ. Unit. Her Majesty's Stationery Office, London, U.K.

Ng A. and Patterson C. C. (1981) Natural concentrations of lead in ancient Arctic and Antarctic ice. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 2109-2121.

Nriagu J. O. (1989) Natural versus anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere In *Control and fate of atmospheric trace metals* (eds. J. M. Pacyna and B. Ottar). NATO ASI Series, Kluwer Academic, Dordrecht, **C 268**, pp. 3-13.

Nriagu J. O. (1990) The rise and fall of leaded gasoline. *The Sci. Tot. Environ.* **92**, 13-28.

Palais J. M., Kirchner S. and Delmas R. J. (1990) Identification of some global volcanic horizons by major elements analysis of fine ash in Antarctic ice. *Ann. Glaciol.* **14**, 216-220.

Planchon F.A.M., Boutron C.F., Barbante C., Wolff E.W., Cozzi G., Gaspari V., Ferrari C. P. and Cescon P. (2001) Ultrasensitive determination of heavy metals at the sub picogram per gram level in ultraclean large size Antarctic snow samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, in press.

Rosman K.J.R. (2001) Natural isotopic variations in lead in polar snow and ice as indicators of source regions. In: *Environmental contamination in Antarctica: A challenge to analytical chemistry*. S. Caroli, P. Cescon and D. Walton Eds., Elsevier.

Rosman K.J.R., Chisholm W., Boutron C.F., Candelone J.P. and Görlach U. (1993) Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960's. *Nature* **362**, 333-334.

Rosman K.J.R., Chisholm W., Boutron C.F., Candelone J.P. and Hong S. (1994a) Isotopic evidence to account for changes in the concentrations of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3265-3269.

-
- Rosman K.J.R., Chisholm W., Boutron C.F., Candelone J.P. and Patterson C.C. (1994b) Anthropogenic lead isotopes in Antarctica. *Geophys. Res. Lett.* **21**, 2669-2672.
- Rosman K.J.R., Chisholm W., Hong S., Candelone J.P. and Boutron C.F. (1997) Lead from Carthaginian and Roman Spanish mines isotopically identified in Greenland ice dated from 600 BC to 300 AD. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3413-3416.
- Rosman K.J.R., Chisholm W., Boutron C.F., Candelone J.P., Jaffrezo J.L. and Davidson C.I. (1998a) Seasonal variations in the origin of lead in snow at Dye 3, Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **160**, 383-389.
- Rosman K.J.R., Chisholm W., Boutron C.F., Hong S., Edwards R., Morgan V. and Sedwick P.N. (1998b) Lead isotopes and selected metals in ice from Law Dome, Antarctica. *Ann. Glaciol.* **27**, 349-354.
- Rosman K.J.R., Chisholm W., Boutron C.F. and Candelone J.P. (1999) Lead isotopes as tracers of pollution in snow and ice. *Korean J. Polar Res.* **10**, 53-58.
- 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.
- Simkin T. and Siebert L. (1994) *Volcanoes of the world*. Geoscience press. Tucson, Arizona, USA. 349pp.
- Sun S. S. and Hanson G. N. (1975) Origin of Ross Island basaltoids and limitations upon the heterogeneity of mantle source for alkali basalts and nephelinites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **52**, 77-106.
- Suttie E. D. and Wolff E. W. (1992a) Preconcentration method for electrothermal atomic absorption spectrometric analysis for heavy metals in Antarctic snow at sub-ng/kg. *Anal. Chim. Acta* **258**, 229-236.
- Suttie E. D. and Wolff E. W. (1992b) Seasonal input of heavy metals to the Antarctic snow. *Tellus* **44B**, 351-357.
- Suttie E. D. and Wolff E. W. (1993) The local deposition of heavy metal emissions from point sources in Antarctica. *Atmos. Environ.* **27A**, 1833-1841.

Swaine D. J. (1977) Trace elements in coal. *In: Proceedings of the 11th Annual Conference on Trace Substances in Environmental Health*, University of Missouri, Columbia, Missouri, USA, 7-9 June, pp. 107-116.

The Associated Octel Company (various years) *Worldwide Gasoline Survey*, The Associated Octel Company Limited, London, UK.

United Nations (various years) *United Nations Statistical Yearbooks*, United Nations, New York, USA.

Vallelonga P., Van de Velde K., Candelone J.P., Ly C., Rosman K.J.R., Boutron C.F., Morgan V.I. and Mackey D.J. (2001) Recent advances in measurement of Pb isotopes in Polar ice and snow at sub-picogram per gram concentrations using Thermal Ionisation Mass Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, (in press).

Wedepohl K. H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1217-1232.

Wolff E. W. and Suttie E. D. (1994) Antarctic snow record of southern hemisphere lead pollution. *Geophys. Res. Lett.* **21**, 781-784.

Wolff E.W., Suttie E.D. and Peel D.A. (1999) Antarctic snow record of cadmium, copper and zinc content during the twentieth century. *Atmos. Environ.* **33**, 1535-1541.

Zreda-Gostynska G., Kyle P. R., Finnegan D. and Prestbo K. M. (1997) Volcanic gas emissions from Mount Erebus and their impact on the Antarctic environment. *J. Geophys. Res.* **102**, 15,039-15,055.

26

Chapitre 5: 150 années de composition isotopique du plomb dans la neige Antarctique

block ^a	depth ^b (cm)	year	concentration (pg/g)		EF _{crust} ^c	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U ^d	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U ^d	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	U ^d
			Ba	Pb							
Org 4	6	1990.6	1.4	1.4	39	1.133	0.006	2.388	0.008	17.38	0.55
	9	1990.4	5.5	0.5	4	1.138	0.006	2.394	0.013	17.48	0.50
	13	1990.1	0.9	0.3	14	1.147	0.007	2.405	0.017	18.30	1.94
	18	1989.7	1.2	0.1	4	1.165	0.021	2.407	0.042	19.42	3.69
	23	1989.4	1.6	0.1	2	1.101	0.034	2.243	0.091	17.59	3.36
B1	12	1986.2	2.9	6.2	83	1.129	0.003	2.394	0.010	17.55	0.22
	15	1985.8	0.9	2.7	111	1.117	0.003	2.382	0.006	17.18	0.07
	20	1985.5	2.1	7.0	133	1.129	0.002	2.394	0.003	17.49	0.10
	25	1985.3	6.0	11.2	73	1.155	0.003	2.415	0.006	17.99	0.19
B2	42	1984.2	2.0	5.8	113	1.139	0.014	2.405	0.023	17.39	1.39
	47	1983.9	3.3	6.1	72	1.158	0.004	2.426	0.022	17.95	0.10
	50	1983.6	4.5	6.1	53	1.154	0.005	2.422	0.011	18.03	0.21
	54	1983.3	1.1	3.3	118	1.139	0.005	2.405	0.005	17.61	0.25
	58	1983.0	1.1	5.7	200	1.134	0.005	2.399	0.013	17.60	0.12
B10	111	1979.1	1.4	2.6	72	1.155	0.004	2.421	0.009	17.73	0.31
	115	1978.7	0.7	2.7	141	1.135	0.002	2.402	0.012	17.30	0.20
	120	1978.4	1.3	3.6	110	1.146	0.005	2.410	0.009	17.62	0.27
	125	1978.1	1.9	6.7	137	1.163	0.003	2.435	0.004	18.11	0.15
B11	142	1977.0	9.7	3.0	12	1.163	0.009	2.428	0.020	18.20	0.76
	145	1976.8	3.9	9.2	94	1.152	0.002	2.417	0.004	17.90	0.09
	147	1976.7	3.5	5.4	61	1.156	0.005	2.415	0.010	18.01	0.12
	148	1976.6	2.1	3.6	69	1.147	0.002	2.408	0.006	17.98	0.34
	151	1976.4	4.3	5.7	52	1.156	0.002	2.416	0.010	18.04	0.41
	152	1976.3	1.8	2.7	58	1.136	0.004	2.393	0.014	17.48	0.43
	155	1976.1	0.5	2.0	178	1.135	0.004	2.402	0.013	17.47	0.35
	158	1975.9	0.5	2.2	194	1.125	0.007	2.396	0.012	17.38	0.22
B12	170	1975.0	3.4	5.1	59	1.161	0.002	2.425	0.006	17.68	0.27
	175	1974.7	8.3	11.4	54	1.148	0.002	2.417	0.005	17.81	0.15
	182	1974.3	7.1	10.9	60	1.149	0.002	2.414	0.005	17.71	0.22
	185	1974.0	3.5	6.2	69	1.134	0.003	2.404	0.010	17.55	0.21
	190	1973.9	1.8	4.8	107	1.132	0.006	2.398	0.009	17.31	0.08
B19	205	1972.6	1.7	2.4	54	1.133	0.006	2.405	0.011	17.66	0.44
	209	1972.3	3.6	6.8	75	1.137	0.002	2.405	0.006	17.78	0.07
	212	1972.1	8.6	4.2	19	1.139	0.004	2.401	0.009	17.82	0.15
	214	1971.9	5.5	4.5	33	1.147	0.008	2.412	0.004	17.76	0.28
	219	1971.6	0.9	0.7	30	1.135	0.003	2.401	0.010	17.75	0.23
	224	1971.3	1.0	0.6	23	1.152	0.004	2.411	0.023	19.25	2.77
	227	1971.0	0.9	1.0	43	1.137	0.007	2.407	0.025	18.16	0.50
B20	247	1969.6	4.5	7.4	64	1.134	0.002	2.408	0.009	17.54	0.10
	252	1969.3	3.4	7.4	84	1.134	0.004	2.405	0.009	17.65	0.10
	257	1968.8	2.8	7.1	98	1.133	0.002	2.410	0.007	17.58	0.14
	262	1968.4	2.6	5.2	80	1.137	0.001	2.411	0.005	17.78	0.12
B21	280	1967.3	4.4	0.6	6	1.138	0.006	2.410	0.010	17.69	0.31
	284	1967.0	3.1	3.0	38	1.131	0.001	2.404	0.005	17.69	0.14
	286	1966.8	10.5	3.1	12	1.142	0.004	2.418	0.010	17.65	0.28
	289	1966.6	7.3	5.9	32	1.151	0.005	2.427	0.010	18.12	0.27
	293	1966.3	12.6	10.8	34	1.138	0.002	2.411	0.007	17.65	0.06
	298	1965.9	2.0	2.7	52	1.141	0.006	2.408	0.009	17.65	0.52

B28	312	1964.9	5.1	5.0	38	1.138	0.005	2.414	0.143	17.41	1.06
	315	1964.7	1.1	1.3	47	1.114	0.012	2.385	0.005	16.84	0.68
	319	1964.4	3.3	2.8	33	1.138	0.004	2.403	0.005	17.65	0.19
	323	1964.0	1.9	2.5	52	1.114	0.002	2.384	0.004	17.30	0.12
	327	1963.7	4.5	4.7	41	1.133	0.002	2.409	0.006	17.58	0.26
	331	1963.5	3.9	4.4	45	1.137	0.002	2.411	0.002	17.70	0.18
B29	348	1962.2	0.8	1.0	47	1.125	0.005	2.396	0.014	17.45	0.25
	352	1961.8	3.3	2.7	32	1.134	0.006	2.404	0.011	17.62	0.08
	356	1961.5	6.4	5.1	31	1.132	0.011	2.404	0.007	17.51	0.63
	360	1961.2	4.8	6.0	49	1.131	0.005	2.397	0.013	17.52	0.12
B30	380	1959.9	1.5	1.5	41	1.149	0.009	2.424	0.008	17.77	0.23
	383	1959.3	0.4	0.8	72	1.143	0.006	2.404	0.013	17.82	0.32
	389	1958.9	6.0	3.6	24	1.123	0.006	2.396	0.002	17.46	0.06
	392	1958.6	6.9	2.6	15	1.144	0.011	2.417	0.016	17.80	0.26
B39	477	1951.8	2.8	1.4	20	1.155	0.004	2.428	0.009	17.69	0.34
	481	1951.5	3.8	1.6	16	1.171	0.007	2.434	0.009	18.00	0.37
	486	1951.1	6.0	1.5	10	1.163	0.006	2.435	0.012	17.63	0.48
	490	1950.8	7.2	3.0	17	1.200	0.004	2.461	0.010	18.42	0.20
	494	1950.4	6.1	1.9	12	1.163	0.007	2.432	0.009	17.99	0.19
B48	572	1944.0	2.7	1.6	23	1.148	0.004	2.418	0.008	17.80	0.18
	577	1943.6	3.7	0.8	9	1.152	0.006	2.417	0.011	17.77	0.69
	583	1943.1	7.8	2.7	14	1.145	0.007	2.420	0.007	17.70	0.35
	588	1942.7	3.0	0.6	8	1.174	0.006	2.427	0.010	18.46	0.53
B65	744	1923.5	3.5	5.6	63	1.141	0.009	2.416	0.009	17.78	0.34
	749	1923.0	2.8	1.7	24	1.118	0.004	2.388	0.008	17.32	0.14
	754	1922.6	4.7	8.2	69	1.178	0.008	2.446	0.007	18.28	0.10
	759	1922.1	2.6	4.8	73	1.173	0.008	2.438	0.022	18.17	0.50
B66	774	1920.8	4.3	3.2	30	1.165	0.003	2.437	0.010	18.00	0.21
	784	1919.9	4.7	2.9	24	1.158	0.003	2.432	0.013	17.60	0.74

^a Reference of the snow blocks. B1-B66 were collected at site A; Org4 was collected at site B

^b For B1-B66, the surface corresponds to the austral summer 1986/87; for Org4, the surface correspond to the austral summer 1990/91.

^c Crustal enrichment for Pb, calculated with Ba as crustal reference (see text)

^d Uncertainties are 95% confidence intervals

Table 1. Pb and Ba concentrations and Pb isotopic ratios measured in snow dated from 1919 to 1990, collected in Coats Land, Antarctica

core section ^a	depth ^b (cm)	year	concentration (pg/g)		EF _{crust} ^c	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U ^d	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U ^d	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	U ^d
			Ba	Pb							
CLF1 IC 1	844	1914	6.7	2.48	15	1.152	0.010	2.435	0.007	17.83	0.57
CLF1 IC 3	878	1911	5.5	6.50	46	1.163	0.002	2.440	0.005	18.04	0.34
CLF1 IC 4	891	1910	5.9	1.85	12	1.163	0.005	2.438	0.005	17.79	0.58
CLF1 IC 5	911	1908	4.6	1.74	15	1.167	0.003	2.435	0.008	18.21	0.29
CLF2 IC 1	926	1907	2.4	4.21	70	1.135	0.004	2.409	0.014	17.77	0.09
CLF2 IC 2	937	1906	5.2	2.13	16	1.153	0.003	2.421	0.006	17.96	0.14
CLF3 IC 1	1006	1899	3.5	3.43	39	1.107	0.007	2.381	0.022	18.78	1.85
CLF3 IC 2	1025	1897	2.3	0.94	16	1.096	0.006	2.372	0.014	16.78	0.42
CLF4 IC 1	1090	1891	4.0	1.05	10	1.135	0.008	2.411	0.021	17.66	0.78
CLF4 IC 2	1110	1888	3.3	0.44	5	1.159	0.016	2.410	0.021	17.94	0.88
CLF6 IC 1	1267	1872	6.9	1.01	6	1.173	0.022	2.445	0.013	17.93	8.72
CLF8 IC 1	1404	1857	2.8	0.16	2	1.195	0.063	2.501	0.085	17.13	13.1 1
CLF8 IC 3	1453	1851	3.7	0.20	2	1.167	0.013	2.439	0.019	18.30	1.53
CLF9 IC 1	1496	1846	4.1	0.26	3	1.174	0.022	2.432	0.031	18.66	1.61
CLF9 IC 2	1521	1843	4.0	0.47	5	1.186	0.007	2.453	0.073	18.80	0.84
CLF10 IC 1	1557	1839	5.1	0.68	5	1.195	0.013	2.454	0.028	18.44	3.43
CLF10 IC 3	1595	1834	10.2	1.05	4	1.208	0.006	2.471	0.007	19.22	0.45

^a Reference of the core sections

^b The surface corresponds to the austral summer 1986-87

^c Crustal enrichment for Pb, calculated with Ba as crustal reference (see text)

^d Uncertainties are 95% confidence intervals

Table 2. Pb and Ba concentrations and Pb isotopic ratios measured in snow dated from 1834 to 1914, collected in Coats Land, Antarctica

Figure Caption

Figure 1: (a) Schematic map of Antarctica and the other continents of the Southern Hemisphere, showing the Coats Land sampling area in the Atlantic sector of Antarctica; (b) Detailed map of the Coats Land area, showing the two sampling sites (labelled A and B).

Figure 2: Decontamination profiles for two typical snow blocks: (a) depth: 0.33-0.66m, snow dated from the mid 1980's; (b) depth 3.08-3.38 m, snow dated from the mid 1960's. First, second and third layers refer to the successive external layers; mean inner refers to the mean value for the inside of the block.

Figure 3: Decontamination profiles for three typical snow core sections: (a) ~9 m depth (mid 1910's); (b) ~10 m depth (early 1900's); (c) ~14 m depth (early 1850's). First, second and third layers refer to the three successive veneer layers chiselled in progression from the outside toward the centre; inner refers to the remaining cylindrical central part obtained when chiselling is completed.

Figure 4: Coats Land, Antarctica: observed changes in (a) Pb crustal enrichment factor and (b) 206/207 ratio in snow from the 1830's to the 1990's. The curves which are shown are four points running mean.

Figure 5: Coats Land, Antarctica: three-isotope plot for snow dated from 1830-1890. Also included are data for Ross Island basalt produced by Erebus volcano (Sun and Hanson, 1975), South Sandwich Islands (SSI) rocks, Chile rocks and pelagic sediments (Chow and Patterson, 1962; Sun, 1980; Barreiro et al., 1983), Dome C Antarctic Holocene and LGM ice (Rosman et al., 1994, 1999) and Taylor Dome Holocene ice (Matsumoto and Hinkley, 2001).

Figure 6: Coats Land, Antarctica: three-isotope plot for snow dated from 1890-1920. Also included are data for South Sandwich Islands (SSI) rocks, Chile rocks and pelagic sediments (Chow and Patterson, 1962; Sun, 1980; Barreiro et al., 1983), Dome C Antarctic Holocene and LGM ice (Rosman et al., 1994, 1999) and typical ores (Bollhöfer and Rosman, 2000).

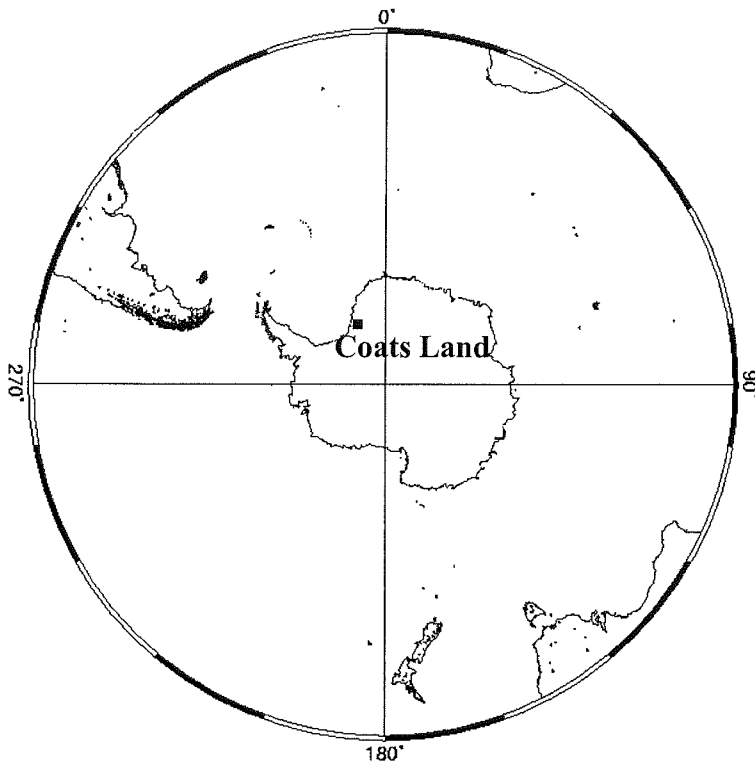
Figure 7: Coats Land, Antarctica: three-isotope plot for snow dated from 1940-1952. Also included are data for South Sandwich Islands (SSI) rocks, Chile rocks and pelagic sediments (Chow and Patterson, 1962; Sun, 1980; Barreiro et al., 1983), Dome C Antarctic Holocene and LGM ice (Rosman et al., 1994, 1999) and typical ores (Bollhöfer and Rosman, 2000).

Figure 8: Coats Land, Antarctica: three-isotope plot for snow dated from 1958-1990. Also included are data for Dome C Antarctic Holocene and LGM ice (Rosman et al., 1994, 1999), East Antarctic snow from D47 and D80 (Rosman et al., 1994), typical ores (Bollhöfer and Rosman, 2000), aerosols from Brazil, Chile, Argentina, South Africa and Australia (Bollhöfer and Rosman, 2000), Antarctic sea water from Scotia sea and Drake passage (Flegal et al., 1993) and South Atlantic aerosols (Alleman et al, 2001b).

Figure 9: Coats Land, Antarctica: short-term variations in Pb concentrations and 206/207 ratio in snow dated from 1983-86. Also shown are changes in Na and Ba concentrations.

Figure 10: Coats Land, Antarctica: short-term variations in Pb concentrations and 206/207 ratio in snow dated from 1922-24. Also shown are changes in Na and Ba concentrations.

a)



b)

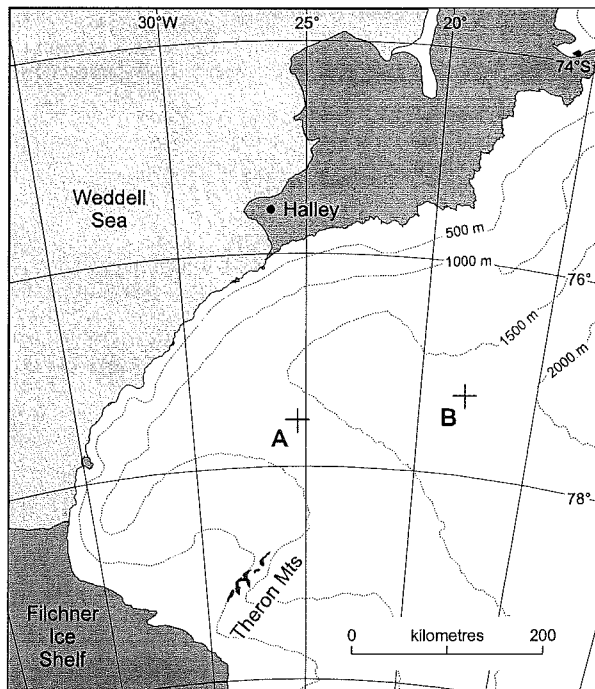


Figure 1

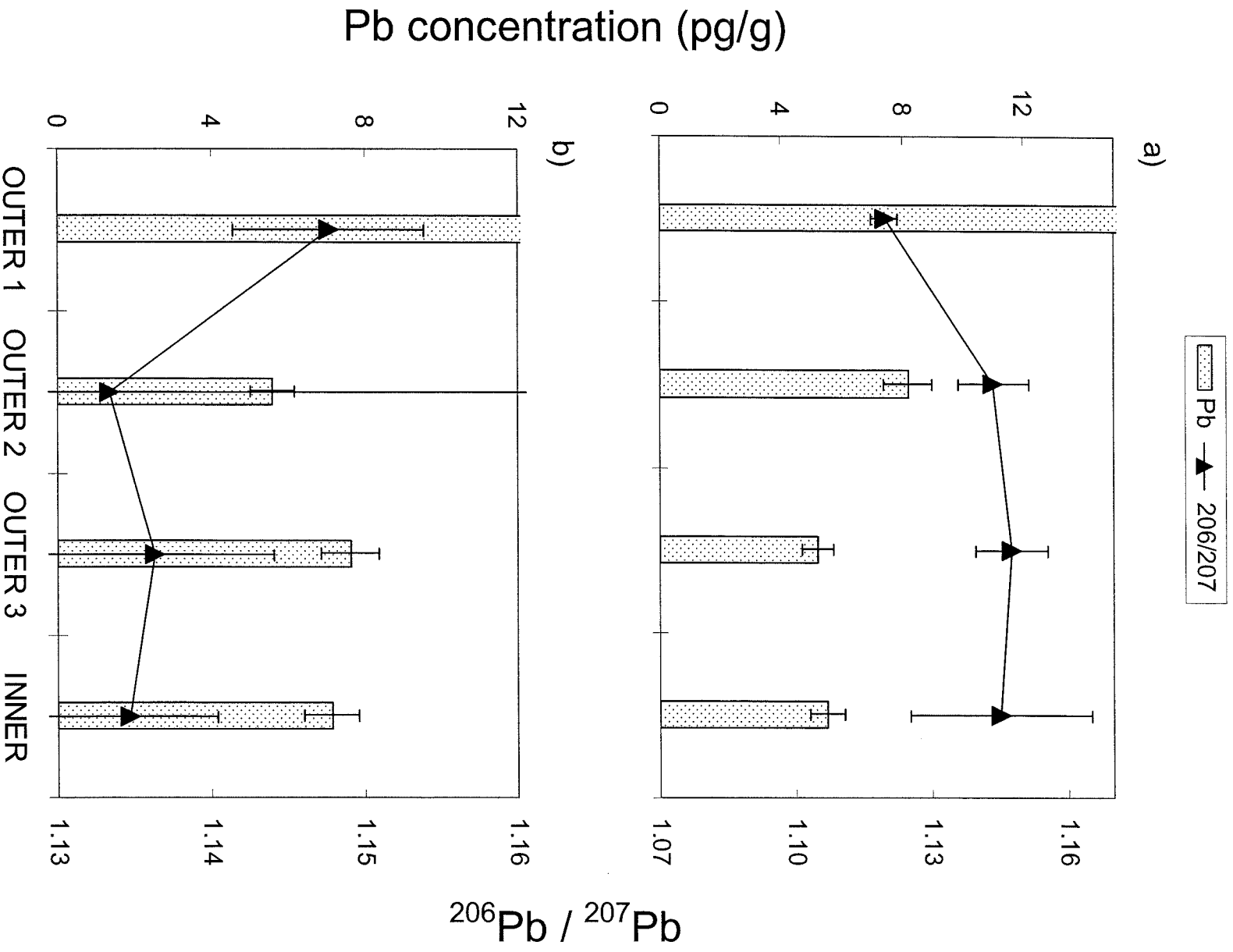


Figure 2

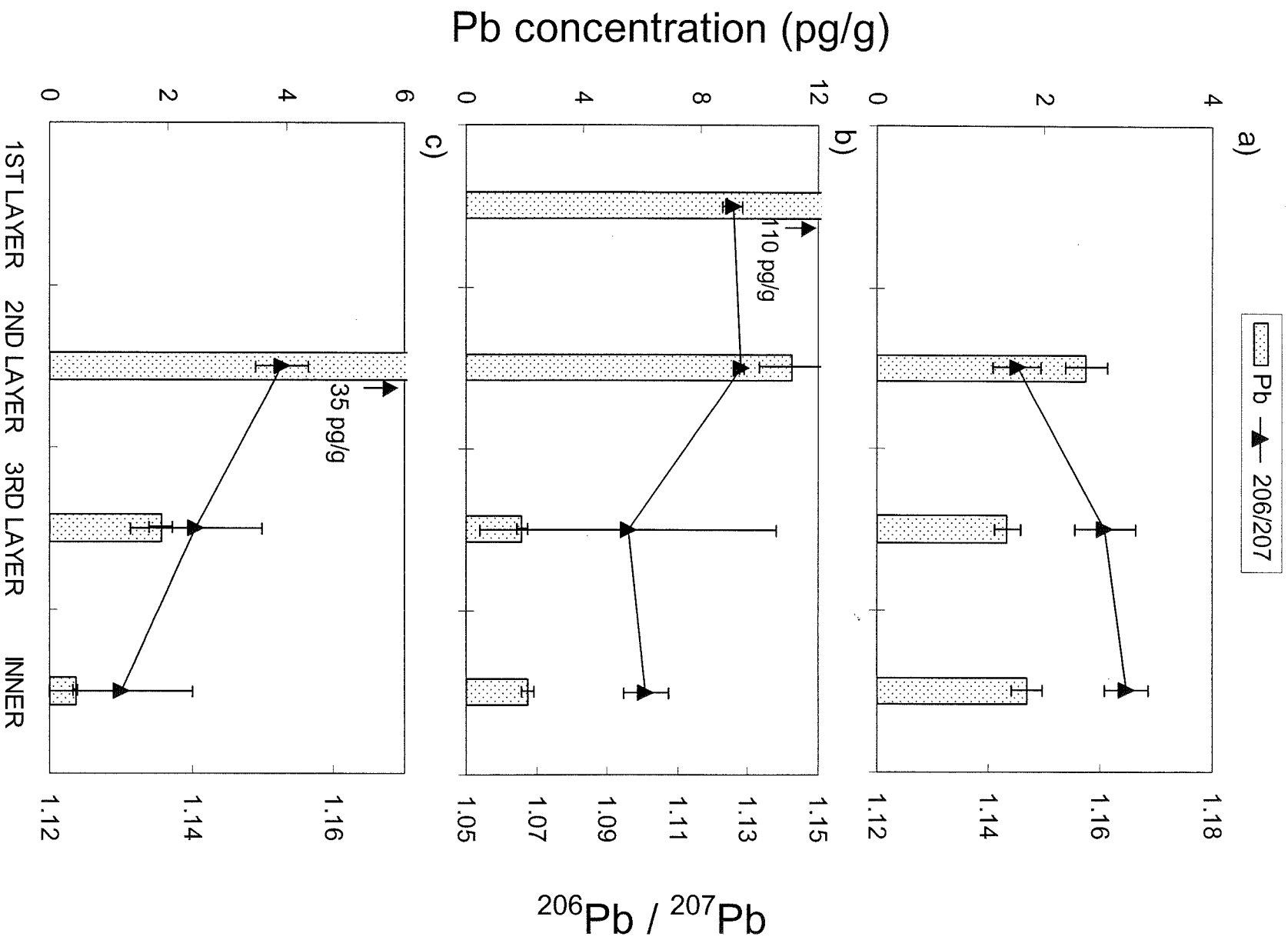


Figure 3

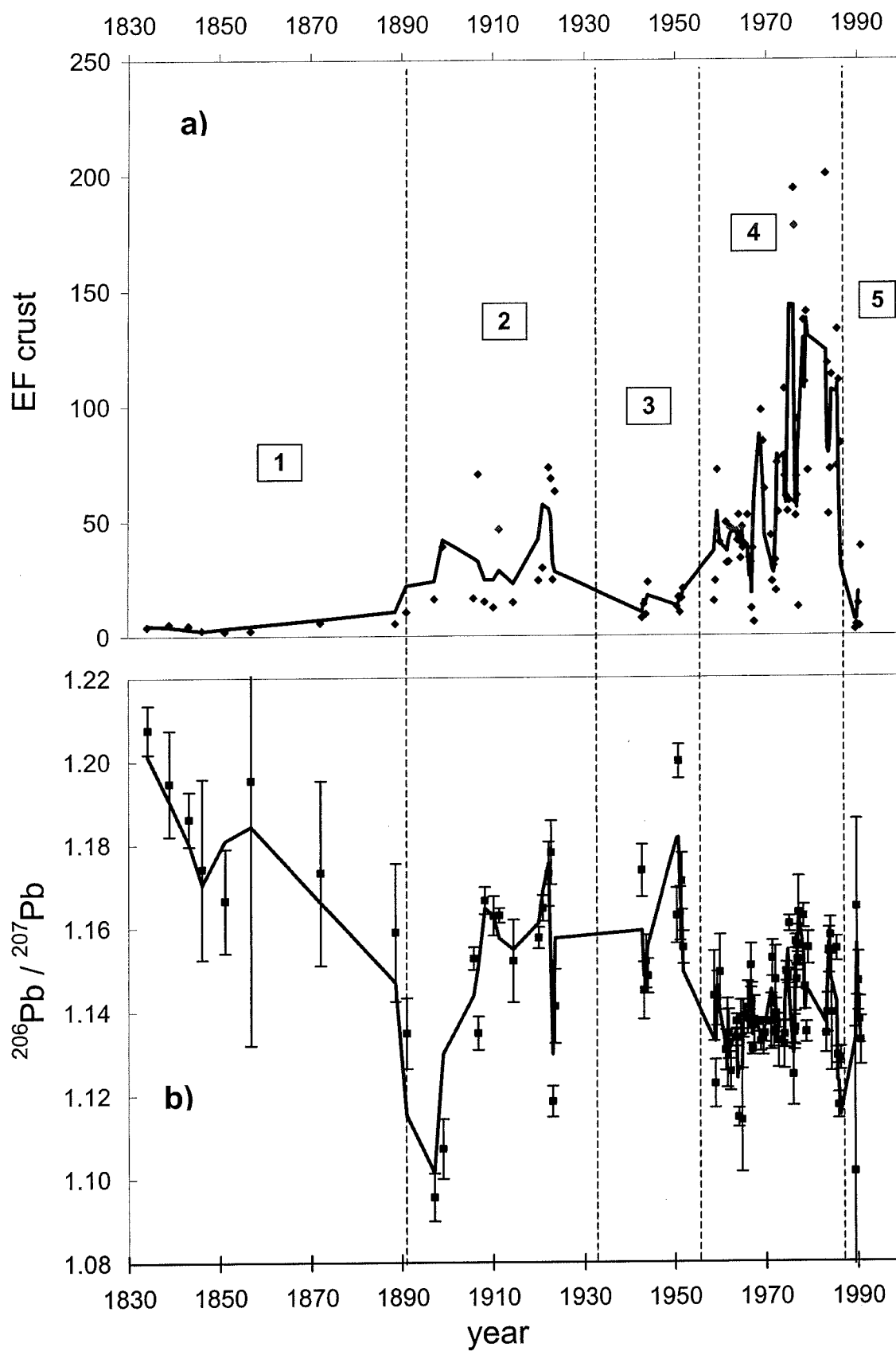


Figure 4

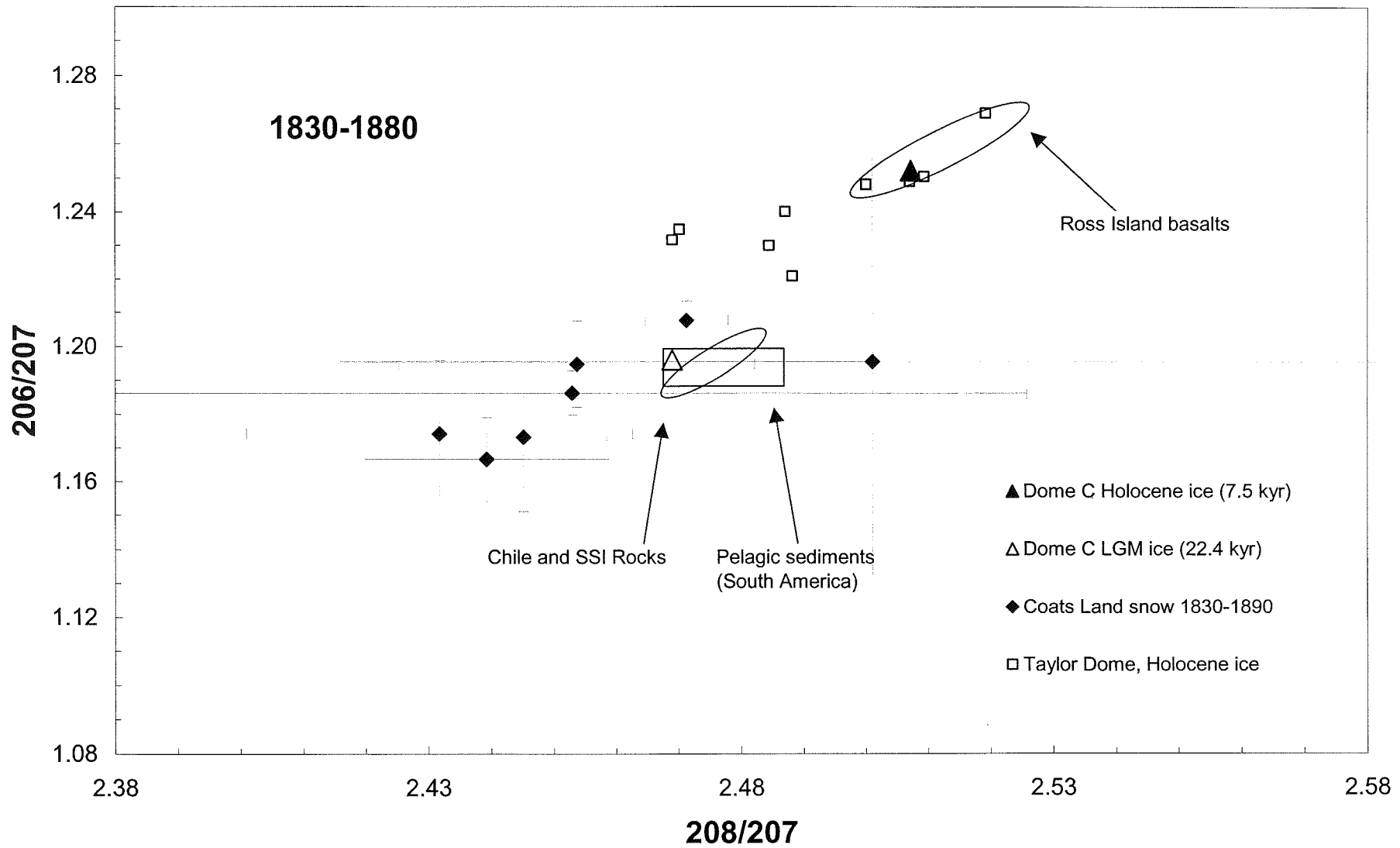


Figure 5

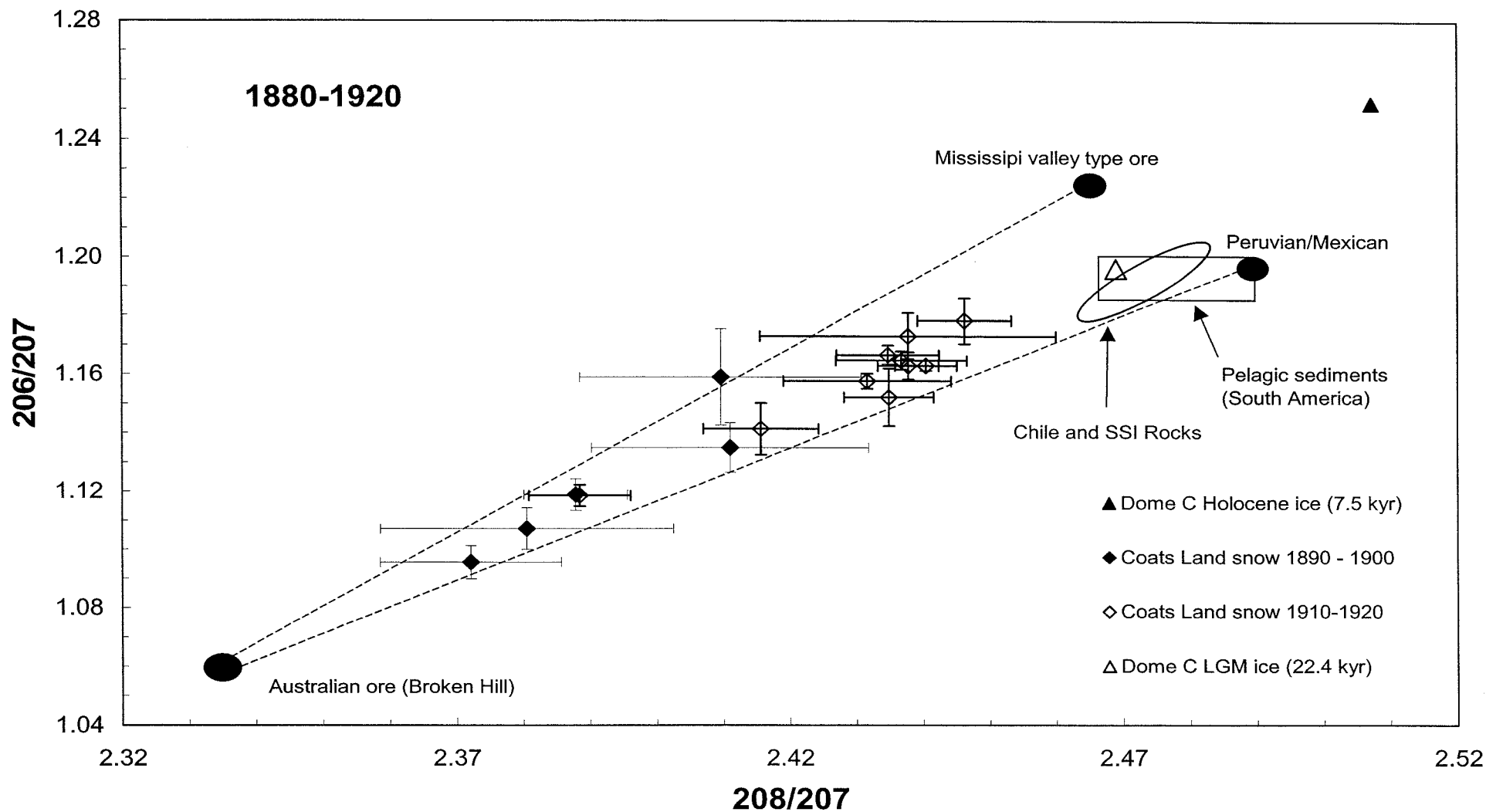


Figure 6

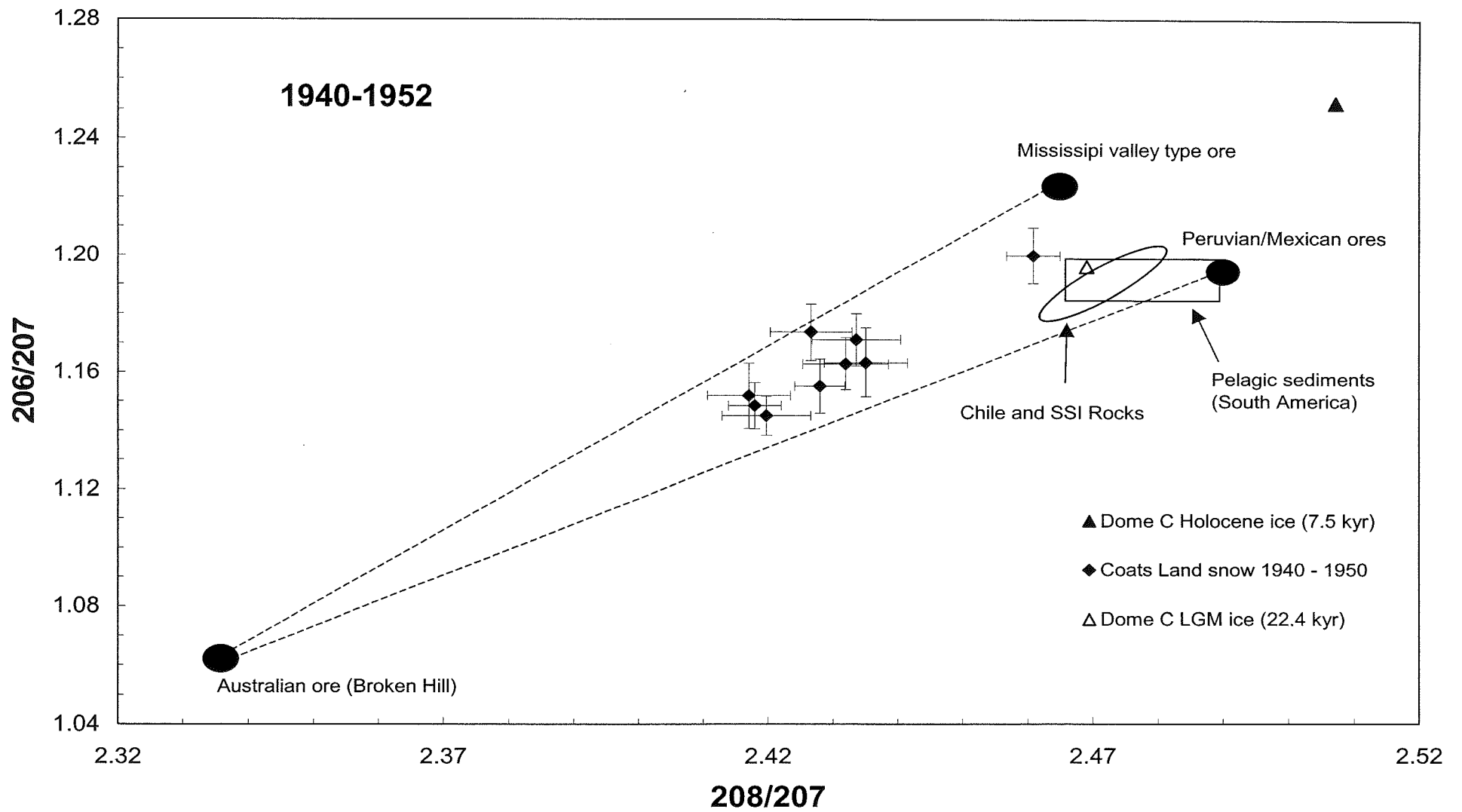


Figure 7

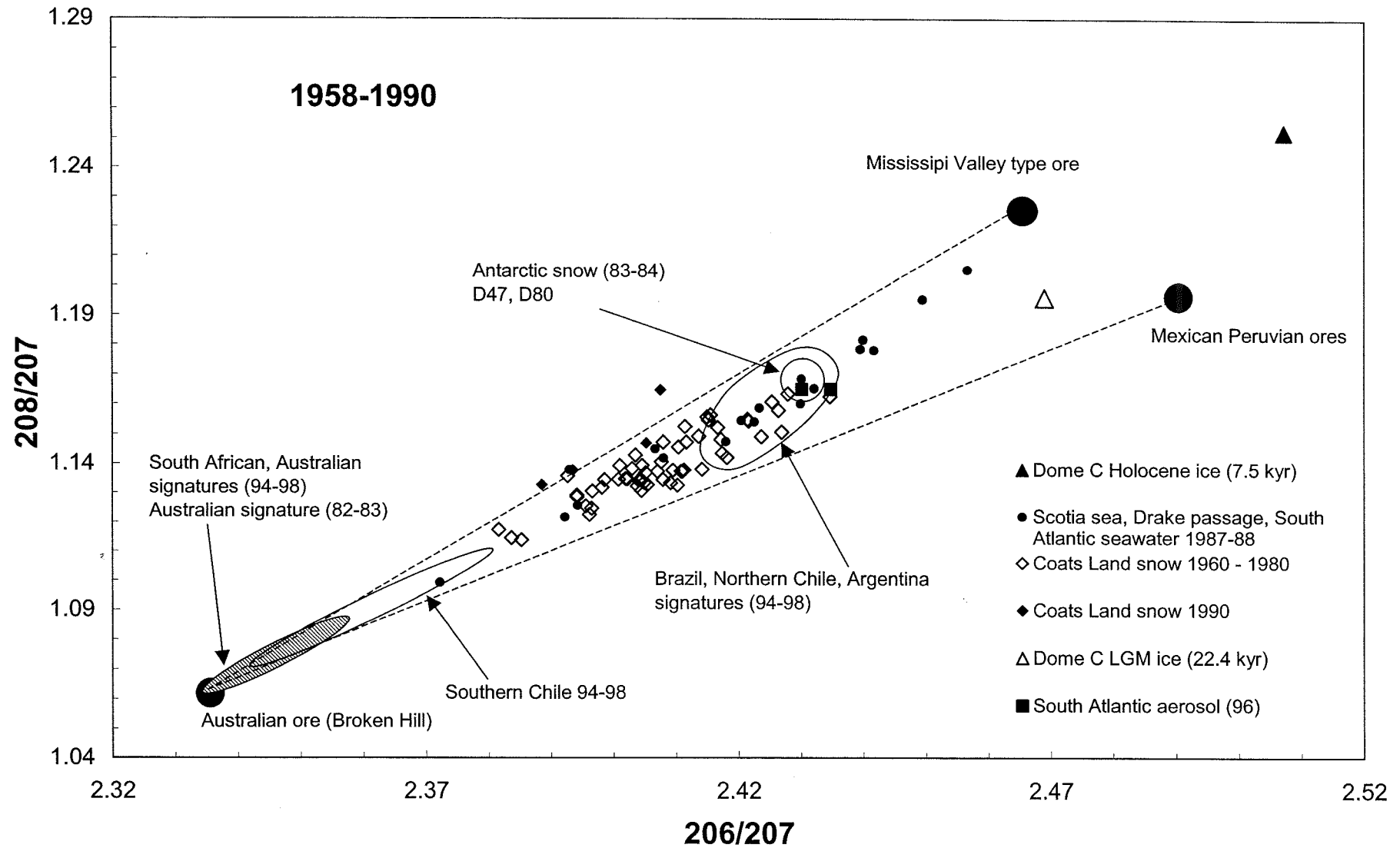


Figure 8

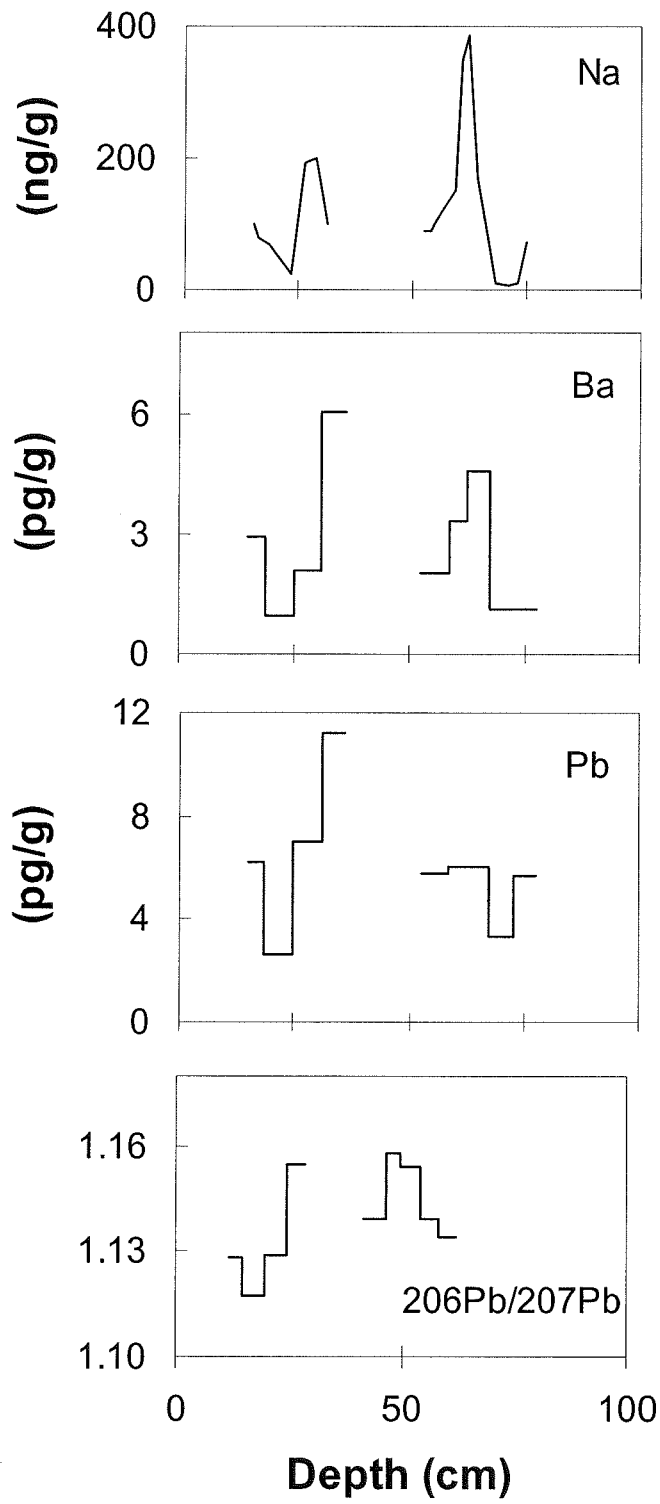


Figure 9

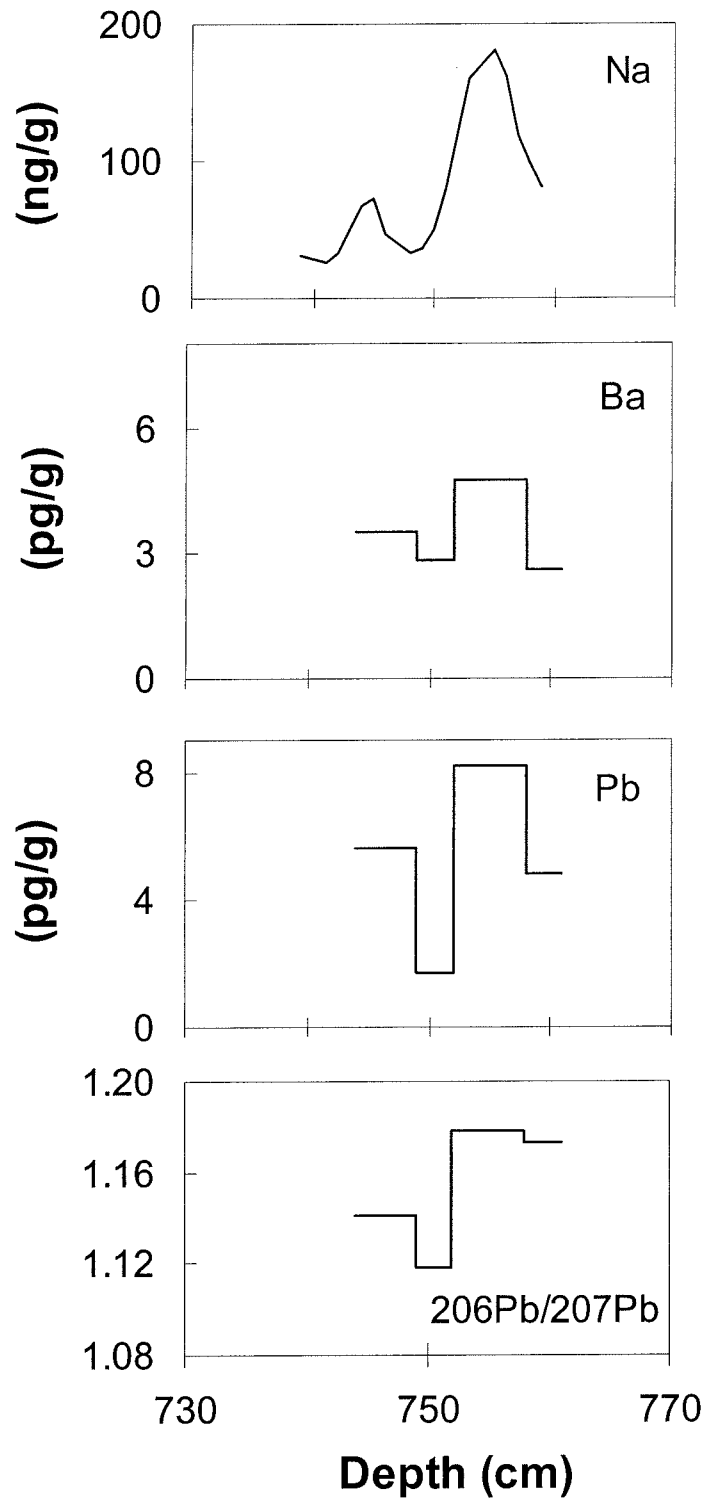


Figure 10

Chapitre 6

Variations des apports atmosphériques en métaux lourds dans la neige Antarctique de la Terre de Coats, depuis le milieu du 19^{ème} Siècle

Frédéric A. M. PLANCHON, Claude F. BOUTRON, Carlo BARBANTE, Giulio COZZI, Vania GASPARI, Eric W. WOLFF, Christophe P. FERRARI and Paolo CESCONE.

(2001) Earth and Planetary Science Letters, soumis.

Résumé

V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U ont été mesurés dans une série d'échantillons de neige, couvrant la période 1834-1990, collectée dans un site isolé, à faible accumulation de la Terre de Coats, Antarctique. Ces métaux ont été analysés par Spectrométrie de Masse à Secteur Magnétique Couplée à un Plasma Induit dans des conditions ultra propres. Les concentrations mesurées sont extrêmement faibles pour la plupart des métaux, aussi bas que $3 \cdot 10^{-15}$ g/g, confirmant la très grande pureté de la neige Antarctique.

Les résultats montrent des tendances contrastées pour les différents métaux. Pour Mn, Ba, Co, Ba et probablement V et Cd, les tendances observées sont peu claires. Par contre, pour Cr, Cu, Zn, Ag, Pb, Bi et U, des augmentations prononcées sont visibles au cours des récentes décennies. Ces augmentations sont attribuées aux émissions atmosphériques de métaux lourds par les activités humaines en Amérique du Sud, Afrique du Sud et Australie; en particulier l'extraction minière et la transformation des métaux non-ferreux au Chili, Pérou, Zaïre, Zambie et en Australie. Cela montre que la pollution atmosphérique par les métaux lourds en Antarctique ne se limite pas au Pb et Cu, mais affecte aussi plusieurs autres métaux. Ces faits démontrent que la pollution atmosphérique par les métaux est réellement globale.

Changes in atmospheric heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-nineteenth century

Frédéric A. M. PLANCHON ^a, Claude F. BOUTRON ^{a, b}, Carlo BARBANTE ^{c, d *}, Giulio COZZI ^c, Vania GASPARI ^c, Eric W. WOLFF ^e, Christophe P. FERRARI ^{a, f} and Paolo CESCO ^{c, d}

^a *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du C.N.R.S., 54, rue Molière, Boîte Postale 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

^b *Observatoire des Sciences de l'Univers et Unité de Formation et de Recherche de Physique, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), Boîte Postale 68, 38041 Grenoble, France*

^c *Department of Environmental Sciences, University of Venice, Ca'Foscari, 30123 Venice, Italy*

^d *Centre for Studies on Environmental Chemistry and Technology-CNR, University of Venice, Ca'Foscari, 30123 Venice, Italy*

^e *British Antarctic Survey, High Cross, Madingley Road, Cambridge CB3 0ET, United Kingdom*

^f *Institut des Sciences et Techniques de Grenoble, Université Joseph Fourier de Grenoble, 28, avenue Benoît Frachon, Boîte postale 53, 38041 Grenoble, France*

**Corresponding author. Phone: +39-041-2348542; Fax: 39-041-2578549;*

Email: barbante@unive.it

Word count excluding the titles, abstract, captions, tables and references: 4510 words

Submitted to "Earth and Planetary Science Letters" on the 30th of November 2001.

Abstract

V, Cr, Mn, Cu, Zn, Co, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi and U have been measured in a series of dated snow samples, covering the period from 1834 to 1990, collected at remote, low accumulation sites in Coats Land, Antarctica. They were determined by ultra sensitive Inductively Coupled Sector Field Mass Spectrometry in ultra clean conditions. Concentrations are found to be extremely low, down to $3 \cdot 10^{-15}$ g/g, for most metals, then confirming the high purity of Antarctic snow. The results show contrasting time trends for the different metals. For Mn, Co, Ba, and possibly V and Cd, no clear time trends are observed. For Cr, Cu, Zn, Ag, Pb, Bi and U, on the other hand, pronounced enhancements are observed during the recent decades. They are attributed to emissions of heavy metals to the atmosphere from human activities in Southern America, Southern Africa and Australia, especially non-ferrous metal mining and smelting in Chile, Peru, Zaire, Zambia and Australia. It shows that atmospheric pollution for heavy metals in the remote Antarctic continent is not limited to Pb and Cu, as previously thought, but also affects several other metals. It is a further indication that atmospheric pollution for heavy metals is really global.

Keywords: *heavy metals, snow, Antarctica, time-trends, global pollution, crustal aerosols, ICP-SFMS.*

1. Introduction

Antarctic snow and ice preserve highly interesting records of the past history of the atmosphere of our planet (see, e.g., [1-5]). Of particular interest is to investigate ancient and recent changes in the occurrence of heavy metals to illustrate the changing amounts of naturally occurring and man-derived aerosols reaching even the most remote parts of our planet [6]. Such studies have however proven to be exceedingly difficult because heavy metals are present at extremely low concentrations in pristine Antarctic snow and ice: the accurate determination of such minute concentrations is then a real analytical challenge. Fully reliable data can be obtained only if utmost precautions are taken to minimise contamination problems from field sampling to laboratory analysis and if ultrasensitive analytical techniques are used. It explains why there are relatively few reliable published data.

Surprisingly, available data are mainly for ancient ice from the last climatic cycle [7-11]. This is mainly because the corresponding samples became available rather early, and contamination problems are somehow easier to control when dealing with ice rather than snow.

On the other hand, there is a lack of reliable comprehensive time series for heavy metals in Antarctic snow dated from the post-industrial revolution period. Published reliable time series [12-17] are indeed for relatively short time periods ranging from ~30 to 70 years and for only few metals (Pb and in some cases Cd, Cu and Zn). Other published data (see, e.g. [18-20]) are very scarce and do not allow any time trends to be assessed.

We present here time series for thirteen metals (Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi and U) in Antarctic snow dated from the 1830's to the 1990's. The samples were collected at a remote mid-altitude site in Coats Land, i.e. a location in the Atlantic sector of Antarctica. The analyses were performed by Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry (ICP-SFMS) and by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS), using ultraclean procedures. The observed time trends are discussed in the light of available information on the different possible natural and anthropogenic sources of these metals.

2. Experimental procedures

2 - 1. Sampling sites

The samples were collected at two remote sites (site A: 77°34'S, 25°22'W; Site B: 77°15'S, 18°05'W) in Coats Land, Antarctica (Fig. 1a). Site A was at 1,420 m altitude, 200 km from the open ocean (summer only), 150 km from any rock outcrop, and 200 km from the nearest scientific station (Fig. 1b). The mean snow accumulation rate is 5.6 cm H₂O/yr, and the mean annual temperature is -27.5°C. Site B was ~150 km east of site A at 1,500 m altitude with a mean annual temperature of -31°C (Fig. 1b). Both sites are more than ~30 km from the lines of previous traverses which took place in the 1960's. One interest of these sites is their location in the South Atlantic sector, Fig 1a, which is likely to be significantly influenced by inputs from South America and South Africa [22, 16]. They are also adjacent to the Weddell Sea, which is one of the main areas of deep water formation in the World Ocean [23].

Most samples were collected at site A during the austral summer 1986/87. Sampling at that site allowed to obtain a continuous sequence of samples from the surface down to a depth of 16.3 m, i.e. snow dated from the early 1830's to 1986. The other samples were collected at site B during the austral summer 1990/91. Sampling at this second site allowed to obtain samples dated from the early 1980's to 1991 (from the surface down to 2 m).

The dating of the samples is based on accumulation rates estimates obtained from a gross beta radioactivity profile [17], confirmed by snow stakes measurements made in the 1960's and between 1986 and 1990. It is probably accurate to better than three years at 8.3 m and better than ten years at 16.3 m.

2 - 2. Field sampling procedures

Part of the samples were obtained as large size snow blocks (~40×30×33 cm) extracted from the walls of two clean hand-dug pits (samples from the surface down to 8.3 m at site A and from the surface down to 2 m at site B). Stringent ultraclean procedures described in full detail in [24] were used to strictly limit contamination brought to the outside of the snow blocks.

The samples collected at site A from 8.3 m to 16.3 m deep were obtained as a snow core (10 cm in diameter) drilled from the bottom of the pit with an acid cleaned auger,

operated by investigators wearing full clean room clothing and shoulder length polyethylene gloves.

All samples were brought back frozen to the laboratory, packed inside double acid cleaned polyethylene bags [24].

2 - 3. Laboratory subsampling

Subsampling took place inside a laminar flow clean bench in a -15°C cold room. The procedures were different for the blocks and the core.

For the snow blocks, external contamination brought during field sampling, transportation and storage was found to be very limited although significant [24]. To get rid of this slight contamination, ~5 cm of snow were trimmed out of each face of the blocks as described in [24]. Various subsamples were then obtained from the inner part of the block.

Contamination brought to the outside of the core was more important. Each core section was therefore decontaminated by mechanically chiselling successive veneers of snow in progression from the outside towards the centre, using ultraclean procedures described in [25].

Each subsample, veneer layer or inner core was melted separately inside the new clean laboratory of the Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE) in Grenoble [24]. Acidified (1 % ultrapure HNO₃) aliquots were then taken in acid cleaned [26] Low Density Polyethylene (LDPE) bottles for the determination of various trace metals by ICP-SFMS and GF-AAS. Additional aliquots were also taken for the determination of anions and cations by Ion Chromatography (IC). All aliquots were kept frozen until analysis.

2 - 4. Determination of trace metals by ICP-SFMS and GF-AAS.

V, Cr, Mn, Co, Cu, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi and U were determined at the Department of Environmental Sciences (DES) in Venice by ICP-SFMS using a Finnigan MAT Element instrument [15, 24, 27]. For most samples, we used a Teflon PFA self aspirating nebuliser (Elemental Scientific, Omaha, NE, USA) in the free running mode. Working conditions and measurement parameters are described in detail in [24]. Special attention was given to possible interferences [24]. Detection limits range from 0.003 pg/g for U to 0.8 pg/g for Cu with an uptake rate of 60-80 µL of sample per minute. Most analyses were performed directly without preconcentration. Part of the snow core sections were however preconcentrated by non-boiling evaporation [28] prior to analysis by ICP-SFMS.

Al, Cd and Zn were determined at LGGE by GF-AAS using a Perkin Elmer Analyst 100 instrument with a Perkin Elmer HGA 800 graphite furnace. Pyrolytically coated graphite tubes with L'vov platform and Electrodeless Discharge Lamps (EDL) were used to improve the sensitivity (as an example the detection limit for Zn was 0.4 pg/g for a 50 µL injection). A preconcentration step (by non-boiling evaporation [28]) was necessary for Cd and in some cases for Zn.

Overall procedural blanks were determined. The corresponding contribution was found to be extremely small in most cases. Typical precisions in terms of relative standard deviations were found to range from 10 % for Ba to 40 % for Bi and Ag.

Pb and Ba were also measured in our samples by Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS). As discussed by Planchon et al. [24], the data obtained by ICP-SFMS and TIMS are in good agreement.

3. Results and discussion

3 - 1. Presentation of the data

Concentrations measured in the sixteen snow blocks and in the twenty two core sections are listed in Table 1. For the snow blocks, the concentrations values given in Table 1 have been obtained by averaging the concentrations measured in the various subsamples which were extracted from the blocks. The missing data in Table 1 correspond to values which were considered to be unreliable. It can be seen in Table 1 that there is good agreement between the values obtained for the deepest snow pit samples and the upper part of the snow core: it confirms the overall consistency of the data set.

Concentrations are found to be extremely low for most metals, then confirming the high purity of Antarctic snow. The lowest concentrations are as low as 0.003 pg/g (U). For part of the metals, the data shown in Table 1 are the first ever obtained for Antarctic snow. This is especially the case for V, Cr, Co, Ag and U.

3 - 2. Comparison with previously published data

Table 2 compares our data for Cu, Zn, Cd and Pb with the few reliable data which were previously published for these metals in Antarctica. The comparison is made for the years 1965-1980, i.e. years which were covered by several studies [12, 13, 14, 17, 22]. It can

be seen that the different data sets are in good agreement despite the fact that they were obtained from locations in different sectors of Antarctica, Fig. 1a.

The only other reliable data to which our data can be compared are scarce data for Cu, Zn, Cd, Pb and Bi in few samples covering very short time periods (a few years at the best, generally in the 1980's) collected at several other locations in Antarctica. They include stakes D47 and D80 in Adélie Land and the geographic South Pole [9, 10, 19], Dolleman Island [29] and Law Dome [20, 21]. Again, the different data sets are in good agreement.

3 - 3. *Crustal enrichment factors*

Fig. 2 shows the observed changes in crustal enrichment factors (EF_c) for the different metals as a function of the age of the snow. For a given metal X, EF_c is defined as: $EF_c(X) = [X/Al]_{\text{snow}}/[X/Al]_{\text{mean crust}}$, where $[X/Al]_{\text{mean crust}}$ refers to the concentration ratio in the mean upper continental crust [30]. Al has been chosen here as a reference element because it is a major constituent of the Earth crust. Contrasting situations are observed for the different metals, both for the magnitude of the enrichments and the time trends during the last 150 years, Fig.2.

Some metals are characterised by low EF_c values within $\sim \pm 10$ times the mean crustal abundance (i.e. EF_c values ranging from ~ 0.1 to 10). This is especially the case for V (mean EF_c : 0.9), Mn (mean EF_c : 2.9), Co (mean EF_c : 4.9), Ba (mean EF_c : 0.6), and U (mean EF_c : 1.8). It indicates that rock and soil dust is a significant source for these metals in Coats Land snow. Interestingly, these are metals for which no clear time trend is observed since the 1830's, with the exception of U and possibly V, Fig. 2. It shows that additional sources, if any, are mainly natural, with the exception of U and possibly V during the recent decades.

For the other metals, rather high EF_c values are observed either for the entire time period covered by the samples or for part of it, Fig. 2. Just to give an example, high EF_c values are observed for Ag through the profile, with a mean EF_c value of ~ 200 between the 1830's and 1920's, and higher EF_c values for the recent decades (mean of ~ 1400 between the mid 1940's and the early 1990's). The situation is for instance different for Cd: for this metal, indeed EF_c values observed during the recent decades are similar to those observed for the older time periods. It indicates that other natural sources make important contributions for these metals in Coats Land snow, and that for part of the metals anthropogenic contributions become important during the recent decades (and even earlier for some metals).

Altogether, the metals for which an increase in the mean EF_c values is observed during the recent decades are Cr, Cu, Zn, Ag, Pb, Bi and U. This is illustrated in Table 3, which gives the mean EF_c values for four successive time periods for the different metals, and the increase factor between the 1830's-1880's and the 1950's-1990's. The largest increase factors are observed for Pb (~18), Bi (~10), Ag (~7), U (~5) and Cu (~4).

3 - 4 Natural inputs during the nineteenth century

Heavy metals in Antarctic snow dated from the nineteenth century were probably mainly natural since anthropogenic emissions of metals to the atmosphere in the Southern Hemisphere were still extremely limited at that time. For Cd, Zn and Pb this is confirmed by the fact that the concentration values we observe for snow dated from the nineteenth century are similar to the concentration values previously obtained for Dome C Holocene ice dated from about 13,000 to 3,800 yr BP [7, 9, 10]. For Pb this is further confirmed by the Pb isotopes data [31].

The main possible natural sources for heavy metals in Antarctic snow are rock and soil dust, sea-salt spray, volcanic emissions and marine biogenic activity [32]. We have tentatively estimated contributions from rock and soil dust, sea-salt spray and volcanic emissions as follows.

Contribution from rock and soil dust was calculated from Al concentration measured in the snow and the mean metal/Al ratios in the upper crust [30].

Contribution from sea-salt spray was evaluated from Na concentration measured in the snow and the metal/Na ratios in surface ocean water. Whenever possible, we used mean metal concentrations measured in the Southern Ocean [23, 33, 34]. When such data were not available, we used the lowest published concentration values for oceanic surface water [35-37]. In previous studies, these ratios were often combined with tentative enrichments for metals in sea-derived aerosols relative to seawater when marine aerosol is formed by bubble bursting through the sea-surface microlayer. Such enrichments have been documented for metals such as V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn and Pb [32, 38, 39]. They typically range from one to three orders of magnitude. Recent investigations have however put some doubt on these earlier studies: it appears indeed that at least part of these enrichment might be in error owing to spurious sample contamination during sample collection and/or treatment [40, T. Jickells, personal communication]. It means that the present picture about possible metal enrichments in sea-derived aerosols is rather confusing. Faced with this problem, we have used two

complementary approaches. The first one was a conservative approach in which we assumed that there was in fact no enrichment and simply used the metal/Na ratio in surface sea-water. In the second one, we tentatively used mean enrichments for the metals (V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Cd and Pb) for which enrichment data have been reported.

Contribution from volcanoes was evaluated from concentration of non sea-salt sulphate (nss-SO₄) in the snow, by assuming that ~10-15% of nss-SO₄ originates from volcanoes [7]. It was combined with estimated metal/S ratios in volcanic emissions [32, 41-45].

The contributions so calculated are listed in Table 4. It should be emphasised that they should be considered as rather tentative, especially for sea-salt spray and volcanoes contributions. This is for instance obvious for the estimates of the contribution from volcanoes when considering the very large range in estimates of metal/S ratios (for a given metal, published ratios can vary by orders of magnitude). When looking at Table 4, it however appears that rock and soil dust is probably the major source for V, Ba and U, and an important source for Cr, Mn, Cu, Zn, Ba and Pb. Sea-salt spray is likely to be an insignificant source for most metals, despite the relative proximity of sites A and B to the sea. The only clear exception appears to be U, for which sea-salt spray contribution is important. Other possible exceptions could be V, Cu, Zn and Cd if enrichments in sea-derived aerosols are relevant. Regarding Cd, it must be mentioned that the enrichment value of ~10,000 used in [46] would give a sea-salt spray contribution which is two orders of magnitude higher than Cd concentrations actually found in the snow. Such a very high enrichment value is then clearly unrealistic.

It cannot be ruled out that there is a significant contribution from active volcanoes within Antarctica such as Mount Erebus and/or active volcanoes in sub-Antarctic Islands such as Deception and the South Sandwich Islands. There were for instance reports by Antarctic explorators that Erebus volcano was in eruptive phase in the 1830's. Measurements of metals in Erebus plume [47, 48] confirm that Erebus is likely to be an important source of metals in the Antarctic atmosphere. Its contribution to heavy metals in Coats Land snow is difficult to evaluate. It is however likely that it is a less important in Coats Land, which is ~3,000 km from Erebus, than in locations such as Taylor Dome [49] which are within short distances from Erebus.

Finally, another significant source could be marine biogenic activity. It was for instance suggested that the high enrichments observed for Cd in Antarctic aerosols collected at a coastal site might largely result from organo-Cd compounds produced by marine biogenic

activities [50]. There are also recent studies of the production of methylated Pb and Cd by polar marine bacteria [51], but available data do not allow to have any quantitative estimates of the possible contribution from such processes.

3 - 5 Observed changes during the late nineteenth century and early twentieth century.

It can be seen in Fig. 2 that for some metals the data show enhanced values around the late nineteenth-early twentieth century. This is especially the case for Pb. For this metal, Pb isotopes systematic [31] conclusively showed that this enhancement was not linked with a change in natural inputs but was due to early anthropogenic inputs. For the period from the mid 1890's to the mid 1900's, these anthropogenic inputs were characterised by low 206/207 ratios possibly indicating a significant Australian contribution. Conversely, the more radiogenic 206/207 ratios observed from the mid 1900's to the late 1920's indicated a different blend of contributions, with probably significant inputs from South America [31].

The other metals for which our time series suggest an enhancement at that time are Bi, and possibly Cr and U. We think that the explanation for these early changes is different for each metal. For U, it is unlikely that this possible early change could be linked with anthropogenic inputs. The main source of anthropogenic U in the atmosphere is indeed linked with the atmospheric transport of dust emitted during U mining and milling operations [52]. Such operations were insignificant before World War II. For this metal the possible early enhancement would rather be linked with changes in natural inputs.

For Bi, the observed enhancement could be either due to changes in natural (volcanic) inputs and/or early anthropogenic inputs. Volcanic inputs might have really been higher at that time since there are for instance indications of multiple eruptions of Deception Island volcano during that period [53]. Anthropogenic inputs could be linked with the mining and smelting activities for non-ferrous metals which were already operated at that time especially in South America.

3 - 6 The rise of anthropogenic inputs during the second half of the twentieth century.

Fig. 2 shows that there has been an increase in EF_c values during the second half of the twentieth century for part of the metals. This increase is especially clear for Cr, Cu, Zn, Ag, Pb, Bi and U. If such an increase had already been documented for Pb and Cu by Wolff and

his co-workers [14, 17], it is the first time that it is revealed for Cr, Zn, Ag, Bi and U in Antarctic snow. It shows that atmospheric pollution for heavy metals in the remote Antarctic continent is not limited to Pb and Cu but also affects several other metals. It is a further indication that atmospheric pollution for heavy metals is really global, reaching even the most remote areas of our planet.

Interestingly, concentrations observed for several metals for the most recent years appear to be somehow lower than those observed in the ~1970's-1980's. It suggests that there might have been a recent decline in atmospheric pollution for part of the metals. This is especially the case for Cr, Ag, Pb and U. Possible explanations for Pb are discussed in detail elsewhere [31].

A detailed examination of the profiles however reveals pronounced differences between the different metals. Especially, there are large differences in the amplitude of the increase, Table 3. Pb shows the greatest increase (~20 times) followed by Bi, Ag, U, Cu, Zn and Cr.

The only comprehensive inventories of emissions of heavy metals to the atmosphere from human activities in the Southern Hemisphere we could find are those published by Pacyna and Pacyna [54] for Africa, South America, Australia and Oceania for the year 1995 (V, Cr, Mn, Cu, Zn, Cd and Pb) and by Boutron and Wolff [55] for Antarctica for the mid 1980's (Cu, Zn, Cd and Pb), Table 5. For Pb, other emission inventories were also published by Nriagu [56] and by Wolff and Suttie [14]. Nriagu gave a value of ~9,000 t/yr for South American emissions in 1982, which is similar to the value given for 1995 by Pacyna and Pacyna [54]. Wolff and Suttie [14] gave an interesting inventory of Pb emissions from major Southern Hemisphere sources for South America, Africa and Oceania for three different years (1925, 1950 and 1986). It is however difficult to compare these last data with the data of Pacyna and Pacyna [54] especially because Wolff and Suttie [14] consider only the emissions south of equator, while Pacyna and Pacyna [54] consider the whole South American and African continents.

From this short review, it appears that the only available information about past changes in emissions is for Pb. But even for this metal, the data are only for a few years (1925, 1950 and the 1980's-1990's) and do not allow to draw any detailed curve showing changes in emissions during the twentieth century. In 1925, Pb emissions to the atmosphere south of equator were estimated at ~1500 t/yr, with the largest contributions originating from Pb production in Australia (~730 t/yr) and Cu production in Chile/Peru and Zaire/Zambia (~550 t/yr) [14]. In 1950, Pb emissions to the atmosphere south of equator were estimated at

~4,600 t/yr, with the largest contribution originating from gasoline additives (~1600 t/yr), Cu production in Chile/Peru and Zaire/Zambia (~1400 t/yr) and Pb production in Australia and Peru/Brazil (~1100 t/yr) [14]. In the 1980's, Pb emissions to the atmosphere were estimated at about ~20,000 t/yr with the largest contributions originating from gasoline additives (~12,000 t/yr), Cu production in Chile/Peru, Zaire/Zambia and South Africa (~5000 t/yr) and Pb production in Australia and Peru/Brazil (~2,500 t/yr) [14, 56]. Although our data do also show a general increase in Pb concentrations in Coats Land snow to the 1980's, a direct comparison with Pb emissions south of equator is not straight forward, especially because of the complicated transport patterns of Pb aerosols from the different sources areas to Antarctica [31]. Of particular relevance for Pb found in Coats Land snow are emissions in South America south of equator, which roughly increased by ~10 from the 1950's to the 1980's [31]. Interestingly, this is the increase factor we observe in the snow during that period, Table 1.

For the other metals, we tentatively used historical changes in ore and/or metal production as a surrogate to changes in emissions. With the possible exception of metals such as V, this is a reasonable approach when considering that metal production activities are consistently major contributors to anthropogenic emissions to the atmosphere [54, 57]. Fig. 3 shows reconstructions of ore production for V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag and U in the Southern Hemisphere and the contribution from South America, South Africa and Australia [58], while Fig. 4 shows reconstructions of metal production for Cu, Zn, Ag, Cd and Pb [58].

It can be seen that there has been a general increase in both ore and metal production for the metals for which we have data, Figs. 3, 4. There are however pronounced differences between the different metals both for the timing and the amplitude of the increases. Just to give an example, U ore production became significant in the Southern Hemisphere only in the 1960's (Fig. 4), while ore and/or metal production started much earlier for metals such as Cr, Cu, Zn, Ag and Pb. It is difficult to compare such production data with our snow data. However, it is interesting to notice that an increase in production did occur for the metals for which we observe an increase in the snow. For metals such as Mn and possibly V, on the other hand, no increase is observed in the snow despite pronounced increases in production. This is because natural inputs for these metals, especially from rock and soil dust, are so large that they overwhelm possible anthropogenic inputs.

An interesting case is U. It is indeed rather unexpected to see an increase for this metal in the remote Antarctic continent. Until now such an increase was only documented in Mont-Blanc snow and ice from the French/Italian Alps; it was attributed to the tropospheric transport of dust emitted during extensive open mining and milling operations which took

place in former Eastern Germany and to a smaller extent in France at that time [52]. It is extremely unlikely that this increase be due to the relatively small nuclear reactor which was in operation at Mac Murdo station for a while, or the possible use of this metal in classical weaponry during the Falkland War. A possible interpretation is that this increase could be linked with the important U mining and milling operations in Australia, South Africa and Namibia [59, 60]. Such activities indeed result in the emission of large amount of dust, with a significant fraction of small size particles which can be transported over large distances in the troposphere.

4. Conclusion

This study has provided the first comprehensive time series of various heavy metals in Antarctic snow during the past ~150 years. It will now be interesting to expand it by investigating other heavy metals which were not considered here. Especially, it will be particularly worthwhile to investigate past changes in Pt, Pd and Rh. Recent investigations of these metals in Greenland snow have indeed documented a massive rise in concentrations during the recent decades [61]. For Pt and Rh, a large fraction of the observed increase was attributed to the degradation of automobile catalytic converters. It will be interesting to determine if such an increase can be detected in the remote Antarctic continent. Also, it will be necessary to better assess the natural variability of heavy metals inputs to Antarctica during the Holocene and the successive glacial-interglacial cycles.

Acknowledgements

This work was supported in France by the Institut Universitaire de France, the Ministère de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire, the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, the Institut National des Sciences de l'Univers and the University Joseph Fourier of Grenoble. In Italy, it was supported by ENEA as part of the Antarctic National Research Program (under projects on Environmental Contamination and Glaciology). In the UK, it was supported by the British Antarctic Survey and the Natural Environmental Research Council. We are also grateful for the Galileo Exchange Program between France and Italy. We thank Ash Morton who assisted with the sampling in Antarctica, Kevin Rosman for providing the ultrapure double distilled HNO₃, and Aurélien Dommergue for laboratory assistance.

References

- [1] D. Raynaud, J. Jouzel, J.M. Barnola, J. Chappellaz, R.J. Delmas, C. Lorius, The ice record of greenhouse gases, *Science* 259 (1993) 926-934.
- [2] C.F. Boutron, Historical reconstruction of the Earth's past atmospheric environment from Greenland and Antarctic snow and ice cores, *Environ. Rev.* 3 (1995) 1-28.
- [3] J.R. Petit, J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, J. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V.M. Kotlyakov, M. Legrand, V. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, M. Stievenard, Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, *Antarctica, Nature* 399 (1999) 429-435.
- [4] D. Raynaud, J.M. Barnola, J. Chappellaz, T. Blunier, A. Indermühle, B. Stauffer, The ice record of greenhouse gases: a view in the context of future changes, *Quaternary Sci. Rev.* 19 (2000) 9-17.
- [5] E.W. Wolff, History of the atmosphere from ice cores, in: C.F. Boutron (Ed.), *From weather forecasting to exploring the solar system*, EDP Sciences, Les Ulis, 2000, pp. 147-178.
- [6] C.F. Boutron, J.P. Candelone, S. Hong, Greenland snow and ice cores: unique archives of the large-scale pollution of the Northern Hemisphere for lead and other heavy metals, *The Sci. Tot. Environ.* 160/161 (1995) 233-241.
- [7] C.F. Boutron, C.C. Patterson, Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition, *Nature* 323 (1986) 222-225.
- [8] C.F. Boutron, C.C. Patterson, V.N. Petrov, N.I. Barkov, Preliminary data on changes of lead concentrations in Antarctic ice from 155,000 to 26,000 years BP, *Atmos. Environ.* 21 (1987) 1197-1202.
- [9] C.F. Boutron, C.C. Patterson, N.I. Barkov, The occurrence of zinc in Antarctic ancient ice and recent snow, *Earth Planet. Sci. Lett.* 101 (1990) 248-259.
- [10] C.F. Boutron, S.N. Rudniev, M.A. Bolshov, V.G. Koloshnikov, C.C. Patterson, N.I. Barkov, Changes in cadmium concentrations in Antarctic ice and snow during the past 155,000 years, *Earth Planet. Sci. Lett.* 117 (1993) 431-441.
- [11] G.M. Vandal, W.F. Fitzgerald, C.F. Boutron, J.P. Candelone, Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34,000 years, *Nature* 362 (1993) 621-623.
- [12] C.F. Boutron, C.C. Patterson, The occurrence of lead in Antarctic recent snow, firn deposited over the last two centuries and prehistoric ice. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47 (1983) 1355-1368.

-
- [13] U. Görlach, C.F. Boutron, Changes in heavy metals concentrations in Antarctic snows from the 1940 to 1980, *J. Atmos. Chem.* 14 (1992) 205-222.
- [14] E.W. Wolff, E.D. Suttie, Antarctic snow record of Southern Hemisphere lead pollution. *Geophys. Res. Lett.* 21 (1994) 781-784.
- [15] C. Barbante, T. Bellomi, G. Mazzadri, P. Cescon, G. Scarponi, C. Morel, S. Jay, K. Van de Velde, C. Ferrari, C.F. Boutron, Direct determination of heavy metals at pg g^{-1} level in Greenland and Antarctic snow by Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectros.* 12 (1997) 925-931.
- [16] C. Barbante, C. Turetta, A. Gambaro, G. Capodaglio, G. Scarponi, Sources and origins of aerosols reaching Antarctica as revealed by lead concentrations profiles in shallow snow, *Ann. Glaciol.* 27 (1998) 674-678.
- [17] E.W. Wolff, E.D. Suttie, D.A. Peel, Antarctic snow record of cadmium, copper and zinc content during the twentieth century, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 1535-1541.
- [18] M. Murozumi, T.J. Chow, C.C. Patterson, Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata, *Geochim. Cosmochim. Acta* 33 (1969) 1247-1294.
- [19] C.F. Boutron, C.C. Patterson, Relative levels of natural and anthropogenic lead in recent Antarctic snow, *J. Geophys. Res.* 92 (1987) 8454-8464.
- [20] S. Hong, C.F. Boutron, R. Edwards, V.I. Morgan, Heavy metals in Antarctic ice from Law Dome: initial results, *Environ. Res.* A78 (1998) 94-103.
- [21] K.J.R. Rosman, W. Chisholm, C.F. Boutron, S. Hong, V.M. Edwards, P.N. Sedwick, Lead isotopes and selected metals in ice from Law Dome, Antarctica. *Ann. Glaciol.* 27 (1998) 349-354.
- [22] C. Barbante, C. Turetta, G. Capodaglio, G. Scarponi, Recent decrease in the lead content of Antarctic snow, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 68 (1997) 457-477.
- [23] G. Capodaglio, C. Barbante, P. Cescon, Trace metals in Antarctic seawater, S. Caroli, P. Cescon, D.W.H. Walton (Eds.), In: *Environmental Contamination in Antarctica, a challenge to analytical chemistry*, Elsevier Science B.V., 2001, pp. 107-154.
- [24] F.A.M. Planchon, C.F. Boutron, C. Barbante, E.W. Wolff, G. Cozzi, V. Gaspari, C.P. Ferrari, P. Cescon, Ultrasensitive determination of heavy metals at the sub picogram per gram level in ultraclean Antarctic snow samples by Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry, *Analyt. Chim. Acta* 450 (2001) 193-205.
- [25] J.P. Candelone, S. Hong, C.F. Boutron, An improved method for decontaminating polar snow and ice cores for heavy metals analysis, *Analyt. Chim. Acta* 299 (1994) 9-16.

- [26] C.F. Boutron, A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis, *Fresenius Z. Analyt. Chem.* 337 (1990) 482-491.
- [27] C. Barbante, G. Cozzi, G. Capodaglio, K. Van de Velde, C. Ferrari, C.F. Boutron, P. Cescon, Trace element determination in alpine snow and ice by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulisation. *J. Anal. Atom. Spectros.* 14 (1999) 1433-1438.
- [28] U. Görlach, C.F. Boutron, Preconcentration of lead, cadmium, copper and zinc in water at the pg/g level by non-boiling evaporation, *Analyt. Chim. Acta* 236 (1990) 391-398.
- [29] E.D. Suttie, E.W. Wolff, Seasonal input of heavy metals to Antarctic snow, *Tellus* 44B (1992) 351-357.
- [30] K.H. Wedepohl, The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (1995) 1217-1232.
- [31] F.A.M. Planchon, K. Van de Velde, K.J.R. Rosman, E.W. Wolff, C.P. Ferrari, C.F. Boutron, A 150 year record of lead isotopes in Antarctic snow, *Geochim. Cosmochim. Acta* (2001) submitted.
- [32] J.O. Nriagu, A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals, *Nature* 338 (1989) 47-49.
- [33] S. Westerlund, P. Öhman, Cadmium, copper, cobalt, lead and zinc in the water column of the Weddel Sea, Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 2127-2146.
- [34] A.R. Flegal, H. Maring, S. Niemeier, Anthropogenic Pb in Antarctic sea water. *Nature* 360 (1993) 242-244.
- [35] J.R. Donat, K.W. Bruland, Trace elements in the Oceans. In: B. Salbu, E. Steines (Eds.), *Trace elements in natural waters*, CRC press, Boca Raton, 1995, pp. 247-280.
- [36] L.H. Chan, J.M. Edmond, R.F. Stallard, W.S. Broecker, Y. Chung, R.F. Weiss, T.L. Ku, Radium and barium at Geosecs station in the Atlantic and Pacific, *Earth Planet. Sci. Lett.* 32 (1976) 258-267.
- [37] J.H. Chen, R.L. Edwards, G.J. Wasserburg, ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater, *Earth Planet. Sci. Lett.* 80 (1986) 241-256.
- [38] C.P. Weisel, R.A. Duce, J.L. Fasching, R.W. Heaton, Estimates of the transport of trace metals from the ocean to the atmosphere. *J. Geophys. Res.* 89 (1984) 11,607-11,618.
- [39] R. Arimoto, R.A. Duce, B.J. Ray, A.D. Hewitt, J. Williams, Trace elements in the atmosphere of American Samoa: concentrations and deposition to the tropical South Pacific, *J. Geophys. Res.* 92 (1987) 8465-8479.

-
- [40] K.A. Hunter, Chemistry of the sea-surface microlayer, in: P.S. Liss, R.A. Duce (Eds.), *The sea surface and global change*, Cambridge University Press, 1997, pp. 287-319.
- [41] T.K. Hinkley, P.L. Lamothe, S.A. Wilson, D.L. Finnegan and T.M. Gerlach, Metal emissions from Kilauea, and suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes, *Earth Planet. Sci. Lett.* 170 (1999) 315-325.
- [42] P. Buat-Ménard, M. Arnold, The heavy metal chemistry of atmospheric particulate matter emitted by Mount Etna volcano, *Geophys. Res. Lett.* 5 (1978) 245-248.
- [43] I. Olmez, D.L. Finnegan, W.H. Zoller, Iridium emissions from Kilauea volcano, *J. Geophys. Res.* 91 (1986) 653-663.
- [44] C.C. Patterson, D.M. Settle, Magnitude of lead flux to the atmosphere from volcanoes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (1987) 675-681 [and erratum 52 (1988) 245.].
- [45] J.P. Quisefit, J.P. Toutain, G. Bergametti, M. Javoy, B. Cheynet, A. Person, Evolution versus cooling of gaseous volcanic emissions from Momotombo volcano, Nicaragua: thermochemical model and observations, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1989) 2591-2608.
- [46] A.L. Dick, Concentrations and sources of metals in the Antarctic Peninsula aerosol, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 1827-1836.
- [47] P. Buat-Ménard, Global source strength and long-range transport of trace elements emitted by volcanic activity, in: A.H. Knap, M.S. Kaiser (Ed.), *The long-range transport of natural and contaminant substances*, NATO ASI series, 1988, pp. 163-175.
- [48] G. Zreda-Gostynska, P.R. Kyle, D. Finnegan, K.M. Prestbo, Volcanic gas emissions from Mount Erebus and their impact on the Antarctic environment. *J. Geophys. Res.* 102 (1997) 15,039-15,055.
- [49] Matsumoto A. and Hinkley T.K. (2001) Trace metal suites in Antarctic pre-industrial ice are consistent with emissions from quiescent degassing of volcanoes worldwide. *Earth Planet. Sci. Lett.* 186 (2001) 33-43.
- [50] K.G. Heuman, Determination of inorganic and organic traces in the clean room compartment of Antarctica. *Anal. Chim. Acta* 283 (1993) 230-245.
- [51] R. Pongratz, K.G. Heuman, Production of methylated mercury, lead and cadmium by marine bacteria as a significant source for atmospheric heavy metals in polar regions, *Chemosphere* 39 (1999) 89-102.
- [52] C. Barbante, K. Van de Velde, G. Cozzi, P. Cescon, F. Planchon, S. Hong, C. Ferrari and C.F. Boutron, Post-World War II uranium changes in dated Mont-Blanc ice and snow, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4026-4030.

- [53] R. Pallas, J.L. Smellie, J.M. Casas, J. Calvet, Using tephrochronology to date temperate ice: correlation between ice tephra on Livingston Island and eruptive units on Deception Island volcano (South Shetland Islands, Antarctica), *The Holocene* 11 (2001) 149-160.
- [54] J.M. Pacyna, E.G. Pacyna, An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* (2001), in press.
- [55] C.F. Boutron, E.W. Wolff, Heavy metal and sulphur emissions to the atmosphere from human activities in Antarctica, *Atmos. Environ.* 23 (1989) 1669-1675.
- [56] J.O. Nriagu, Natural versus anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere, in: J.M. Pacyna, B. Ottar (Eds.), *Control and fate of atmospheric trace metals*, NATO ASI Series, C 268, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1989, pp. 3-13.
- [57] J.O. Nriagu, J.M. Pacyna, Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature* 333 (1988) 134-139.
- [58] *Minerals Yearbook*, US Department of the Interior, US Bureau of Mines, Washington DC, USA, 1935-1990.
- [59] *Uranium: resources, production and demand*, OECD Nuclear Energy Agency and International Atomic Agency, Paris, France, various issues.
- [60] *British Geological Survey, World Mineral Statistics*, British Geological Survey, Nottingham, UK, various issues
- [61] C. Barbante, A. Veysseyre, C.P. Ferrari, K. Van de Velde, C. Morel., G. Capodaglio, P. Cescon, G. Scarponi, C.F. Boutron, Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium and rhodium, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 835-839.

4

Chapitre 6: Concentrations en métaux lourds en Antarctique depuis les années 1830

Identification	Depth ^a (cm)	Year	Concentration (pg/g)												
			Al	V	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	Ag	Cd	Ba	Pb	Bi	U
BLOCKS															
Org 4	6-26	1990-1989	0.13	0.4	1.6	4.5	-	2.4	0.8	0.14	0.14	1.2	1.6	0.052	0.016
B1	12-28	1986-1985	0.38	0.5	1.3	8.6	-	3.3	4.9	0.13	0.25	2.4	6.0	0.050	0.059
B2	42-62	1984-1983	0.28	0.6	1.8	7.9	-	4.8	2.7	0.20	0.29	2.9	4.8	0.092	0.079
B10	111-128	1979-1978	0.11	0.3	3.1	4.1	-	1.6	1.1	0.30	0.35	1.2	3.8	<0.05	0.024
B11	139-164	1977-1975	0.31	0.3	1.9	4.3	0.39	2.2	1.2	0.33	0.15	1.6	2.7	0.073	0.030
B12	170-194	1975-1974	0.44	0.9	1.2	13.7	-	6.9	5.8	0.40	0.28	3.7	7.1	0.100	0.053
B19	205-230	1972-1971	0.44	0.2	1.1	3.3	-	2.6	1.2	0.16	0.32	1.5	2.4	0.060	0.022
B20	247-266	1969-1968	0.59	0.6	1.7	9.9	-	5.1	3.4	0.15	0.14	2.6	4.9	0.090	0.046
B21	280-300	1967-1965	1.13	1.1	3.8	18.4	0.72	5.8	4.5	0.48	0.19	5.4	5.8	0.049	0.063
B28	312-333	1964-1963	0.22	0.4	2.4	4.8	0.28	2.4	1.9	0.34	0.08	1.5	1.3	0.017	0.011
B29	348-364	1962-1961	0.45	0.7	1.8	18.7	0.39	3.7	2.9	0.26	0.15	6.3	4.0	0.090	0.053
B30	376-396	1960-1958	0.40	0.5	1.4	3.8	0.26	2.8	2.0	0.26	0.21	0.9	0.6	0.036	0.012
B39	477-498	1951-1950	0.39	0.6	1.3	10.1	0.27	1.6	2.3	0.12	0.22	2.6	0.3	0.029	0.017
B48	572-592	1944-1942	0.78	0.6	1.3	10.7	0.41	1.5	1.9	0.13	0.13	2.5	0.5	0.024	0.031
B65	740-762	1923-1922	0.42	0.2	2.1	4.7	0.26	1.3	2.4	0.23	0.18	2.6	1.6	0.034	0.016
B66	774-794	1920-1919	0.74	0.9	1.9	13.2	-	1.0	1.5	0.20	0.19	4.0	2.9	0.095	0.065
CORE SECTIONS															
CLF1 1/5	844	1914	1.2	1.3	9.7	20.2	0.91	-	-	0.28	-	6.9	4.6	0.131	0.055
CLF1 2/5	878	1911	0.9	1.7	6.5	40.1	0.70	-	-	0.13	-	6.6	-	0.154	0.060
CLF1 4/5	891	1910	1.1	0.4	1.0	7.0	1.41	1.0	1.0	0.10	0.37	7.8	0.3	0.017	0.035
CLF1 5/5	911	1908	0.7	0.4	0.8	10.6	1.10	0.7	0.3	0.10	0.08	3.2	0.2	0.011	0.024
CLF2 2/5	937	1906	0.7	1.3	3.2	27.2	0.40	-	-	-	-	3.8	3.4	0.060	0.028
CLF2 3/5	953	1904	0.9	0.4	1.1	30.4	-	-	3.0	0.19	-	5.5	1.1	0.021	0.036
CLF2 4/5	972	1902	2.4	1.2	2.0	68.8	1.43	-	1.6	0.11	-	15.0	1.6	0.027	0.038
CLF2 5/5	989	1901	1.0	0.4	1.9	24.2	1.90	-	1.9	0.16	0.65	1.7	1.2	0.006	0.042
CLF3 1/4	1006	1899	1.9	0.3	1.5	26.3	-	-	-	0.22	0.60	2.5	1.4	0.007	0.026
CLF3 2/4	1025	1897	1.7	0.3	1.0	6.8	1.60	0.7	0.3	0.11	0.09	4.9	0.2	0.011	0.034
CLF3 3/4	1047	1895	1.5	0.4	1.0	13.5	0.52	1.5	0.6	0.18	0.39	3.2	0.5	0.009	0.026
CLF4 2/4	1110	1888	1.1	0.3	0.7	5.0	0.89	-	-	0.10	0.09	5.6	0.2	0.006	0.031
CLF4 4/4	1160	1883	1.3	0.9	1.3	3.3	0.40	-	-	0.22	-	1.7	1.5	0.028	0.022

CLF5 1/4	1177	1882	3.6	0.6	1.3	27.6	0.87	-	1.5	0.18	0.32	9.6	0.9	0.009	0.035
CLF5 4/4	1237	1875	1.1	0.3	1.2	11.2	0.41	2.8	1.7	0.11	0.45	4.8	0.2	0.013	0.018
CLF6 2/3	1284	1870	0.4	0.3	1.5	11.8	-	0.6	0.3	0.18	0.10	2.3	0.1	0.006	0.011
CLF7 2/4	1353	1862	0.3	0.3	0.7	16.2	0.36	-	1.5	0.07	0.46	3.3	0.2	0.011	0.015
CLF8 1/4	1403	1857	0.4	0.6	0.5	3.5	0.10	1.2	1.0	0.01	-	2.9	0.7	0.012	0.024
CLF8 3/4	1452	1851	0.7	1.2	2.9	4.8	0.20	1.4	-	0.02	0.23	3.5	0.8	0.022	0.013
CLF9 3/3	1541	1841	0.6	0.6	1.5	15.7	0.32	2.0	2.3	0.12	0.55	2.7	0.3	0.019	0.009
CLF10 1/3	1556	1839	1.2	0.8	4.9	10.5	0.40	-	-	0.05	-	5.1	-	0.025	0.025
CLF10 3/3	1595	1834	1.5	1.5	1.8	5.5	0.90	3.4	0.9	0.16	0.05	2.6	0.5	0.014	0.014

^a For the core sections, the depth mentioned here corresponds to the upper extremity of the section.

Table 1. Coats Land, Antarctica: heavy metals concentrations measured in sixteen snow blocks and twenty two snow core sections dated from 1834 to 1990

Site	Location	Altitude (m)	Accumulation rate (kg m ⁻² yr ⁻¹)	Ref.	Concentration (pg/g)			
					Cu	Zn	Cd	Pb
Coats Land (Site A)	(77°34'S, 25°22'W)	1,420	56	this work	4.1	2.8	0.25	4.4
Coats Land (Site A)	(77°34'S, 25°22'W)	1,420	56	[14, 17]	4.0	1.9	0.12	6.6
Stake D55	(68°00'S, 137°46'E)	2,000	80	[13]	3.7	5.2	0.31	4.8
Stake D55	(68°00'S, 137°46'E)	2,000	80	[12]	-	-	-	3.7 ^a
Styx Glacier Plateau	(73°52'S, 163°42'E)	1,700	160	[22]	-	-	-	5.1

^a Snow dated from 1962-1966.

Table 2. Antarctic snow dated from 1965 to 1980: comparison with the data published in previous reliable studies.

		Crustal enrichment factor (EF _c)											
		V	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	Ag	Cd	Ba	Pb	Bi	U
1830-1888	mean	0.7	4	2	3	14	3	205	80	0.6	3	13	0.8
	min	0.1	0.8	0.4	1.6	8	0.6	31	5	0.2	0.8	1.6	0.3
	max	1.4	9	8	8	19	7	676	257	1.3	8	24	2
1895-1923	mean	0.6	6	3	6	7	3	274	51	0.6	8	34	1.2
	min	0.1	1.3	0.6	2	2	0.2	69	9	0.1	0.5	2	0.4
	max	1.5	18	7	13	17	8	850	109	0.8	23	114	3
1940-1951	mean	0.9	6	3	4	17	6	370	61	0.6	4	36	1.3
	min	0.6	4	2	3	11	4	266	27	0.4	3	21	1.2
	max	1.3	8	4	5	23	9	473	96	0.8	4	51	1.4
1959-1990	mean	1.3	16	3	6	60	11	1370	133	0.8	56	127	4
	min	0.3	6	1.1	4	28	4	394	29	0.2	7	29	1
	max	2	65	6	8	106	20	4300	543	1.6	168	277	9
(1990-1960)/(1830-1880)		2	4	1.6	2	4	4	7	2	1.5	18	10	5

Table 3. Coats Land, Antarctica : crustal enrichment factors for twelve metals for four successive time periods between the 1830's and the 1990's.

	(pg/g)											
	V	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	Ag	Cd	Ba	Pb	Bi	U
Mean measured concentration in snow dated from the 1830's to the 1880's	0.7	1.7	10.4	0.48	1.3	1.9	0.11	0.28	4.0	0.5	0.015	0.020
Rock and soil dust contribution ^a	0.8	0.5	7.5	0.2	0.2	0.7	0.001	0.001	9.5	0.2	0.002	0.036
Sea-salt spray												
<i>without enrichment</i> ^b	0.006	0.001	0.0001	8 10 ⁻⁶	0.001	0.001	5 10 ⁻⁷	0.001	0.07	9 10 ⁻⁶	2 10 ⁻⁷	0.015
<i>with enrichment</i> ^c	0.3	0.01	0.003	0.0004	0.1	0.2	-	0.1	-	0.001	-	-
Volcanoes ^d												
<i>min</i>	0.005	0.03	0.6	0.05	0.002	0.1	0.005	0.02	0.01	0.005	0.04	-
<i>max</i>	0.7	1.3	3.7	6.9	0.6	0.8	0.5	0.2	0.05	0.8	0.8	-

^a Based on metal concentrations in the upper crust [30].

^b Contribution calculated from metal/Na ratio in surface Ocean water. From [33, 34] for Co, Cu, Zn, Cd and Pb; from [35] for V, Cr, Mn, Ag and Bi; from [36, 37] for Ba and U.

^c Contribution calculated from metal/Na ratio in surface Ocean water (see above), combined with tentative mean enrichments in sea-derived aerosols relative to seawater [7, 32, 38, 39]. The following enrichment factors were used: 10 for Cr and Mn, 50 for V and Co, 100 for Pb, 200 for Cu, Zn and Cd.

^d Contribution calculated from non sea-salt sulfate in the snow (see text) combined with current estimates of metal/S ratio in volcanic emissions. Min-max correspond to extreme values obtained from published estimates of metal/S ratios in plumes from various volcanoes [32, 41-45].

Table 4. Coats Land, Antarctica, snow dated from the 1830's -1880's: evaluation of the contributions from rock and soil dust, sea-salt spray and volcanoes.

	Emissions to the atmosphere (kt/yr)						
	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb
Africa ^a	30	0.8	0.7	2	2.3	0.2	11
South America ^a	25	0.6	0.5	5.4	5.3	0.4	9
Australia and Oceania ^a	0.7	0.4	0.3	0.3	0.9	0.05	2.5
Antarctica ^b	-	-	-	0.6 10 ⁻⁴	0.2 10 ⁻³	0.7 10 ⁻⁶	1.8 10 ⁻³

^a From [54]. Data for the year 1995.

^b From [55]. Data for the mid 1980's.

Table 5. Estimates of anthropogenic emissions of seven metals to the atmosphere from the Southern Hemisphere continents.

Figure Caption

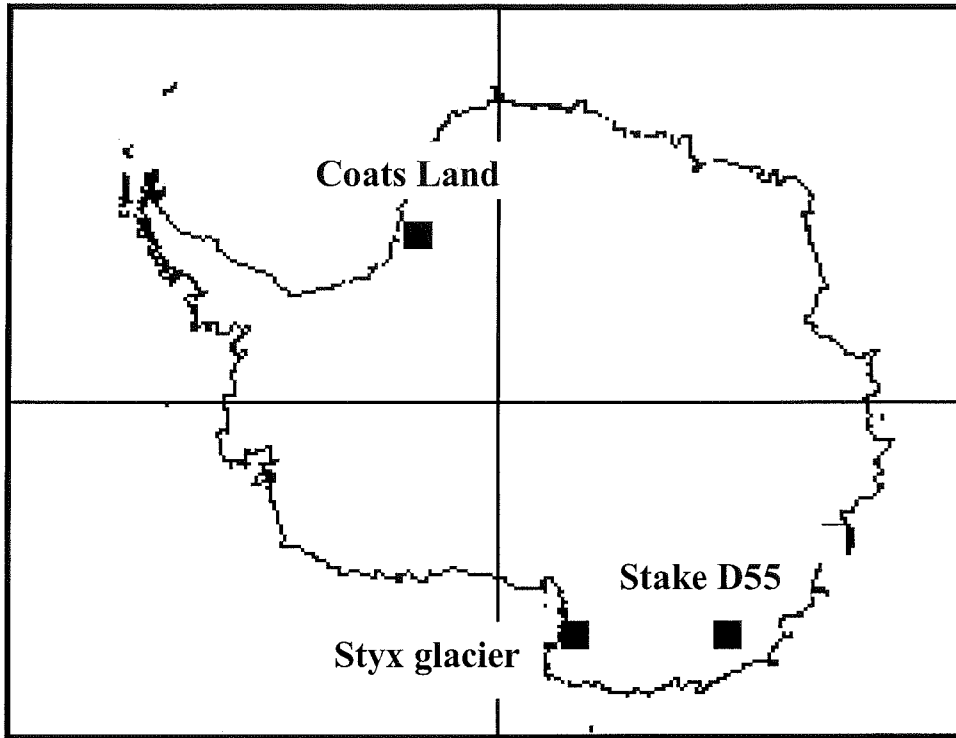
Figure 1: (a) Map of Antarctica showing the Coats Land sampling area and the other sampling locations referred to in the text. (b) detailed map of the Coats Land area showing sampling sites A and B.

Figure 2: Coats Land, Antarctica: changes in mean crustal enrichment factors for twelve metals in snow dated from the 1830's to the 1990's.

Figure 3: Historical changes in ore production for seven metals in the Southern Hemisphere. Also shown are the contributions from Southern America, Southern Africa and Australia. From [58].

Figure 4: Historical changes in metal production for seven metals in the Southern Hemisphere. Also shown are the contributions from Southern America, Southern Africa and Australia. From [58].

a)



b)

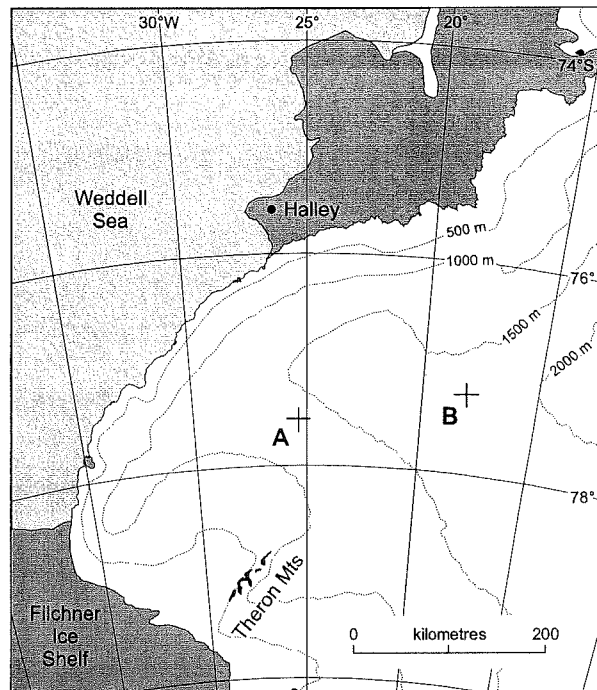


Figure 1

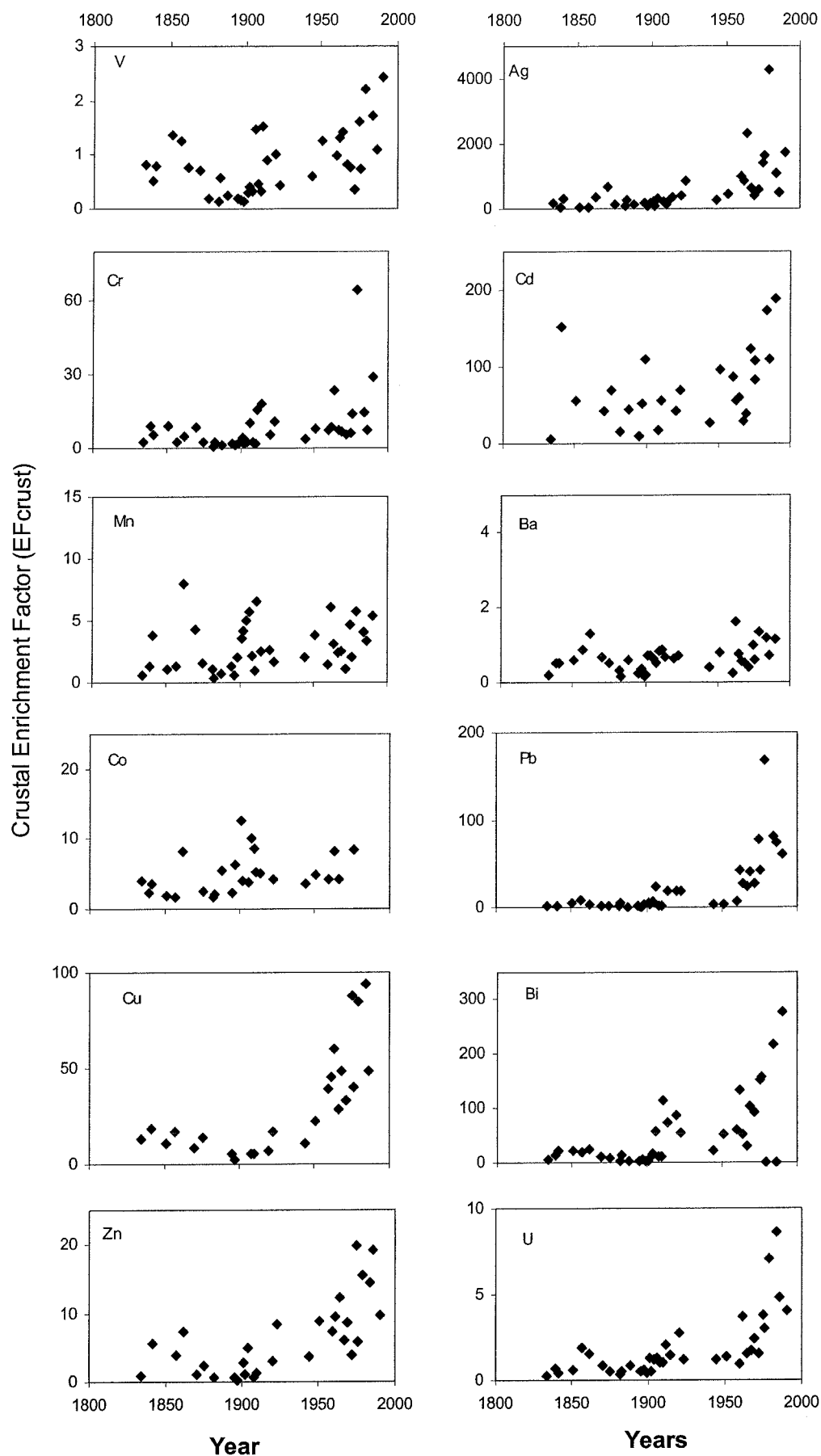


Figure 2

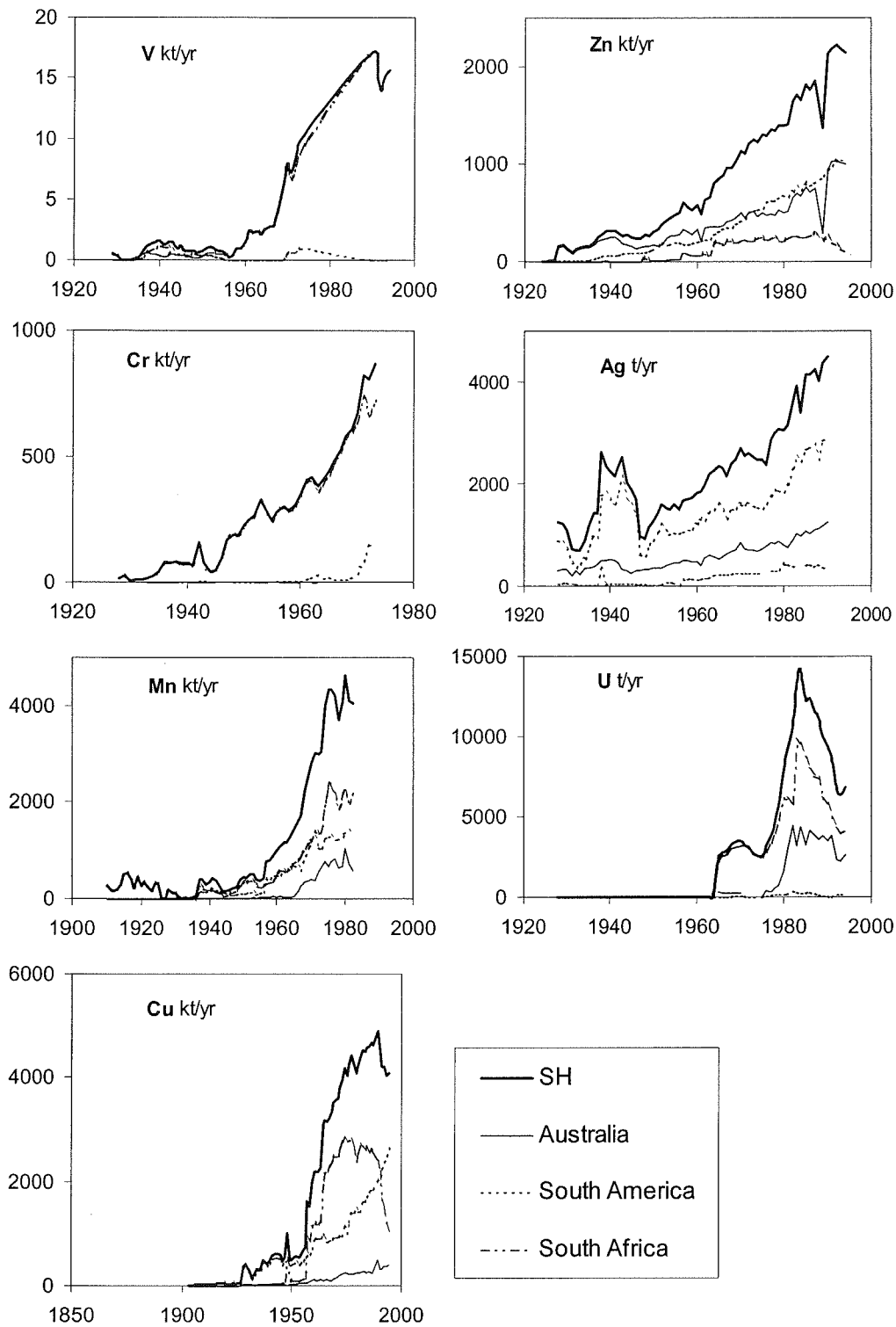


Figure 3

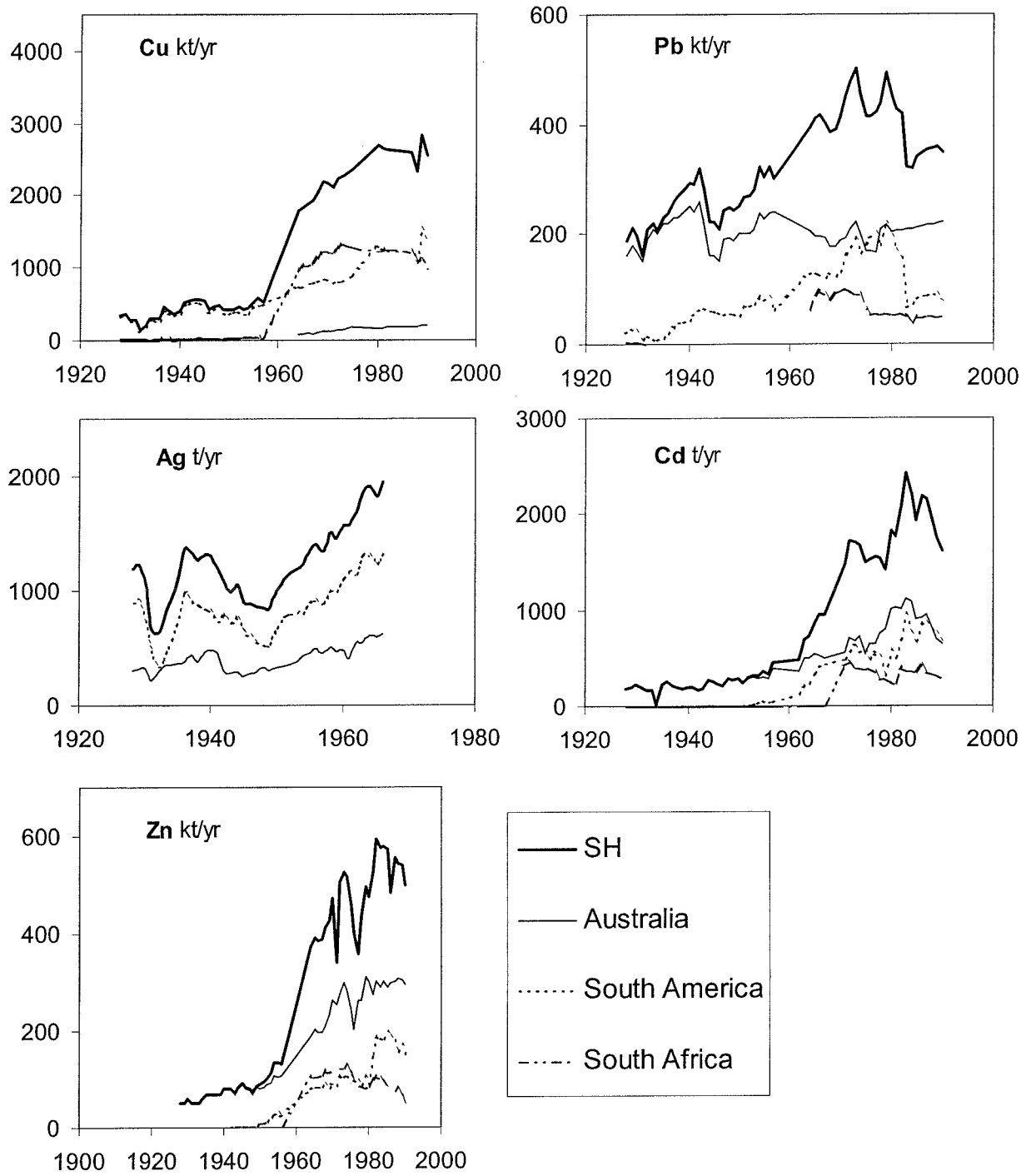


Figure 4

Chapitre 7

Variations à court terme de l'abondance en métaux lourds dans la neige Antarctique de la Terre de Coats depuis les années 1920

Frédéric A. M. PLANCHON, Claude F. BOUTRON, Carlo BARBANTE, Giulio COZZI,
Vania GASPARI, Eric W. WOLFF, Christophe P. FERRARI and Paolo CESCO.

(2001) The Science of The Total Environment, soumis.

Résumé

L'étude en Antarctique des variations à court terme des concentrations en métaux lourds (Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U) a été entreprise dans une série d'échantillons de neige ultra propre, prélevée à partir de deux puits, en Terre de Coats dans le secteur Atlantique du continent Antarctique. Les échantillons couvrent une période de 70 ans des années 1920 jusqu'en 1990. Les analyses ont été effectuées par Spectrométrie de Masse à Secteur Magnétique Couplée à un Plasma Induit et par Spectrométrie d'Absorption Atomique avec Four Graphite.

Les résultats montrent de fortes variations à court terme (intra et inter annuelles) des concentrations en métaux lourds dans la neige Antarctique, les valeurs les plus élevées étant plus de cent fois supérieures aux valeurs les plus faibles, c'est le cas de Cr, Mn, Pb et U. Les contributions provenant des différentes sources naturelles et anthropiques sont extrêmement variables. Ceci est dû, en particulier, à la grande variabilité des conditions de transport des métaux lourds, d'Amérique du Sud, d'Afrique du Sud et d'Australie vers le continent Antarctique. Des apports provenant de plusieurs événements volcaniques ont pu être identifiés dans nos échantillons à partir des profils de concentration en nss-SO₄. Les seuls montrant un signal clair en éléments métalliques sont les éruptions de l'île de la Déception, qui ont permis un transport troposphérique jusque la Terre de Coats.

Short term variations in the occurrence of heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the 1920's

Frédéric A. M. PLANCHON ^a, Claude F. BOUTRON ^{a, b}, Carlo BARBANTE ^{c, d *}, Giulio COZZI ^c, Vania GASPARI ^c, Eric W. WOLFF ^e, Christophe P. FERRARI ^{a, f} and Paolo CESCO ^{c, d}

^a *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du C.N.R.S., 54, rue Molière, Boîte Postale 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

^b *Observatoire des Sciences de l'Univers et Unité de Formation et de Recherche de Physique, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), Boîte Postale 68, 38041 Grenoble, France*

^c *Department of Environmental Sciences, University of Venice, Ca'Foscari, 30123 Venice, Italy*

^d *Centre for Studies on Environmental Chemistry and Technology-CNR, University of Venice, Ca'Foscari, 30123 Venice, Italy*

^e *British Antarctic Survey, High Cross, Madingley Road, Cambridge CB3 0ET, United Kingdom*

^f *Institut des Sciences et Techniques de Grenoble, Université Joseph Fourier de Grenoble, 28, avenue Benoît Frachon, Boîte postale 53, 38041 Grenoble, France*

**Corresponding author. Phone: +39-041-2348542; Fax: 39-041-2348549;*

Email: barbante@unive.it

Submitted to "The Science of the Total Environment" on the 3rd of December, 2001

Abstract

Short term variations in heavy metals concentrations in Antarctic snow have been investigated by analysing thirteen metals (Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi and U) in a series of ultraclean samples collected from two snow pits in Coats Land in the Atlantic sector of Antarctica. The samples covered a ~70 years time period from the 1920's to 1990. They were analysed by Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. The results conclusively show that there is a pronounced short term (intra and inter annual) variability of heavy metal in Antarctic snow, with the highest concentrations being up to one hundred times higher than the lowest ones for metal such as Cr, Mn, Pb and U. Contributions from the different possible natural and anthropogenic sources are found to be extremely variable. This is especially due to the large variability in the transport patterns of heavy metals from Southern America, Southern Africa and Australia to the Antarctic continent. Inputs from several volcanic events were identified in our samples from nss-SO₄ concentrations profiles. The only ones which gave clear signals for heavy metals are eruptions at Deception Island which allowed for tropospheric transport to Coats Land.

Key words: heavy metals, snow, Antarctica, short term variations, natural and anthropogenic sources, volcanism.

1. Introduction

Considerable efforts have been made over the last decades to determine long term time trends in heavy metals concentrations in Antarctic snow and ice, with two main objectives. The first was to investigate past natural changes during the last climatic cycle to better assess the relative importance of the different natural sources and their variations between glacial and interglacial periods (Boutron and Patterson, 1986; Boutron et al., 1987, 1990, 1993; Vandal et al., 1993). The second was to document the possible rise in anthropogenic inputs of heavy metals to the Antarctic ice-sheet since the Industrial Revolution to determine to what extent the most remote areas of our planet are now contaminated for heavy metals (Murozumi et al., 1969; Boutron and Patterson, 1983; Görlach and Boutron, 1992; Wolff and Suttie, 1994; Barbante et al. 1997, 1998; Wolff et al., 1999; Planchon et al., 2001b, c).

On the other hand, there are almost no data on short term (inter and intra annual) variations of heavy metals in Antarctic snow and ice, although such studies could provide a wealth of very valuable information. Especially, they have the potential to reveal the changing patterns of heavy metals inputs from mid latitude natural and/or anthropogenic sources to the remote Antarctic continent. Also, they can for instance be most useful to identify fallouts from volcanic events both within Antarctica and outside. Finally, they could allow to better assess the influence of the surrounding Southern Ocean both for sea-salt spray and marine biogenic activity as a function of the changing extension of sea-ice coverage. The only exceptions we could find are the works by Suttie and Wolff (1992) and Hong et al. (2000). Suttie and Wolff (1992) analysed for Cu, Zn, Cd and Pb a sequence of snow blocks covering two years' accumulation (1984/85) collected from a 1.7 m snow pit dug at Dolleman Island (70°35'S, 60°56'W), a low altitude site on the east coast of the Antarctic Peninsula. The four metals showed important variations through the year. Pb had peaks in the autumn/winter period when both the crustal and marine aerosols are also at their maxima. On the other hand, no clear seasonal cycle was observed for the other metals. Hong et al. (2000) analysed for Al, Mn and Pb a series of snow samples collected from 1.5 m snow pit dug in Livingston Island (62°37'S, 60°15'W), a low altitude site at the Northern tip of the Antarctic Peninsula. Their samples covered less than one year's snow accumulation. Pronounced variations in concentrations were observed in the profile, with spring maxima. Both studies deal with low altitude high accumulation coastal sites along the Antarctic Peninsula. We could not find any

reliable study of short term variations of heavy metals in Antarctic snow or ice at inland locations either in Western or Eastern Antarctica.

We present here comprehensive data on short term variations of thirteen metals (Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Co, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi and U) in Antarctic snow dated from the 1920's to the 1990's. They were obtained by analysing a series of large size snow blocks collected from clean snow pits hand dug at two remote sites in Coats Land, Antarctica. Laboratory subsampling of the snow blocks allowed to have centimetre scale depth resolution. Most analyses were performed with the ultra sensitive Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry (ICP-SFMS) technique. The results allow to have a better insight into the changing patterns of heavy metal deposition to Antarctica.

2. Experimental

2 - 1 Samples

The samples were obtained as large size (~40×30×33 cm) snow blocks extracted from the walls of two clean snow pits in Coats Land, Antarctica, Fig. 1. The first pit was 8.3 m deep. It was dug at site A (77°34'S, 25°22'W; 1,420 m altitude, Fig. 1) during the 1986/87 austral summer. The second pit was 2.0 m deep. It was dug at site B (77°15'S, 18°05'W; 1,500 m altitude, Fig. 1) during the 1990/91 austral summer. Age dating of the snow showed that the 8.3 m pit covered a ~65 years time period from 1920 to 1986, while the 2.0 m pit covered a ~15 years time period from 1975 to 1990. Extreme precautions described in detail elsewhere (Planchon et al., 2001a) were taken to minimise contamination brought to the snow blocks during field sampling. The snow blocks were packed inside double acid cleaned low density polyethylene (LDPE) bags, brought back frozen to the laboratory and kept frozen until analysis.

2 - 2 Laboratory subsampling of the snow blocks

Each snow block was subsampled inside a laminar flow clean bench in a cold laboratory, using ultraclean procedures described in detail in Planchon et al. (2001a). About 5 cm of snow was first trimmed out of each face to remove the outside part of the block which might have been slightly contaminated during field sampling despite the extreme precautions which were taken in the field to minimise contamination problems. Various subsamples were

then taken from the remaining part of the block with centimetre scale depth resolution as required (Planchon et al., 2001a).

Each subsample was transferred into a 1 L wide mouth acid cleaned (Boutron, 1990) LDPE bottle, and melted at room temperature inside the new clean laboratory of the Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) (Ferrari et al., 2000; Planchon et al., 2001a). Acidified aliquots (1 % ultrapure HNO₃ produced by sub-boiling distillation at Curtin University of Technology (Vallelonga et al., 2001)) were then taken into acid cleaned 15 ml LDPE bottles for the determination of thirteen metals by ICP-SFMS and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS). All aliquots were kept frozen until analysis.

Parallel subsamples were also taken with centimetre scale depth resolution for the determination of various anions and cations by Ion Chromatography (IC), especially Na⁺, SO₄²⁻ and methanesulfonate (MSA: CH₃SO₃⁻).

2 - 3 ICP-SFMS and GF-AAS analysis

V, Cr, Mn, Co, Cu, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi and U were determined at the Department of Environmental Sciences of Ca' Foscari University (DES) using a Finnigan MAT "Element" instrument (Barbante et al., 1999; Planchon et al., 2001a). For most samples, we used Teflon PFA self aspirating nebuliser (Elemental Scientific, Omaha, NE, USA) in the free running mode. Working conditions and measurement parameters are given elsewhere (Planchon et al., 2001a). Special attention was given to possible interferences and to blank control. Actual detection limits (DL) varied from one metal to another. The lowest DL was achieved for U (0.003 pg/g for an uptake rate of 60-80 µL/min).

Al, Cd and Zn were determined at LGGE by GF-AAS using a Perkin Elmer Aanalyst 100 spectrometer with an HGA-800 graphite furnace. Pyrolytically coated graphite tubes with L'vov platform and Electroless Discharge Lamps were used to achieve very low detection limits (down to 0.4 pg/g for 50 µL injections for Zn). For Cd, a preconcentration (×50) by non boiling evaporation (Görlach and Boutron, 1990) was necessary.

Overall procedural blanks were determined. The corresponding contributions were extremely small in most cases. Typical precision expressed as relative standard deviation (RSD) ranged from ~10 % for Ba and Pb to ~40% for Bi and Ag (Planchon et al., 2001a).

3. Results and discussion

3 - 1 Observed variability in the concentrations

Altogether, we analysed snow from 81 different depth intervals. These intervals however did not allow to cover the entire depth of the two pits with centimetre scale resolution since such an investigation would have necessitated the analysis of an extremely large number of samples. Table 1 gives a summary of the statistics for the observed concentrations. To our knowledge, these are the first comprehensive data ever published on short term variations of heavy metals in Antarctic snow. Previous studies (Suttie and Wolff, 1992; Hong et al., 2000) were indeed for only a few metals and short time periods, see the introduction.

The data conclusively show that there is a pronounced short term variability in heavy metals concentrations in Antarctic snow. This is illustrated in Fig. 2, which shows, as an example, the observed variations in V, Cr, Mn, Zn, Ag and U concentrations in the snow layers dated from 1958 to 1990. Although the concentration profiles are not complete, it is clear that there is very large variability in the concentrations. As an example, the highest concentrations observed for Cr, Mn, Pb and U are about one hundred times higher than the lowest concentrations observed for these metals, Table 1. It confirms that heavy metals inputs to Antarctica are far from being evenly distributed within the year(s) but are rather highly variable within months to years time periods (intra annual and inter annual variations).

3 - 2 Intra annual variations

Fig. 3 shows the observed changes in Na, non-seasalt sulfate (nss-SO₄) and methanesulfonate (MSA) for the depth interval 139-162 cm (years 1976/77). These are species for which seasonal variations have been previously studied in some detail in Antarctic snow (see for instance the review by Legrand and Mayewski, 1997). To simplify, austral winter snow is characterised by elevated Na concentrations and low MSA and nss-SO₄ concentrations, while austral summer layers are characterised by low Na concentrations and enhanced MSA and nss-SO₄ concentrations. It allows to identify the winter and summer layers for the depth interval 139-162 cm (see the top of Fig. 3). Also shown in Fig. 3 is Al, which is a metal which mainly derives from rock and soil dust and is often used as a reference

for crustal input. The Al profile shows a conspicuous enhancement during austral spring/summer 1976/77.

As shown in Fig. 4, the variations of V, Cr and Mn rather well parallel those of Al, with elevated concentrations during austral spring/summer 1976/77. The situation is less clear for Cu, Zn, Pb and U: if elevated concentrations are observed for the 141-143 cm depth interval as for Al, concentrations are not particularly high for the 143-146 cm depth interval. Moreover, rather high concentrations are observed for these four metal during winter 1976. Additional information can be obtained from the observed changes in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio (Planchon et al., 2001b). The 141-143 cm layer is characterised by a radiogenic ratio (1.163). Conversely, snow from summer 1976 (~155-162 cm) displays very different isotopic ratios ranging from 1.12 to 1.13, while winter 1976 snow shows intermediate values. It points to South America as a likely source for Pb in the 141-143 cm layer, while Pb in the ~155-162 cm layer would rather originate from Australia and/or South Africa.

Interestingly, Cd and Ag display rather different patterns, Fig. 5. Cd appears indeed to rather well parallel Na, while the Ag profile indicates elevated concentrations for the ~150-160 cm depth interval, i.e. probably austral autumn 1976. It suggests different source contributions for these two metals.

Similar studies were performed for various other depth intervals in the 8.3 m snow pit. As an example, Fig. 6 shows part of the data obtained for the 572-592 cm depth interval (years 1942/44). As previously observed for the 139-162 cm depth interval, Mn, Zn, Pb and U variations are found to rather well parallel Al variations. And again Ag variations appear to be different from those of all these metals.

For some depth intervals however, the intra annual patterns are more blurred not only for metals but also Na, MSA and nss-SO₄. It evidences the complexity of this short term variability of heavy metals in Antarctic.

3 - 3 Changing contributions from natural and anthropogenic sources

For each separate sample and metal, contribution from rock and soil dust was determined by combining Al concentrations measured in the sample with the mean metal/Al ratio in the upper crust (Wedepohl, 1995). Table 2 gives summary statistics of the results. It can be seen that rock and soil dust contribution is highly variable. For Zn for instance, it represents only 15 % of measured concentrations in some cases, but up to 86 % in other cases.

Contribution from seasalt spray was also estimated for each sample and metal. We used Na concentration measured in the sample and combined it with metal/Na ratios in surface Ocean water. When such data were available, we used the metal/Na ratios observed in the Weddel Sea (Westerlund and Öhman, 1991) or in the Southern Ocean (Flegal et al., 1993; Capodaglio et al., 2001). When not available, we used the lowest metal/Na ratios in bulk surface Ocean water (Donat and Bruland, 1995). The results are shown in Table 3. It appears that the seasalt spray contribution so evaluated is generally very small, with the noteworthy exceptions of U, for which this contribution appears to be important, and possibly V and Ba, for which this contribution could be significant.

Alternative estimates of seasalt spray contribution have also been made by combining the metal/Na ratio with possible enrichment factor in sea-derived aerosols relative to seawater when marine aerosols are formed by bubble bursting through the sea surface microlayer. Such enrichments, ranging from one to three orders of magnitude, have been documented for metals such as V, Mn, Cu, Zn and Pb in various studies (see, for instance, Weisel et al., 1984; Arimoto et al., 1987). They have however been recently questioned by authors who suggested that they might be at least partially linked with contamination problems (Hunter, 1998; T. Jickells, personal communication). Anyway, Table 3 gives alternative estimates of seasalt spray contributions using the following tentative enrichment factors, based on Weisel et al. (1984), Arimoto et al. (1987) and Nriagu (1989): 10 for Cr and Mn, 50 for V and Co, 100 for Pb, 200 for Cu, Zn and Cd. These last estimates suggest that seasalt spray contribution could be also significant for V, Cu, Zn and Cd.

Table 4 gives estimates of contribution from volcanic emissions (excluding the samples influenced by inputs from well identified volcanic events which will be discussed in section 3-5. They were obtained from non seasalt sulfate (nss-SO₄) concentrations in the snow combined with tentative metal/S ratios in volcanic emissions (Olmez et al., 1986; Patterson and Settle, 1987; Nriagu, 1989; Quisefit et al., 1989; Hinkley et al., 1999). We have assumed that ~10-15 % of nss-SO₄ originates from volcanoes. The contribution so evaluated appears to be highly variable. When using the upper estimates, it could be very significant for most metals. It must however be emphasised that these estimates are extremely rough and rather represent orders of magnitude estimates. Especially, the estimated ~10-15 % of nss-SO₄ might be an overestimate in Antarctica (Dick, 1991). Also the range in published metal/S ratio is really extremely large.

Another significant source could be marine biogenic activity, especially via the production of methylated metals compounds by polar marine bacteria (see, e.g., Heuman,

1993; Pongratz and Heuman, 1999). Unfortunately, our data do not allow to make any quantitative estimates of this possible contribution.

When combining these different contributions, contrasting situations are observed. For some metals indeed, total estimated natural contributions appear to virtually entirely explain concentrations observed in Coats Land snow, whatever the age of the snow. This is especially the case for V, Mn, Ba, Cd and possibly Co. The situation is different for metals such as Cr, Cu, Zn, Ag, Pb, Bi and U. If for these metals combined natural contributions can be important for the older samples, they become small for the recent decades, then evidencing the rise of anthropogenic contributions.

Possible anthropogenic sources are discussed in some detail in Planchon et al. (2001c). They are linked with human activities in Southern America, Southern Africa and Australia, especially non ferrous metal mining and smelting activities in countries such as Chile, Peru, Brazil, Zaire, Zambia, South Africa and Australia (Pacyna and Pacyna, 2001).

3 - 4 Changing metals inputs to Antarctica

The pronounced short term variations in heavy metal concentrations in Coats Land snow certainly result from the combination of various parameters. A first parameter is the seasonal variability in the emissions of heavy metals to the atmosphere from the different natural and/or anthropogenic sources which have been discussed in section 3-3. Just to give an example, there are pronounced variations both in seasalt and marine biogenic emissions from the Southern Ocean through the year (Capodaglio et al., 2001). Another example is with emissions of rock and soil dust from the arid and semi-arid regions of the Southern continents (Duce, 1995).

Tropospheric transport from source areas to the Antarctic atmosphere is another important parameter. Recent studies of tropospheric transport of continental tracers toward Antarctica using a General Circulation Model have confirmed the large variability in the transport patterns from Southern America, Southern Africa and Australia (Krinner and Genthon, 2001). Especially, they point to some events of rapid tracer transport towards Antarctica within less than three days from Patagonia and Australia, while the transport time is somehow longer for South African tracers which are farther away. These transport patterns were for instance illustrated by the observed changes in Pb isotopic ratios from one snow layer to another (Planchon et al., 2001b). In some cases, the isotopic signature points to South

America, especially Brazil and Argentina, as the likely source area. In other cases, it points to different source areas such as Australia or South Africa.

Finally, the poorly known patterns of wet versus dry deposition in Antarctic sites such as Coats Land are likely to play a significant role in the observed variability. Especially, the frequency of snow fall events is certainly important.

3 - 5 Inputs from volcanic eruptions

As shown in Fig. 7, the nss-SO₄ profile shows several conspicuous peaks (labelled 1 to 4) which correspond to fallouts from volcanic eruptions. Also shown in Fig. 7 is the continuous profile of gross beta activity which allows to better constraint the chronology of these volcanic events. From our knowledge of fallouts from volcanic eruptions in Antarctic snow and ice cores (see, e.g., Boutron and Delmas, 1980; Delmas et al., 1985 and Aristarain and Delmas, 1998), it appears that peaks 1 and 2 correspond to fallouts from the large 1963 eruption of Agung volcano in Indonesia, while peaks 3 and possibly 4 correspond to fallouts from less distant volcanic eruptions at Deception Island between 1967 and 1970. Fallouts from the 1963 Agung eruption have already been observed from nss-SO₄ profiles at various sites in Antarctica (Boutron and Delmas, 1980; Delmas et al., 1985; Legrand and Delmas, 1987). The 1967 eruption at Deception Island was recorded in an acidity profile obtained from a snow core drilled at James Ross Island in the Antarctic Peninsula (Aristarain and Delmas, 1998). It was also recorded in ice tephtras in Livingston Island (Antarctic Peninsula) (Pallas et al., 2001).

Our data show no significant change in metal concentration for the depth interval corresponding to peaks 1 and 2. This is in good agreement with what was previously observed by Görlach and Boutron (1992) at stake D55 in the Adelie Land area of East Antarctica. Indeed, they could not find any increase of heavy metals in snow dated from the mid 1960's in which the Agung sulfate peak was clearly identified. Several possible explanations were given. Especially, it was argued that emissions of heavy metals to the atmosphere during the eruption might in fact have been rather limited. Also, the short residence time of the corresponding particles probably did not allow for efficient long range transport to Antarctica *via* the stratosphere.

The situation is very different for peaks 3 and 4. As illustrated in Fig. 8 for peak 4, significant enhancements in heavy metals concentrations are observed for these peaks. It is one of the first evidences ever reported of the impact of well identified volcanic eruptions on

the heavy metals content of Antarctic snow. Such an evidence was already reported in Greenland for the 1783/84 Laki eruption in Iceland (Hong et al., 1996). Heavy metals were probably transported to Coats Land within the troposphere.

Table 5 gives the metal/S ratio for each of these two peaks. They are compared with the corresponding ratios observed by Hong et al. (1996) for the 1783/84 Laki layer in Greenland snow. Also, Table 5 gives ranges in metal/S ratios for volcanic plumes published in the literature (see section 3-3). It can be seen that there is a good agreement between these different estimates, with the exception of Bi for which our estimates are much lower.

Conclusion

This study has allowed to have one of the first insights into short term variations in heavy metals concentrations in Antarctic snow dated from the last seventy years. It will now be necessary to expand it by analysing various other heavy metals such as Ni, As, Se, Mo, Rh, Pd, Sn, Sb, Pt and Hg. Also, it would be interesting to investigate these short term changes in ice dated from the early Holocene and the last Glacial/Interglacial cycles. Finally, it will be of high interest to obtain reliable comprehensive measurements of these metals in the Antarctic troposphere both at ground level and as function of altitude to better assess the various parameters which affect the actual concentrations of heavy metals in deposited snow.

Acknowledgements

This work was supported in France by the Institut Universitaire de France, the Ministère de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire, the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, the Institut National des Sciences de l'Univers and the University Joseph Fourier of Grenoble. In Italy, it was supported by ENEA as part of the Antarctic National Research Program (under projects on Environmental Contamination and Glaciology). In the UK, it was supported by the British Antarctic Survey and the Natural Environmental Research Council. We are also grateful for the Galileo Exchange Program between France and Italy. We thank Ash Morton who assisted with the sampling in Antarctica, Kevin Rosman for providing the ultrapure double distilled HNO₃, Martine De Angelis and Jean Luc Jaffrezo for help with the Ion Chromatography measurements, and Aurélien Dommergue for laboratory assistance.

References

- Arimoto R, Duce RA, Ray BJ, Hewitt AD, Williams J. Trace elements in the atmosphere of American Samoa: concentrations and deposition to the tropical South Pacific. *J Geophys Res* 1987; 92: 8465-8479.
- Aristarain AJ, Delmas RJ. Ice record of a large eruption of Deception Island Volcano (Antarctica) in the XVIIth century. *J Volcanol Geotherm Res* 1998; 80: 17-25.
- Barbante C, Cozzi G, Capodaglio G, Van de Velde K, Ferrari C, Boutron CF, Cescon P. Trace element determination in alpine snow and ice by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulisation. *J Anal Atom Spectros* 1999; 14: 1433-1438.
- Barbante C, Turetta C, Capodaglio G, Scarponi G. Recent decrease in the lead concentration of Antarctic snow. *Int J Environ Anal Chem* 1997; 68: 457-477.
- Barbante C, Turetta C, Gambaro A, Capodaglio G, Scarponi G. Sources and origins of aerosols reaching Antarctica as revealed by lead concentrations profiles in shallow snow. *Ann Glaciol* 1998; 27: 674-678.
- Boutron CF, Delmas R. Are the past variations of the stratosphere sulfate burden recorded in central Antarctic snow and ice layers? *J Geophys Res* 1980; 85: 5645-5649.
- Boutron CF, Patterson CC, Barkov NI. The occurrence of zinc in Antarctic ancient ice and recent snow. *Earth Planet Sci Lett* 1990; 101: 248-259.
- Boutron CF, Patterson CC, Petrov VN, Barkov NI. Preliminary data on changes of lead concentrations in Antarctic ice from 155,000 to 26,000 years BP. *Atmos Environ* 1987; 21: 1197-1202.
- Boutron CF, Patterson CC. Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature* 1986; 323: 222-225.
- Boutron CF, Patterson CC. The occurrence of lead in Antarctic recent snow, firn deposited over the last two centuries and prehistoric ice. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47 (1983) 1355-1368.

-
- Boutron CF, Rudniev SN, Bolshov MA, Koloshnikov VG, Patterson CC, Barkov NI. Changes in cadmium concentrations in Antarctic ice and snow during the past 155,000 years. *Earth Planet Sci Lett* 1993; 117: 431-441.
- Boutron CF. A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis. *Fresenius Z Analyt Chem* 1990; 337: 482-491.
- Capodaglio G, Barbante C, Cescon P. Trace metals in Antarctic seawater. In: Caroli S, Cescon P, Walton DWH, editors. *Environmental Contamination in Antarctica, a Challenge to Analytical Chemistry*. Elsevier Science BV, 2001, pp. 107-154.
- Delmas RJ, Legrand M, Aristarain J, Zanolini F. Volcanic deposits in Antarctic snow and ice. *J Geophys Res* 1985; 90: 901-920.
- Dick AL. Concentrations and sources of metals in the Antarctic Peninsula aerosol. *Geochim Cosmochim Acta* 1991; 55: 1827-1836.
- Donat JR, Bruland KW. Trace elements in the Oceans. In: Salbu B, Steines E, editors. *Trace Elements in Natural Waters*. CRC press, Boca Raton, 1995, pp. 247-280.
- Duce RA. Sources, distributions, and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate. In: Charlson RJ, Heintzenberg J, editors. *Aerosol Forcing of Climate*. J Wiley and Sons, 1995, pp. 43-72.
- Ferrari CP, Moreau AL, Boutron CF. Clean conditions for the determination of ultralow levels of mercury in ice and snow samples. *Fresenius Z Analyt Chem* 2000; 366: 433-437.
- Flegal AR, Maring H, Niemeyer S. Anthropogenic Pb in Antarctic sea water. *Nature* 1993; 360: 242-244.
- Görlach U, Boutron CF. Changes in heavy metals concentrations in Antarctic snows from 1940 to 1980. *J Atmos Chem* 1992; 14: 205-222.
- Görlach U, Boutron CF. Preconcentration of lead, cadmium, copper and zinc in water at the pg/g level by non-boiling evaporation. *Analyt Chim Acta* 1990; 236: 391-398.
- Heuman KG. Determination of inorganic and organic traces in the clean room compartment of Antarctica. *Anal Chim Acta* 1993; 283: 230-245.
- Hinkley TK, Lamothe PL, Wilson SA, Finnegan DL, Gerlach TM. Metal emissions from Kilauea, and suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes. *Earth Planet Sci Lett* 1999; 170: 315-325.

- Hong S, Candelone JP, Boutron CF. Deposition of atmospheric heavy metals to the Greenland ice sheet from the 1783-1784 volcanic eruption of Laki, Iceland. *Earth Planet Sci Lett* 1996; 144: 605-610.
- Hong S, Lee G, Van de Velde K, Boutron CF. Variability of Pb, Mn, Al and Na concentrations in snow deposited from winter to early summer 1998 in Livingston Island, Antarctic Peninsula. *J Korean Soc Atmos Environ* 2000; 16: 85-96.
- Hunter KA. Chemistry of the sea-surface microlayer. In: Liss PS, Duce RA, editors. *The sea surface and global change*. Cambridge University Press, 1997, pp. 287-319.
- Krinner G, Genthon C. Tropospheric transport of continental tracers towards Antarctica under varying climatic conditions. *Tellus* 2001; submitted.
- Legrand M, Delmas RJ. A 220-years continuous record of volcanic H₂SO₄ in the Antarctic ice sheet. *Nature* 1987; 327: 671-676.
- Legrand M, Mayewski P. Glaciochemistry of polar ice cores: a review. *Rev of Geophys* 1997; 35: 219-243.
- Murozumi M, Chow TJ and Patterson CC. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim Cosmochim Acta* 1969; 33: 1247-1294.
- Nriagu JO. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 1989; 338: 47-49.
- Olmez I, Finnegan DL, Zoller WH. Iridium emissions from Kilauea volcano. *J Geophys Res* 1986; 91: 653-663.
- Pacyna JM, Pacyna EG. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ Rev* 2001; in press.
- Pallas R, Smellie JL, Casas JM and Calvet J. Using tephrochronology to date temperate ice: correlation between ice tephros on Livingston island and eruptive units on Deception Island volcano (South Shetlands Islands, Antarctica). *The Holocene* 2001; 11: 149-160.
- Patterson CC, Settle DM. Magnitude of lead flux to the atmosphere from volcanoes. *Geochim Cosmochim Acta* 1987; 51: 675-681 [and erratum 1988; 52: 245].
- Planchon FAM, Boutron CF, Barbante C, Wolff EW, Cozzi G, Gaspari V, Ferrari CP, Cescon P. Ultrasensitive determination of heavy metals at the sub picogram per gram level in

ultraclean Antarctic snow samples by Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry. *Analyt Chim Acta* 2001a; 450: 193-205.

Planchon FAM, Van de Velde K, Rosman KJR, Wolff EW, Ferrari CP, Boutron CF. A 150 year record of lead isotopes in Antarctic snow. *Geochim Cosmochim Acta* 2001b; submitted.

Planchon FAM, Boutron CF, Barbante C, Wolff EW, Cozzi G, Gaspari V, Ferrari CP, Cescon P. Changes in atmospheric heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-nineteenth century. *Earth Planet Sci Lett* 2001c; submitted.

Pongratz R, Heuman KG. Production of methylated mercury, lead and cadmium by marine bacteria as a significant source for atmospheric heavy metals in polar regions. *Chemosphere* 1999; 39: 89-102.

Quisefit JP, Touting JP, Bergametti G, Javoy M, Cheynet B, Person A. Evolution versus cooling of gaseous volcanic emissions from Momotombo volcano, Nicaragua: thermochemical model and observations. *Geochim Cosmochim Acta* 1989; 53: 2591-2608.

Suttie ED, Wolff EW. Seasonal input of heavy metals to Antarctic snow. *Tellus*, 1992; 44B: 351-357.

Vallelonga P, Van de Velde K, Candelone JP, Ly C, Rosman KJR, Boutron CF, Morgan VI, Mackey DJ. Recent advances in measurement of Pb isotopes in polar ice and snow at sub-picogram per gram concentrations using Thermal Ionisation Mass Spectrometry. *Anal Chim Acta* 2001; in press.

Vandal GM, Fitzgerald WF, Boutron CF, Candelone JP. Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34,000 years. *Nature* 1993; 362: 621-623.

Wedepohl KH. The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta* 1995; 59: 1217-1232.

Weisel CP, Duce RA, Fasching JL, Heaton RW. Estimates of the transport of trace metals from the ocean to the atmosphere. *J Geophys Res* 1984; 89: 11,607-11,618.

Westerlund S, Öhman P. Cadmium, copper, cobalt, lead and zinc in the water column of the Weddel Sea, Antarctica. *Geochim Cosmochim Acta* 1991; 55: 2127-2146.

Wolff EW, Suttie ED, Peel DA. Antarctic snow record of cadmium, copper and zinc content during the twentieth century. *Atmos Environ* 1999; 33: 1535-1541.

Wolff EW, Suttie ED. Antarctic snow record of Southern Hemisphere lead pollution. *Geophys Res Lett* 1994; 21: 781-784.

Metal	Concentration (pg/g)			
	min	max	mean	max/min
Al	0.03	2.0	0.45	67
V	0.08	2.0	0.5	23
Cr	0.09	7.3	1.8	85
Mn	0.3	26	8.3	86
Co	0.1	1.2	0.4	12
Cu	0.7	11.9	3.0	17
Zn	0.2	10.8	2.4	54
Ag	0.07	1.0	0.2	14
Cd	0.03	0.8	0.2	24
Ba	0.4	9.7	2.5	23
Pb	0.1	10.3	2.9	100
Bi	0.01	0.17	0.05	13
U	0.003	0.21	0.03	74

Table 1. Coats Land, Antarctica: summary of statistics for the concentrations of thirteen metals in snow from eighty-one depth intervals (years 1920-1990).

	concentration (pg/g)			percentage (%)		
	min	max	mean	min	max	mean
V	0.02	1.3	0.3	4	> 100	69
Cr	0.01	0.9	0.2	1.0	> 100	17
Mn	0.2	13.6	3.0	7	> 100	49
Co	0.004	0.3	0.07	4	79	24
Cu	0.01	0.4	0.08	0.2	20	4
Zn	0.02	1.3	0.3	3	86	15
Ag	0.00002	0.001	0.0003	0.01	1.5	0.2
Cd	0.00004	0.003	0.0006	0.02	2	0.4
Ba	0.3	17.3	3.8	28	> 100	189
Pb	0.01	0.4	0.1	0.4	63	9
Bi	0.00005	0.003	0.0007	0.1	9	2
U	0.001	0.06	0.01	3	> 100	64

Table 2. Coats Land, Antarctica: estimated crustal contribution for twelve metals in snow dated from the 1920's to the 1990's.

	Concentration (pg/g)			percentage (%)		
	min	max	mean	min	max	mean
V	0.001 <i>0.04</i>	0.04 <i>2.0</i>	0.01 <i>0.3</i>	0.2 <i>10</i>	15 <i>765</i>	2 <i>96</i>
Cr	0.0001 <i>0.001</i>	0.01 <i>0.06</i>	0.001 <i>0.01</i>	0.01 <i>0.1</i>	1.5 <i>15</i>	0.1 <i>1.0</i>
Mn	0.001 <i>0.01</i>	0.04 <i>0.4</i>	0.01 <i>0.1</i>	0.004 <i>0.04</i>	0.7 <i>7</i>	0.1 <i>1.3</i>
Co	0.1 10 ⁻⁵ <i>0.6 10⁻⁴</i>	0.6 10 ⁻⁴ <i>3 10⁻³</i>	0.1 10 ⁻⁴ <i>5 10⁻⁴</i>	4 10 ⁻⁴ <i>0.02</i>	0.02 <i>1.2</i>	0.003 <i>0.2</i>
Cu	0.0001 <i>0.02</i>	0.004 <i>0.8</i>	0.001 <i>0.1</i>	0.003 <i>0.5</i>	0.2 <i>31</i>	0.03 <i>6</i>
Zn	0.0002 <i>0.03</i>	0.01 <i>1.8</i>	0.001 <i>0.3</i>	0.01 <i>2</i>	1.0 <i>210</i>	0.1 <i>20</i>
Ag	6 10 ⁻⁸	3 10 ⁻⁶	6 10 ⁻⁷	1 10 ⁻⁵	3 10 ⁻³	4 10 ⁻⁴
Cd	0.0001 <i>0.01</i>	0.004 <i>0.8</i>	0.001 <i>0.1</i>	0.03 <i>6</i>	3 <i>608</i>	0.4 <i>83</i>
Ba	0.01	0.5	0.08	0.5	30	5
Pb	1 10 ⁻⁶ <i>1 10⁻⁴</i>	7 10 ⁻⁵ <i>7 10⁻³</i>	1 10 ⁻⁵ <i>1 10⁻³</i>	3 10 ⁻⁵ <i>0.003</i>	1 10 ⁻² <i>1.0</i>	1 10 ⁻³ <i>0.1</i>
Bi	2 10 ⁻⁸	1 10 ⁻⁶	2 10 ⁻⁷	4 10 ⁻⁵	2 10 ⁻³	5 10 ⁻⁴
U	0.002	0.1	0.02	5	578	98

Table 3. Coats Land, Antarctica: estimates of seasalt spray contribution for twelve metals in snow dated from 1920-1990. For the metals for which two estimates are given, the first line gives the contribution calculated from metal/Na ratio in surface seawater (see text), and the second line (italics) gives the contribution obtained when taking possible enrichments for metals in sea-derived aerosols relative to seawater (see text).

		Contribution (pg/g)			Percentage (%)		
		min	max	mean	min	max ^a	mean
V	low	0.001	0.02	0.004	0.1	12	1.5
	high	0.10	2.4	0.7	14	>> 100	225
Cr	low	0.005	0.12	0.033	0.10	45	3.8
	high	0.2	4.5	1.3	4	>> 100	146
Mn	low	0.003	0.08	0.02	0.03	7	0.6
	high	0.5	13	3.5	4	>> 100	95
Co	low	0.0003	0.008	0.002	0.2	3	0.7
	high	0.1	2.0	0.5	40	>> 100	186
Cu	low	0.02	0.5	0.1	0.4	29	6
	high	0.1	2.7	0.8	2	> 100	34
Zn	low	0.007	0.16	0.05	0.2	27	3.8
	high	1.0	24	6.6	25	>> 100	539
Ag	low	0.001	0.02	0.004	0.1	13	3
	high	0.01	0.2	0.04	1	> 100	28
Cd	low	0.003	0.07	0.02	0.7	> 100	18
	high	0.0	0.7	0.2	7	>> 100	> 100
Ba	low	0.002	0.04	0.01	0.05	4	1
	high	0.01	0.2	0.04	0.2	17	3
Pb	low	0.001	0.02	0.004	0.01	3	0.4
	high	0.1	2.7	0.8	2	>> 100	68
Bi	low	0.01	0.13	0.04	10	>> 100	100
	high	0.1	2.7	0.7	220	>> 100	2221
U ^b	-	-	-	-	-	-	-

^a >> 100 refers to percentages which are much higher than 100, while > 100 refers to percentages which are only slightly higher than 100.

^b no estimates are given for U since we could not find any published data on U abundance in volcanic plumes.

Table 4. Coats Land, Antarctica: estimates of volcanic contribution for twelve metals in snow dated from 1920-1990, see text. Low and high refer to minimum and maximum metal/S ratios for volcanic emissions given in the literature, see text.

	Me/S (*10 ⁻⁴) ^a											
	V	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	Ag	Cd	Ba	Pb	Bi	U
Peak 3 ^b	0.3	1.6	4.5	0.3	2.8	1.4	0.2	0.2	-	2.3	0.02	0.011
Peak 4 ^b	-	0.5	-	-	0.5	0.6	0.1	0.2	-	0.3	0.01	0.004
Laki ^c	n.d. ^d	n.d. ^d	n.d. ^d	n.d. ^d	0.5	13.6	n.d. ^d	0.4	n.d. ^d	0.3	n.d. ^d	n.d. ^d
Volcanic plumes ^e												
<i>min</i>	0.02	0.15	2.8	0.01	0.6	0.21	0.02	0.09	0.05	0.02	0.16	n.d. ^d
<i>max</i>	3	5.8	16	2.5	3.5	3.8	2	0.9	0.2	3.5	3.4	n.d. ^d

^a For peaks 3 and 4, calculations were made from nss-SO₄ concentrations for the peaks after subtracting mean nss-SO₄ concentration in the adjacent samples.

^b No value is given for the metals for which no enrichment above crustal contribution is observed

^c From Hong et al. (1996).

^d n.d.: no data.

^e From Olmez et al., 1986; Patterson and Settle, 1987; Nriagu, 1989; Quisefit et al., 1989; Hinkley et al., 1999.

Table 5. Coats Land, Antarctica: metal/S ratios observed in snow characterized by volcanic inputs. Peak 3: depth of ~280 cm (year 1967); peak 4: depth of ~214 cm (year 1971). Also shown are metal/S ratios for Greenland snow in which inputs from the 1783/84 Laki eruption in Iceland were identified and for various volcanic plumes.

Figure Caption

Figure 1: Schematic map showing the two sampling sites in Coats Land, Antarctica.

Figure 2: Coats Land, Antarctica: short term variations in V, Cr, Mn, Zn, Ag and U concentrations in snow dated from 1959 to 1990.

Figure 3: Coats Land, Antarctica: detailed variations of Na, nss-SO₄, MSA and Al in snow dated from 1976/77 (depth: 162-139 cm).

Figure 4: Coats Land, Antarctica: detailed variations of eight metals in snow dated from 1976/77 (depth: 162-139 cm).

Figure 5: Coats Land, Antarctica: detailed variations of Na, Cd and Ag in snow dated from 1976/77 (depth: 162-139 cm).

Figure 6: Coats Land, Antarctica: detailed variations of Al, Mn, Zn, Ag, Pb and U in snow dated from 1942/44 (depth: 592-572 cm).

Figure 7: Coats Land, Antarctica: variations in gross beta activity and nss-SO₄ from ~1940 to 1987 (from 554 cm depth to the surface). Symbols 1, 2, 3 and 4 refer to fallouts from volcanic eruptions, see text.

Figure 8: Coats Land, Antarctica: detailed variations of nss-SO₄, Al, Mn, Zn and Cd for the depth interval 230-205 cm (years 1971/72), which encompasses volcanic peak number 4, see text.

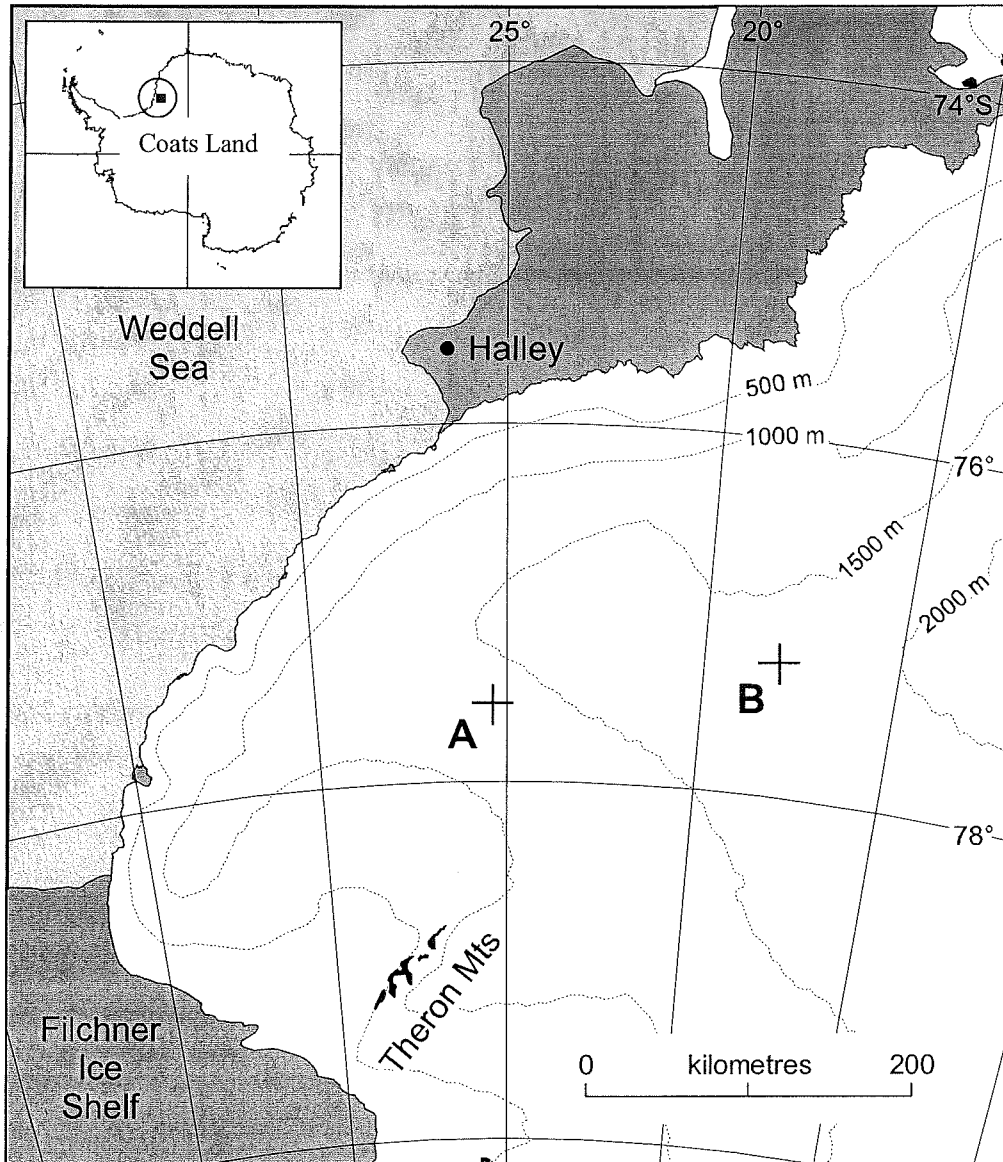


Figure 1

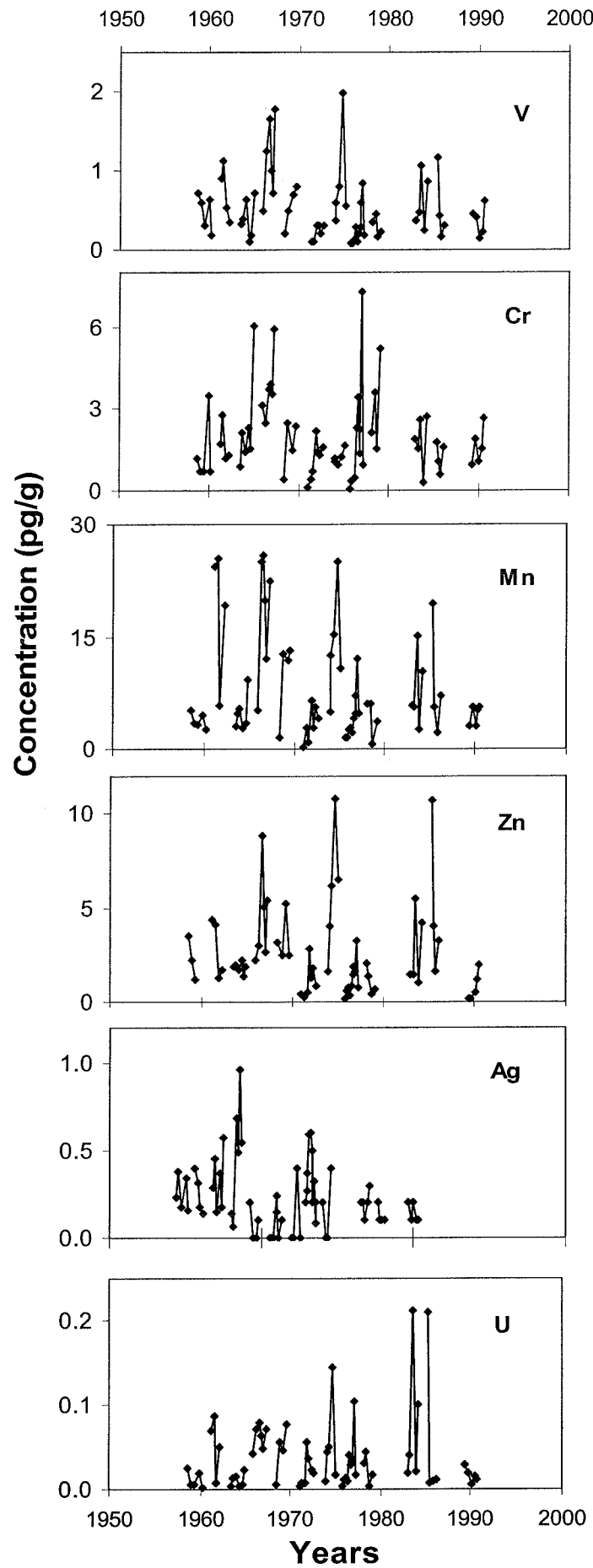


Figure 2

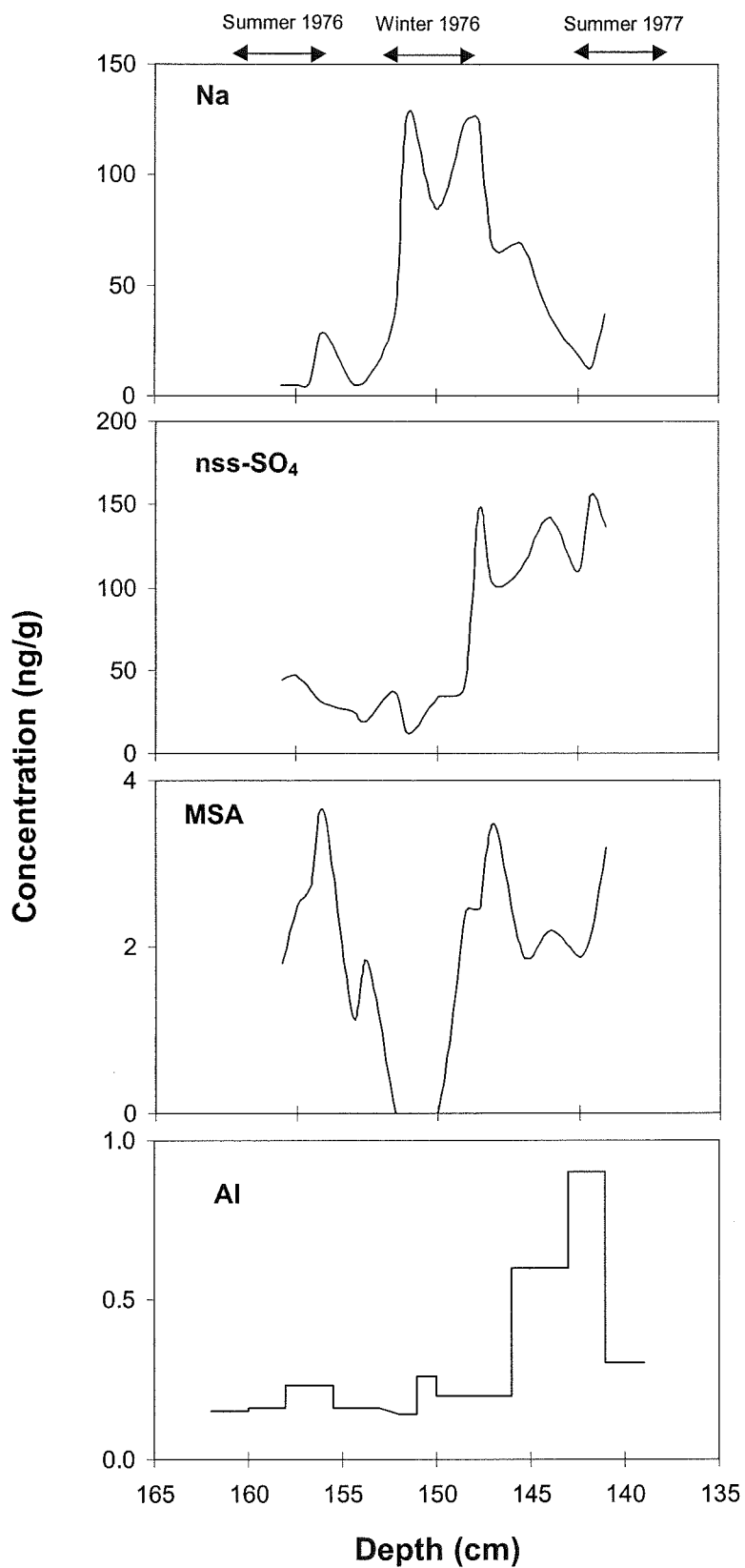


Figure 3

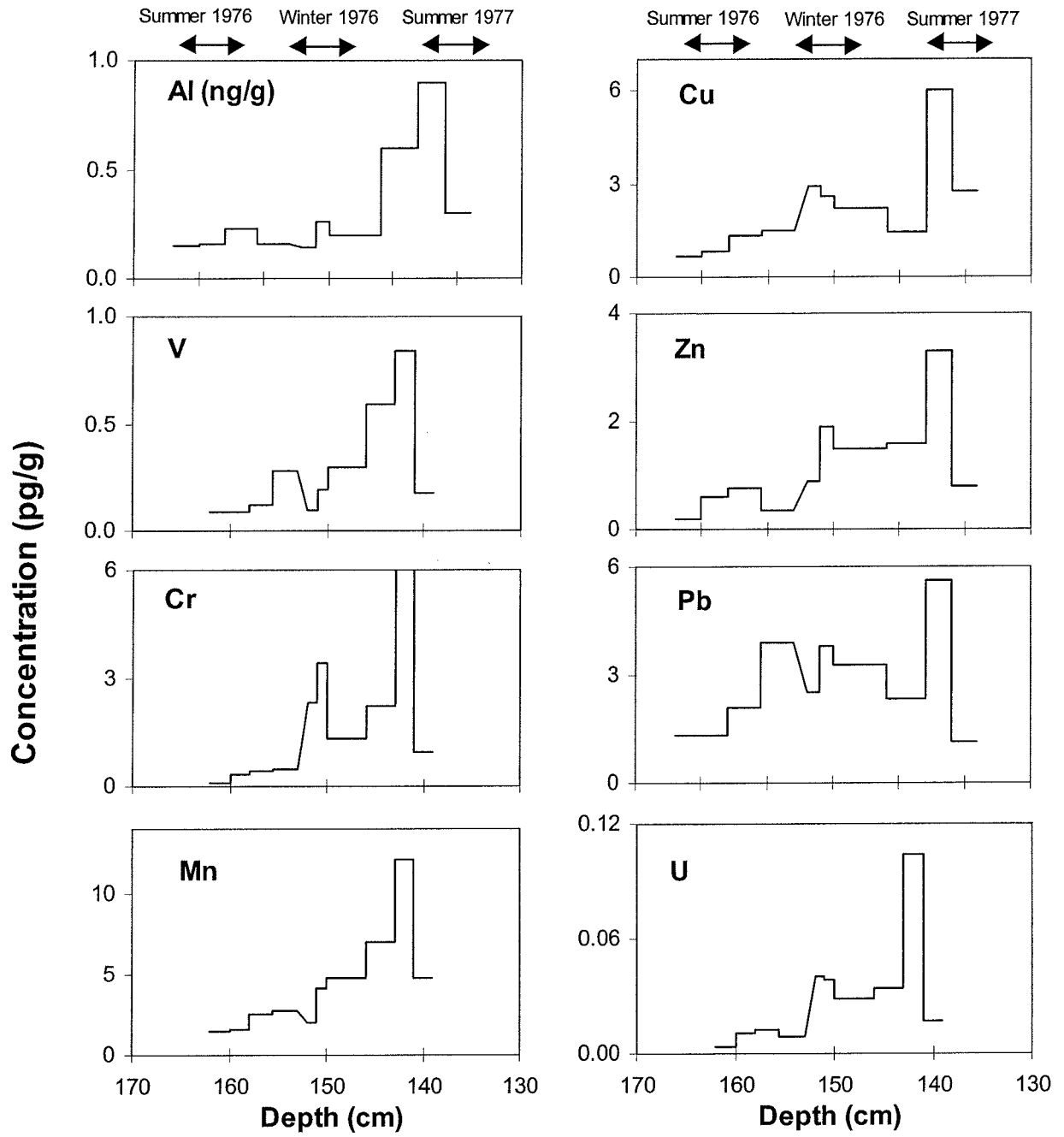


Figure 4

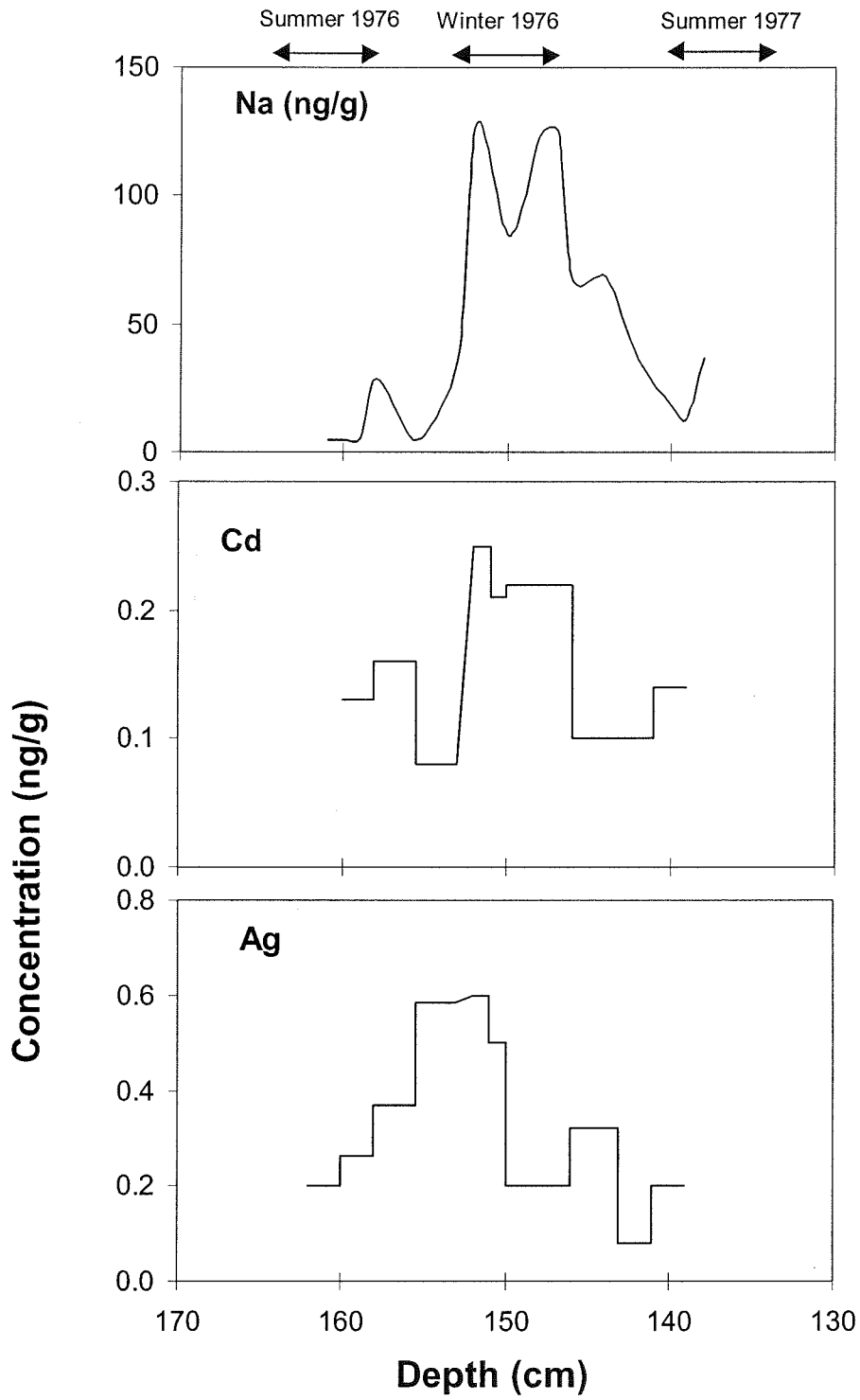


Figure 5

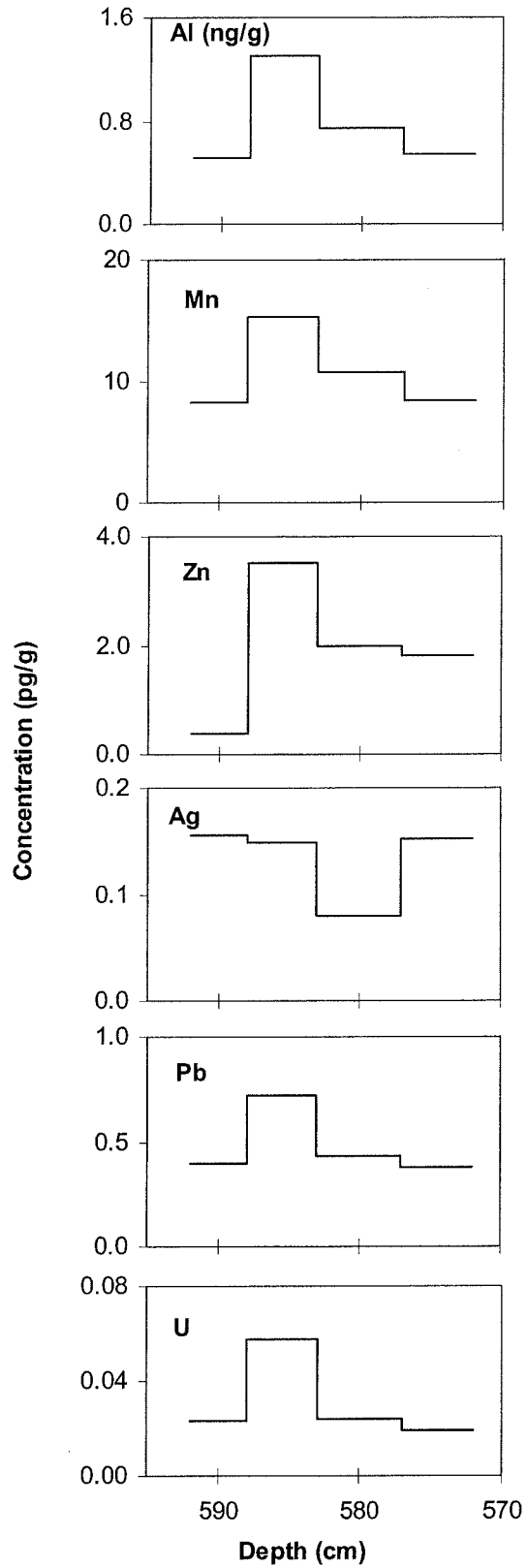


Figure 6

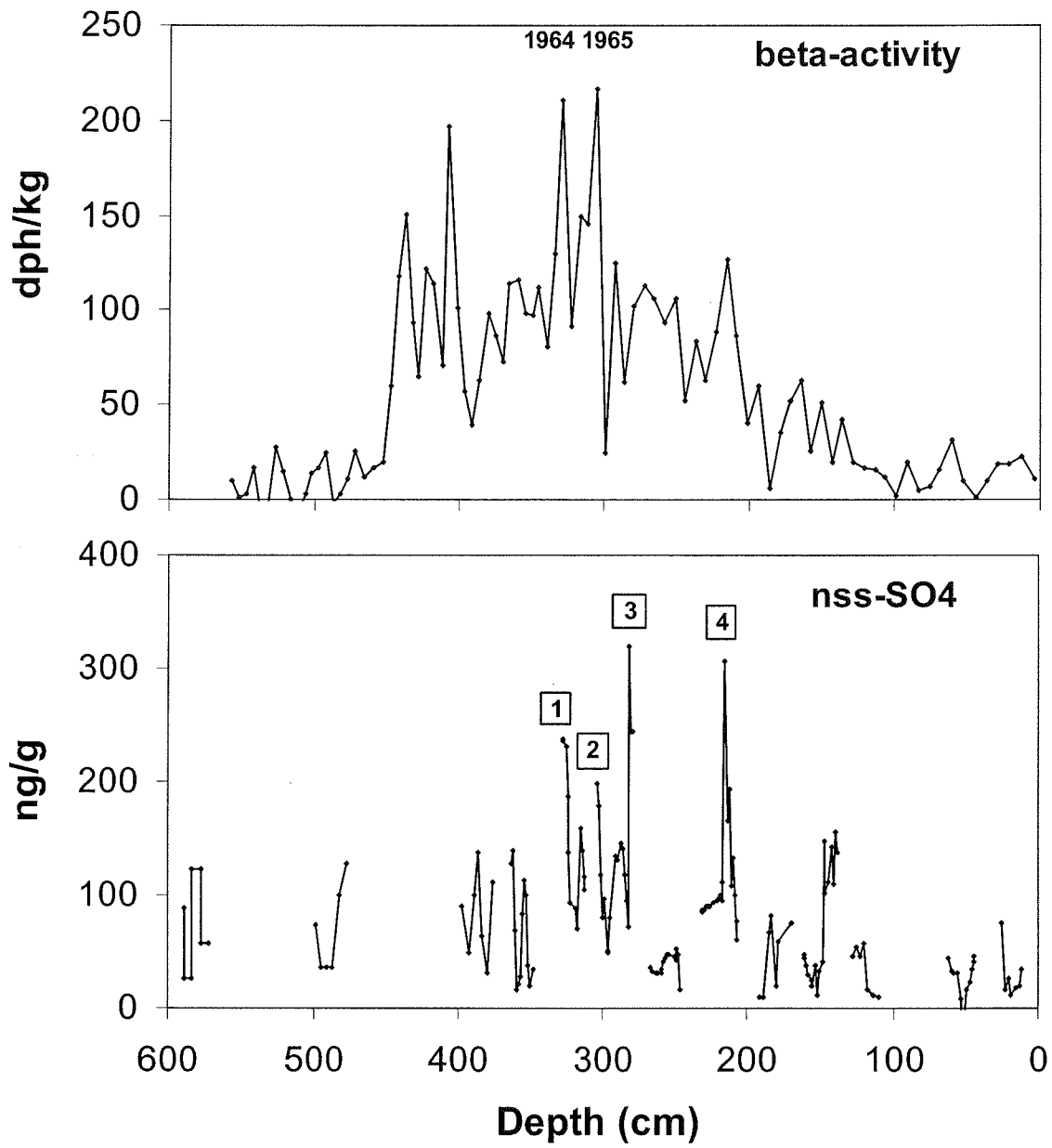


Figure 7

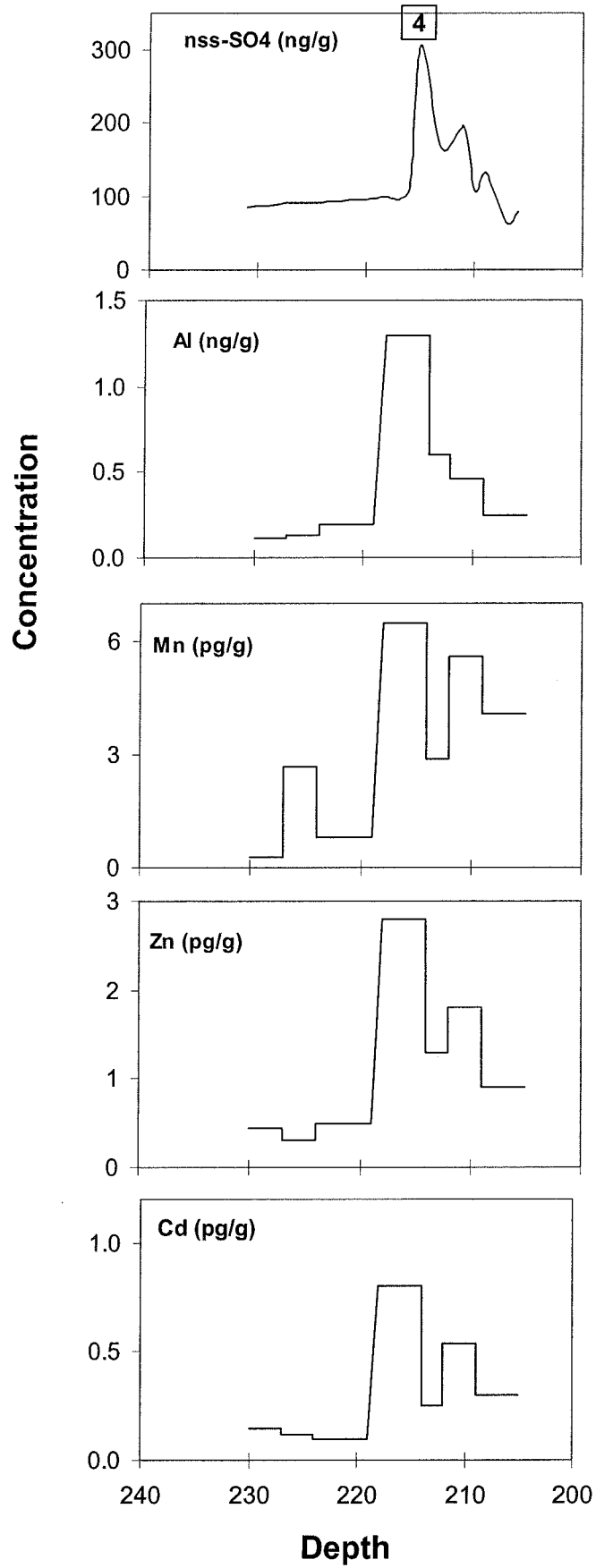


Figure 8.

Conclusion et perspectives

Ce travail nous a permis de montrer qu'il était maintenant possible de déterminer de manière fiable de nombreux éléments métalliques dans les neiges Antarctiques à des niveaux de concentration extrêmement bas, en combinant des techniques de prélèvement ultra propres sur le terrain, des méthodes de préparation d'échantillon adaptées et des techniques d'analyse ultra sensibles comme l'ICP-SFMS ou la spectrométrie de masse à ionisation thermique.

Nous avons pu déterminer les concentrations d'un grand nombre de métaux (Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U), de même que l'abondance isotopique du plomb dans l'excellente série d'échantillons prélevée par Eric Wolff et ses collègues du British Antarctic Survey en Terre de Coats. Les résultats obtenus nous ont permis de reconstituer l'évolution des apports naturels et anthropiques de métaux vers l'Antarctique, depuis les années 1830 jusqu'au début des années 1990.

Pour Pb, nous avons démontré que la pollution du continent Antarctique commence dès la fin du 19^{ème} Siècle. Au cours de la période de 150 ans couverte par nos échantillons, plusieurs maxima de pollution se succèdent :

Le premier apparaît au début des années 1900, les rapports isotopiques montrent une très forte décroissance, de 1.208 jusque 1.096 en 206/207. L'origine du Pb à cette époque demeure incertaine, parmi les candidats possibles : la production des métaux non-ferreux et la combustion du charbon en Amérique du Sud, en Afrique du Sud et en Australie.

Le deuxième pic se situe aux alentours des années 1920, avec des signatures isotopiques beaucoup plus radiogéniques, entre 1.152 et 1.178 en 206/207.

L'augmentation des signatures montre que les apports de Pb sont différents au cours de cette période. Comme pour le premier pic, l'origine est difficile à démontrer. Cependant les signatures plus radiogéniques indiquent probablement une contribution plus importante des émissions sud américaines, issues de la production des métaux non-ferreux et de la combustion du charbon.

Enfin le troisième maximum apparaît dans les années 1970/80 correspondant à l'apogée du plomb essence.

La concentration de Pb augmente significativement d'un facteur 10 à 15 à partir des années 1960 pour atteindre un maximum dans les années 1970 et 1980. La cause de cette pollution de grande ampleur du continent Antarctique est l'utilisation des additifs au plomb dans les essences des pays de l'Hémisphère Sud. Une étude détaillée de cette période montre que les apports de Pb vers la Terre de Coats sont caractérisés par une forte variabilité intra et inter annuelle. Les signatures isotopiques, entre 1.114 et 1.163 en 206/207, suggèrent un mélange complexe de plusieurs sources comprenant l'Australie et la partie sud de l'Amérique du Sud avec des pays comme l'Argentine, le Chili, Le Pérou et le Brésil.

Pour les autres métaux, cette étude réussit à prouver que la pollution de l'atmosphère Antarctique ne se limite pas au plomb et au cuivre comme on le pensait auparavant, mais concerne aussi d'autres métaux comme Cr, Zn, Ag, Bi et U.

Les concentrations en Cr, Cu, Zn, Ag, Bi et U augmentent significativement au cours de la deuxième moitié du 20^{ème} Siècle. L'amplitude est variable selon le métal: en moyenne d'un facteur 10 pour Bi, 7 pour Ag, 5 pour U et de 4 pour Cr, Cu et Zn. Ces augmentations qui ne peuvent s'expliquer par des apports naturels, sont liées aux activités anthropiques dans les pays de l'Hémisphère Sud notamment la production des métaux ferreux et non-ferreux. Ces résultats confirment le caractère global de la pollution de l'atmosphère pour certains métaux lourds. Pour d'autres comme V, Mn, Co, Cd et Ba, les concentrations sont largement influencées par les différentes sources naturelles comme l'érosion de la croûte terrestre pour Ba, Mn et V, les aérosols marins probablement pour Cd et V, et le volcanisme pour V, Mn, Co et Cd.

L'étude détaillée, menée dans la série de bloc de neige, met en évidence une forte variabilité temporelle à l'échelle inter ou intra annuelle des concentrations en éléments métalliques dans les neiges de l'Antarctique. Les concentrations les plus hautes peuvent être cent fois supérieures aux concentrations les plus basses: c'est le cas de Cr, Mn, Pb et U. Ceci est dû, à la grande variabilité des sources naturelles et anthropiques et à la complexité des phénomènes de transport des éléments métalliques, des moyennes latitudes vers le continent Antarctique.

Concernant les sources naturelles, nous avons montré que la source volcanique pouvait être ponctuellement une source importante de métaux dans la neige Antarctique, par exemple pour Mn, Zn, Ag et Cd dans le cas d'éruptions volcaniques locales, situées dans la zone de la péninsule Antarctique pendant les années 1967-1970. Pour d'autres éruptions volcaniques comme le Mont Agung en 1963, aucun enrichissement n'est visible, ceci nous suggère que la

distance à la source et les conditions de transport conditionnent les apports en métaux d'origine volcanique vers le continent Antarctique.

Il serait maintenant intéressant de poursuivre et d'étendre ce travail dans les directions suivantes:

D'augmenter le nombre de métaux étudiés. Il serait particulièrement intéressant d'étudier les métaux suivant: Pt, Pd et Rh pour déterminer si la pollution déjà observée pour ces métaux au Groenland au cours des dernières décennies est détectable en Antarctique; Hg, un métal dont le cycle biogéochimique est particulièrement intéressant; et aussi Ni, As, Se, Mo, Sn et Sb.

D'étudier les variations des métaux dans les neiges Antarctiques au cours des deux derniers siècles dans d'autres sites, où l'origine géographique des apports anthropiques risque d'être différente. Ce travail est actuellement en cours pour deux sites: le glacier Styx dans la région de la Terre de Victoria (secteur Océan Pacifique), et le Law Dôme (secteur Océan Indien).

D'étudier les variations de ces métaux dans les glaces Antarctiques au cours des derniers cycles climatiques. Une telle étude pourrait être réalisée grâce à la carotte profonde de Vostok qui couvre les 420000 dernières années, ainsi que la carotte en cours de réalisation au Dôme C dans le cadre du programme EPICA.

D'étudier la partie la plus basse de la carotte de Vostok, constituée de glace de regel du lac sous-glaciaire de Vostok. Une telle étude permettrait d'obtenir des informations très précieuses sur ce lac de grande taille dont l'âge pourrait dépasser le million d'années. Cette étude est au cœur de mon projet de recherche post-doctorale dans le cadre d'une demande d'allocation Marie Curie déposée auprès de la communauté européenne.

De s'intéresser aux éléments métalliques dans la glace de mer Antarctique, aussi bien dans la région de la mer de Ross que dans celle de la mer de Weddell. Parmi les nombreux intérêts d'une telle étude jamais réalisée jusqu'ici, on peut citer une meilleure connaissance des émissions de métaux par l'activité biogénique dans ces zones de forte productivité.

Références bibliographiques

Arimoto R., Duce R.A., Ray B.J., Hewitt A.D., Williams J. (1987) Trace elements in the atmosphere of American Samoa: concentrations and deposition to the tropical South Pacific. *J. Geophys. Res.*, **92**, 8465-8479.

Barbante C., Turetta A., Capodaglio G. and Scarponi G. (1997) Recent decrease in the lead concentration of Antarctic snow. *Intern. J. Anal. Chem.*, **68**, 4, 457-477.

Barbante C., Bellomi T., Mezzadri G., Cescon P., Scarponi G., Morel C., Jay Stephan, 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 mass spectrometry. *J. Analyt. Atom. Spectros.*, **12**, 925-931.

Barbante C., Turetta A., Gambaro A., Capodaglio G. and Scarponi G. (1998) Sources and origins of aerosols reaching Antarctica as revealed by lead concentration profile in shallow snow. *Ann. Glaciol.*, **27**, 674-678.

Barbante C., Van de Velde K., Cozzi G., Cescon P., Planchon F., Hong S., Ferrari C. and Boutron C.F. (2001) Post-World War II uranium changes in dated Mont-Blanc ice and snow. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4026-4030.

Basile I. (1997) Origine des aérosols volcaniques et continentaux de la carotte de glace de Vostok (Antarctique). Thèse de doctorat, Université J. Fourier, Grenoble, France, pp. 270

Boutron C. F. and Patterson C. C. (1983) The occurrence of lead in Antarctic recent snow, firn deposited over the last two centuries and prehistoric ice. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1355-1368.

Boutron C. F. and Patterson C. C. (1986) Lead concentrations changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature*, **323**, 222-225.

Boutron C. F. and Patterson C. C. (1987) Relative levels of natural and anthropogenic lead in recent Antarctic snow. *J. Geophys. Res.*, **92**, D7, 8454-8464.

Boutron C. F. (1990) A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis, *Fresenius Z. Analyt. Chem.*, **337**, 482-491.

Boutron C. F., Patterson C. C. and Barkov N. I. (1990) The occurrence of zinc in Antarctic ancient ice and recent snow. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **101**, 248-259.

Boutron C. F., Patterson C. C., Petrov N. V. and Barkov N. I. (1987) Preliminary data on changes of lead concentrations in Antarctic ice from 155,000 to 26,000 years B.P.. *Atmos. Environ.*, **21**, 5, 1197-1202.

Boutron C. F., Rudniev S. N., Bolshov M. A., Koloshikov V. G., Patterson C. C. and Barkov N. I. (1993) Changes in cadmium concentrations in Antarctic ice and snow during the past 155,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **117**, 431-441.

Boutron C. F., Wolff E. W. (1989) Heavy metal and sulphur emissions to the atmosphere from human activities in Antarctica. *Atmospheric Environment*, **23**, 8, 1669-1675.

Bruland K. W. (1980) Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **47**, 176-198.

Bruland K. W. (1983) Trace elements in seawater. *Chem. Oceanogr.*, **8**, 187.

Buat-Ménard P. (1988) Global source strength and long-range transport of trace elements emitted by volcanic activity, in: A.H. Knap and M.S. Kaiser (Eds.), *The long-range transport of natural and contaminant substances*, NATO ASI series, 1988, pp. 163-175.

Buat-Ménard P. and Arnold M. (1978) The heavy metal chemistry of atmospheric particulate matter emitted by Mount Etna volcano, *Geophys. Res. Lett.*, **5**, 245-248.

Cachier H. (1993) Combustion carbonaceous aerosols in the atmosphere, implication for ice core studies, in: ice core studies of biogeochemical cycles, Nato workshop, Annecy, France.

Candelone J. P., Hong S., Pellone C. and Boutron C. F. (1995) Post industrial revolution changes in large scale atmospheric pollution of the Northern Hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. *J. Geophys. Res.*, **100**, 16,605-16,616.

Candelone J.P., Hong S. and Boutron C.F. (1994) An improved method for decontaminating polar snow or ice cores for heavy metal analysis. *Anal. Chim. Acta*, **299**, 9-16.

Capodaglio G., Barbante C. and Cescon P. (2001) Trace metals in Antarctic seawater. In Environmental Contamination in Antarctica, a challenge to analytical chemistry. Eds. S. Caroli, P. Cescon and D. W. H. Walton, Elsevier Science B. V.

Castanho A. D. A. and Artaxo P. (2001) Wintertime and summer time Sao Paulo aerosol source apportionment study. *Atmos. Environ.*, **35**, 4889-4902.

Chan L. H., Edmond J. M., Stallard R. F., Broecker W. S., Chung Y., Weiss R. F. and Ku T. L. (1976) Radium and Barium at Geosecs station in the Atlantic and Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **32**, 258-267.

Chen J. H., Edwards R. L. and Wasserburg G. J. (1986) ²³⁸U, ²³⁴U and ²³²Th in seawater. *Earth Planet Sci. Lett.*, **80**, 241-256.

Chiapello I., Bergametti G., Chatenet B., Bousquet P., Dulac F. and Santos Soares E. (1997) Origins of African dust transported over the North-Eastern Tropical Atlantic. *J. Geophys. Res.*, **102**, 13,701-13,709.

Chisholm W., Rosman K. J. R., Boutron C. F., Candelone J. P. and Hong S. (1995) Determination of lead isotopic ratios in Greenland and Antarctic snow and ice at picogram per gram concentrations. *Analyt. Chim. Acta*, **311**, 141-151.

Chisholm W., Rosman K. J. R., Candelone J. P., Boutron C. F., Bolshov M. A. (1997) Measurement of bismuth at pg/g concentrations in snow and ice samples by thermal ionisation mass spectrometry. *Analyt. Chim. Acta*, **347**, 351-358.

Coles D. G., Ragaini R. C., Ondov J. M., Fischer G. L., Silberman D. and Prentice B. (1979) Chemical studies of sotock fly ash from a coal fired power plant. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 455-459.

Collier R. (1984) Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature*, **309**, 441-444.

Coudé-Gaussen G., Rognon P., Bergametti G., Gomes L., Strauss B., Gros J. M. and Le Coustumer (1987) Saharan dust over Fuerteventura Island (Canaries), Chemical and mineralogic characteristics, air mass trajectories and probable sources. *J. Geophys. Res.*, **92**, 9753-9771.

Crozat G. (1969) Fission product in Antarctic snow, an additional reference level in January 1965. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **6**, 6-8.

D'Almeida G. A. and Schutz L. (1983) Number, mass, and volume distributions of mineral aerosols and soils of the Sahara. *J. Clim. Appl. Meteorol.*, **22**, 233-243.

Delmas R. J. and Petit J. R. (1994) Present Antarctic aerosol composition: a memory of ice age atmospheric dust. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 10, 879-882.

Delmas R. J., Legrand M., Aristarain J., Zanolini F. (1985) Volcanic deposits in Antarctic snow and ice. *J. Geophys. Res.*, **90**, 901-920.

Dick A. L. (1991) Concentrations and sources of metals in the Antarctic Peninsula aerosol. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1827-1836.

Dick A. L. and Peel D. A. (1985) Trace elements in Antarctic air and snowfall. *Annals Glaciol.*, **7**, 12-19.

Donat J.R. and Bruland K.W. (1995) Trace elements in the Oceans. In: B. Salbu, E. Steines (Eds.), Trace elements in natural waters, CRC press, Boca Raton, pp. 247-280.

Duce R. A. (1995) Sources, distributions, and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate. In: R. J. Charlson and J. Heintzenberg (Eds.), Aerosol Forcing of Climate, J. Wiley and Sons.

Duce R. A., Liss P. S. et al. (1991) The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Glob. Biogeochem. Cyc.*, **5**, 193-259.

Eltayeb M. A. H., Van Grieken R. E., Maenhaut W. and Annegarn H. J. (1993) Aerosols-Soil Fractionation for Namib Desert Samples. *Atmos. Environ.*, **27A**, 5, 669-678.

Espi E., Boutron C. F., Hong S., Pourchet M., Ferrari C., Shotyk W. and Charlet L. (1997) Changing concentration of Cu, Zn, Cd and Pb in a high altitude peatbog from Bolivia during the past three centuries. *Water, Air and Soil Pollution*, **100**, 289-296.

Ferrari C. P., Hong S., Van de Velde K., Boutron C. F., Rudniev S. N., Bolshov M., Chisholm W. and Rosman K. J. R. (2000) Natural and anthropogenic bismuth in central Greenland. *Atmos. Environ.*, **34**, 941-948.

Flegal A. R., Maring H. and Niemeyer S. (1993) Anthropogenic lead in Antarctic sea water. *Nature* **365**, 242-244.

Gallet S., Jahn B., Van Vliet Lanoë, Dia A. and Rosselo E. (1998) Loess Geochemistry and its implications for particle origin and composition of the upper continental crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **156**, 157-172.

Galloway J. N., Thornton J. D., Norton S. A. and Volchok H. L. (1982) Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atmos. Environ.*, **16**, 7, 1677-1700.

Gaudichet A., De Angelis M., Joussaume S., Petit J. R., Korotkevitch Y. S. and Petrov V. N. (1992) Comments on the origin of dust in east Antarctica for present and ice age conditions. *J. Atmos. Chem.*, **14**, 129-142.

Gillette D. A., Adams J., Endo A. Smith D. and Kihl R. (1980) Threshold velocities for input of soil particles into the air by desert soils. *J. Geophys. Res.*, **85**, 5621-5630.

Görlach U. and Boutron C. F. (1992) Variations in heavy metals concentrations in Antarctic snows from 1940 to 1980. *J. Atmos. Chem.*, **14**, 205-222.

Görlach U. and C.F. Boutron, (1990) Preconcentration of lead, cadmium copper and zinc in water at the pg/g level by non-boiling evaporation. *Anal. Chem. Acta*, **236**, 391-398.

Grousset F. E., Biscaye P. E., Revel M, Petit J. R., Pye K., Joussaume S. and Jouzel J. (1992) Antarctic (Dôme C) ice-cre dust at 18 K.y. B.P.: isotopic constraints on origins. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **111**, 175-182.

Hardy J. T., Apts C. W., Crecelius E. A. and Fellingham G. W. (1985) The sea-surface microlayer: Fate and residence times of atmospheric metals. *Limnol. Oceanogr.*, **30**, 93-101.

Hinkley T. K., Lamothe P. L., Wilson S. A., Finnegan D. L. and Gerlach T. M. (1999) Metal emissions from Kilauea, and suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **170**, 315-325.

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 civilisations. *Science*, **265**, 1841-1843.

Hong S., Candelone J. P. and Boutron C. F. (1996a) Deposition of atmospheric heavy metals to the Greenland ice sheet from the 1783-1784 volcanic eruption of Laki, Iceland. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **144**, 605-610.

Hong S., Candelone J. P., Patterson C. C. and Boutron C. F. (1996b) History of ancient copper smelting pollution during Roman and Medieval times recorded in Greenland ice. *Science*, **272**, 246-249.

Hong S., Candelone J. P., Patterson C. C. and Boutron C. F. (1996c) Changes in zinc and cadmium concentrations in Greenland ice during 7760 years. *Atmos. Environ.*, **31**, 2235-2242.

Hong S., Candelone J. P., Soutif F. and Boutron C. F. (1996d) A reconstruction of changes in copper production and copper emissions to the atmosphere during the past 7,000 years. *Sci. Tot. Environ.*, **188**, 183-193.

Hong S., Boutron C.F., Edwards R., Morgan V.I. (1998) Heavy metals in Antarctic ice from Law Dome: initial results, *Environ. Res.* A78, 94-103.

Hong S., Lee G., Van de Velde K. and Boutron C. F. (2000) Variability of Pb, Mn, Al and Na concentrations in snow deposited from winter to early summer 1998 in Livingstone Island, Antarctic Peninsula. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **16**, E2, 85-96.

Hunter KA. (1997) Chemistry of the sea-surface microlayer. In: Liss PS, Duce RA, editors. *The sea surface and global change*. Cambridge University Press, pp. 287-319.

König-Lango G., King J. C., Pettré P. (1998) Climatology of the three coastal Antarctic stations Dumont d'Urville, Neumayer, and Halley. *J. Geophys. Res.*, **103**, D9, 10,935-10,946.

Lambert G., Le Cloarec M-F., Pennisi M. (1988) Volcanic output of SO₂ and trace metals: a new approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 39-42.

Landing W. M. and Bruland K. W. (1980) Manganese in the North Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **49**, 45-56.

Lee D. S., Edmonds J. M. and Bruland K. W. (1986) Bismuth in the Atlantic and North Pacific: A natural analogue to plutonium and lead? *Earth Planet. Sci. Lett.*, **76**, 254-264.

Legrand M. and Delmas R. J. (1987) A 220 years continuous record of volcanic H₂SO₄ in the Antarctic ice sheet. *Nature*, **327**, 671-676.

Legrand M. and Feniet-Saigne (1991) Methanesulfonic acid in south polar snow layers: a record of strong el nino? *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 187-190.

Legrand M. and Kirchner S. (1988) Polar atmospheric circulation and chemistry of recent (1957-1983) south polar precipitation. *Geophys. Res. Lett.*, **15**, 879-882.

Martin J. H. Knauer G. A. and Gordon W. R. M. (1983) Silver distributions and fluxes on the north-east Pacific waters. *Nature*, **305**, 306-309.

Matsumoto A. and Hinkley T.K. (2001) Trace metal suites in Antarctic pre-industrial ice are consistent with emissions from quiescent degassing of volcanoes worldwide. *Earth Planet. Sci. Lett.* **186**, 33-43.

Minerals Yearbook, US Department of the Interior, US Bureau of Mines, Washington DC, USA, 1935-1990.

Minikin A., Legrand M., Hall J., Wagenbach D., Kleefeld C., Wolff E., Clair Pasteur E. and Ducroz F. (1998) Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation. *J. Geophys. Res.*, **103**, 10,975-10,990.

Moody J.R. and Lindstrom R.M. (1977). Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples. *Anal. Chem.*, **49**, 2264-2267.

Moulin C., Lambert C. E., Dayan U., Masson V., Ramonet M., Bousquet P., Legrand M., Balkanski Y. J., Guelle W., Marticorena B., Bergametti G. and Dulac F. (1998) Satellite climatology of African dust transport in the mediterranean atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **103**, D11, 13,137-13,144.

Murozumi M., Chow T. J. and Patterson C. C. (1969) Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1247-1294.

Murozumi M., Chow T.J. and Patterson C.C. (1969) Chemical concentrations of pollutant aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1247-1294.

Murphy T.J. (1976). The role of the analytical blank in accurate trace analysis. In: La Fleur P. (ed.) Accuracy in Trace analysis. Nat. Bur. Stand. (Washington DC) Spec. Pub. **422**, 509-539.

Nakayama E., Kumamoto T., Tokoro H. and Fujinaga T. (1981) Dissolved state of chromium. *Nature*, **290**, 768-770.

Ng A. and Patterson C. C. (1981) Natural concentrations of lead in ancient Arctic and Antarctic ice. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2109-2121.

Nriagu J. O. (1979) Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, **79**, 409-411.

Nriagu J. O. (1983) Occupational exposure to lead in ancient times. *Sci. Tot. Environ*, **31**, 105-116.

Nriagu J. O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, **338**, 47-49.

Nriagu J. O. (1990a) Human influence on the global cycling of trace metals. *Paleoeco. Paleoclim. Paleoeco.*, **82**, 113-120.

Nriagu J. O. (1990b) The rise and fall of leaded gasoline. *Sci. Tot. Environ.*, **92**, 12-38.

Nriagu J. O. (1990c) Heavy metal pollution. Poisoning the biosphere? *Environment*, **32**, 7-11, 28-23.

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*, **323**, 134-139.

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.

Olmez I., Finnegan D. L. and Zoller W. H. (1986) Iridium emissions from Kilauea volcano. *J. Geophys. Res.*, **91**, 653-663.

Orians K. J. et Bruland K. W. (1985) Dissolved aluminium in central North Pacific. *Nature*, **316**, 427-429.

Pacyna J. M. and Pacyna E. G. (2001) An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev. J.*, accepted.

Pacyna J. M., Semb A. and Hanssen J. E. (1984) Emissions and long-range transport of trace elements in Europe. *Tellus*, **36B**, 163-178.

Pallas R., Smellie J. L., Casas J. M. and Calvet J. (2001) Using tephrochronology to date temperate ice: correlation between ice tephras on Livingstone island and eruptive units on Deception Island volcano (South Shetlands Islands, Antarctica). *The Holocene* 2001; **11**: 149-160.

Patterson C. C. and Settle D. M. (1987a) Review of data on eolian fluxes of industrial and natural lead to the lands and seas in remote regions on a global scale. *Mar. Chem.*, **22**, 137-162.

Patterson C. C. and Settle D. M. (1987b) Magnitude of lead flux to the atmosphere from volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 675-681.

Patterson C.C. (1980) Alternative perspective – Lead pollution in the human environment: origin, extent and significance. In *Lead in the Human environment* Nat. Acad. Sci. Washington, D.C., 265-349.

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: La Fleur P. (ed.) *Accuracy in Trace analysis*. Nat. Bur. Stand. (Washington DC) Spec. Pub. **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.

Pennisi M., Le Cloarec M. F., Lambert G. and Le Roulley J. C. (1988) Fractionation of metals in volcanic emissions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **88**, 284-288.

Petit J. R., Jouzel J., Pourchet M. and Merlivat L. (1982) a detailed study of snow accumulation and stable isotope content in Dome C (Antarctica). *J. Geophys. Res.*, **87**, C6, 4301-4308.

Petit J. R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N. I., Barnola J. M., Basile I., Benders M., Chapellaz J., Davis M., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V. M., Legrand M., Lipenkov V. Y., Lorius C., Pépin L., Ritz C., Saltzman E. and Stievenard M. (1999) Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, **399**, 429-436.

Picciotto E. and Wilgain S. (1963) Fission products in Antarctic snow, a reference level for measuring accumulation. *J. Geophys. Res.*, **68**, 5965-5972.

Pongratz R. and Heumann K. G. (1999) Production of methylated mercury, lead and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions. *Chemosphere*, **39**, 89-102.

Propero J. M., Glaccum R. A. and Nees R. T. (1981) Atmospheric transport of soil dust from Africa to South America. *Nature*, **289**, 570-572.

Quisefit J. P., Touting J. P., Bergametti G., Javoy M., Cheynet B., Person A. (1989) Evolution versus cooling of gaseous volcanic emissions from Momotombo volcano, Nicaragua: thermochemical model and observations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2591-2608.

Reiman 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), polypropylene (PP), and fluorinated ethene propene copolymer (FEP) and perfluoroalkoxy polymer (PFA). *The Sci. Tot. Environ.*, **239**, 111-130.

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., Boutron C. F., Hong S., Edwards R., Morgan V. and Sedwick P. N. (1998) Lead isotopes and selected trace metals in ice from Law Dome, Antarctica. *Annals Glaciol.*, **27**, 349-354.

Rosman K. J. R., Patterson C. C. and Settle D. M. (1990) The distribution of lead between sea salt, dust, and lead-rich aerosols in the mid South Pacific Easterlies at American Samoa. *J. Geophys. Res.*, **95**, D4, 3687-3691.

Schaule B. K. and Patterson C. C. (1981) Lead concentrations in the northeast Pacific: Evidence for global anthropogenic perturbations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **54**, 97-116.

Seinfeld J. H. and Pandis S. N. (1998) Atmospheric Chemistry and Physics, From Air pollution to Climate Change. J. Wiley and Sons (éditeurs), New York, pp. 1326.

Settle D. and Patterson C. C. (1980) Lead in albacore : guide to lead pollution in Americans. *Science*, **207**, 1167-1176.

Shirahata H., Elias R. W., Patterson C. C. and Koide M. (1980) Chronological variations in concentrations and isotopic composition of anthropogenic lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 149-162.

Shotyk W., Cheburkin A. K., Appleby P. G., Fankhauser A. and Kramers J. D. (1996) two thousand record of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition recorded in an ombrotrophic 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 derKnaap W. O. (1998) History of atmospheric lead deposition since 12,370 ¹⁴C yr BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science*, **281**, 1635-1640.

Shotyk W., Weiss D., Kramers J. D., Frei R., Cheburkin A. K., Gloor M. and Reese S. (2001) Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 ¹⁴C BP. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 2337-2360.

Simkin T. and Siebert L. (1994) Volcanoes of the world. Geoscience press. Tucson, Arizona. 349p.

Suttie E. D. and Wolff E. W. (1992) Seasonal input of heavy metals to Antarctic snow. *Tellus*, **44B**, 351-357.

Suttie E. D. and Wolff E. W. (1993) The local deposition of heavy metal emissions from point sources in Antarctica. *Atmos. Environ.*, **27**, 1833-1841.

Suttie E. D. and Wolff E. W. (1993) The local deposition of heavy metals emissions from point sources in Antarctica. *Atmos. Environ.*, **27A**, 12, 1833-1841.

Vallelonga P., Van de Velde K., Candelone J. P., Ly C., Rosman K. J. R., Boutron C. F., Morgan V. I. and Mackey D. Recent advances in measurement of Pb isotopes in Polar ice and snow at sub-picogram/gram concentrations using Thermal Ionisation Mass Spectrometry. *Analyt. Chim. Acta*, in press.

Van de Velde K. P., Barbante C., Cozzi G., Moret I., Bellomi T., Ferrari C. P. and Boutron C. F. (2000) Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and Rhodium in Mont-Blanc ice and snow since the eighteenth century. *Atmos. Environ.*

Van de Velde K. P., Ferrari C. P., Barbante C., Moret I., Bellomi T., Hong S. and Boutron C. F. (1999) A 200 years record of atmospheric cobalt, Chromium, molybdenum and antimony in high altitude alpine firn and ice. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3495-3501.

Vandecasteele C. and Block C. B. (1993) chapter 5 in Modern method for trace element determination. John Wiley Ed.

Wedepohl K. H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1217-1232.

Weisel C. P., duce R. A., Fasching J. L. and Heaton R. W. (1984) Estimates of the transport of trace metals from the ocean to the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **89**, D7, 11,607-11,618.

Westerlund S. and Öhman P. (1991) Cadmium, copper, cobalt, lead and zinc in the water column of the Weddel Sea, Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2127-2146.

Whitby K. (1976) Physical characterization of aerosols, in methods and standards for environmental measurements. *National Bureau of Standards Special Publication*, Proceeding of 8th IMR Symposium, **464**, 165-173.

Wolff E. W. and Peel L. (1985) Closer to a true value for heavy metals concentrations in recent Antarctic snow by improved contamination controls. *Annals Glaciol.*, **7**, 61-69.

Wolff E. W. and Suttie E. D. (1994) Antarctic snow record of southern hemisphere lead pollution. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 781-784.

Wolff E. W., Suttie E. D., Peel D. A. (1999) Antarctic snow record of cadmium, copper and zinc content during the twentieth century. *Atmos. Environ.*, **33**, 1535-1541.

Yoshiyuki N. (1999) A fresh look at element distribution in the North Pacific. http://www.agu.org/eos_elec/97025e-refs.html.

Zreda-Gostynska G., Kyle P. R., Finnegan D. and Prestbo K. M. (1997) Volcanic gas emissions from Mount Erebus and their impact on the Antarctic environment. *J. Geophys. Res.*, **102**, B7, 15,039-15,055.

Annexes

BLOCK N°	depth (cm)	year	concentration (pg/g)		$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	U	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	U	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	U
			Ba	Pb						
ORG4	6	1990.6	1.4	1.4	1.133	0.006	2.388	0.008	17.38	0.55
	9	1990.4	5.5	0.5	1.138	0.006	2.394	0.013	17.48	0.50
	13	1990.1	0.9	0.3	1.147	0.007	2.405	0.017	18.30	1.94
	18	1989.7	1.2	0.1	1.165	0.021	2.407	0.042	19.42	3.69
	23	1989.4	1.6	0.1	1.101	0.034	2.243	0.091	17.59	3.36
B1	12	1986.2	2.9	6.2	1.129	0.003	2.394	0.010	17.55	0.22
	15	1985.8	0.9	2.7	1.117	0.003	2.382	0.006	17.18	0.07
	20	1985.5	2.1	7.0	1.129	0.002	2.394	0.003	17.49	0.10
	25	1985.3	6.0	11.2	1.155	0.003	2.415	0.006	17.99	0.19
B2	42	1984.2	2.0	5.8	1.139	0.014	2.405	0.023	17.39	1.39
	47	1983.9	3.3	6.1	1.158	0.004	2.426	0.022	17.95	0.10
	50	1983.6	4.5	6.1	1.154	0.005	2.422	0.011	18.03	0.21
	54	1983.3	1.1	3.3	1.139	0.005	2.405	0.005	17.61	0.25
	58	1983.0	1.1	5.7	1.134	0.005	2.399	0.013	17.60	0.12
B10	111	1979.1	1.4	2.6	1.155	0.004	2.421	0.009	17.73	0.31
	115	1978.7	0.7	2.7	1.135	0.002	2.402	0.012	17.30	0.20
	120	1978.4	1.3	3.6	1.146	0.005	2.410	0.009	17.62	0.27
	125	1978.1	1.9	6.7	1.163	0.003	2.435	0.004	18.11	0.15
B11	142	1977.0	9.7	3.0	1.163	0.009	2.428	0.020	18.20	0.76
	145	1976.8	3.9	9.2	1.152	0.002	2.417	0.004	17.90	0.09
	147	1976.7	3.5	5.4	1.156	0.005	2.415	0.010	18.01	0.12
	148	1976.6	2.1	3.6	1.147	0.002	2.408	0.006	17.98	0.34
	151	1976.4	4.3	5.7	1.156	0.002	2.416	0.010	18.04	0.41
	152	1976.3	1.8	2.7	1.136	0.004	2.393	0.014	17.48	0.43
	155	1976.1	0.5	2.0	1.135	0.004	2.402	0.013	17.47	0.35
	158	1975.9	0.5	2.2	1.125	0.007	2.396	0.012	17.38	0.22
B12	170	1975.0	3.4	5.1	1.161	0.002	2.425	0.006	17.68	0.27
	175	1974.7	8.3	11.4	1.148	0.002	2.417	0.005	17.81	0.15
	182	1974.3	7.1	10.9	1.149	0.002	2.414	0.005	17.71	0.22
	185	1974.0	3.5	6.2	1.134	0.003	2.404	0.010	17.55	0.21
	190	1973.9	1.8	4.8	1.132	0.006	2.398	0.009	17.31	0.08
B19	205	1972.6	1.7	2.4	1.133	0.006	2.405	0.011	17.66	0.44
	209	1972.3	3.6	6.8	1.137	0.002	2.405	0.006	17.78	0.07
	212	1972.1	8.6	4.2	1.139	0.004	2.401	0.009	17.82	0.15
	214	1971.9	5.5	4.5	1.147	0.008	2.412	0.004	17.76	0.28
	219	1971.6	0.9	0.7	1.135	0.003	2.401	0.010	17.75	0.23
	224	1971.3	1.0	0.6	1.152	0.004	2.411	0.023	19.25	2.77
	227	1971.0	0.9	1.0	1.137	0.007	2.407	0.025	18.16	0.50
B20	247	1969.6	4.5	7.4	1.134	0.002	2.408	0.009	17.54	0.10
	252	1969.3	3.4	7.4	1.134	0.004	2.405	0.009	17.65	0.10
	257	1968.8	2.8	7.1	1.133	0.002	2.410	0.007	17.58	0.14
	262	1968.4	2.6	5.2	1.137	0.001	2.411	0.005	17.78	0.12
B21	280	1967.3	4.4	0.6	1.138	0.006	2.410	0.010	17.69	0.31
	284	1967.0	3.1	3.0	1.131	0.001	2.404	0.005	17.69	0.14
	286	1966.8	10.5	3.1	1.142	0.004	2.418	0.010	17.65	0.28
	289	1966.6	7.3	5.9	1.151	0.005	2.427	0.010	18.12	0.27
	293	1966.3	12.6	10.8	1.138	0.002	2.411	0.007	17.65	0.06

BLOCK N°	depth (cm)	year	concentration (pg/g)		$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	
			Ba	Pb	U	U	U	U		
			298	2.7	1.141	0.006	2.408	0.009	17.65	0.52
B28	312	1964.9	5.1	5.0	1.138	0.005	2.414	0.143	17.41	1.06
	315	1964.7	1.1	1.3	1.114	0.012	2.385	0.005	16.84	0.68
	319	1964.4	3.3	2.8	1.138	0.004	2.403	0.005	17.65	0.19
	323	1964.0	1.9	2.5	1.114	0.002	2.384	0.004	17.30	0.12
	327	1963.7	4.5	4.7	1.133	0.002	2.409	0.006	17.58	0.26
	331	1963.5	3.9	4.4	1.137	0.002	2.411	0.002	17.70	0.18
B29	348	1962.2	0.8	1.0	1.125	0.005	2.396	0.014	17.45	0.25
	352	1961.8	3.3	2.7	1.134	0.006	2.404	0.011	17.62	0.08
	356	1961.5	6.4	5.1	1.132	0.011	2.404	0.007	17.51	0.63
	360	1961.2	4.8	6.0	1.131	0.005	2.397	0.013	17.52	0.12
B30	380	1959.9	1.5	1.5	1.149	0.009	2.424	0.008	17.77	0.23
	383	1959.3	0.4	0.8	1.143	0.006	2.404	0.013	17.82	0.32
	389	1958.9	6.0	3.6	1.123	0.006	2.396	0.002	17.46	0.06
	392	1958.6	6.9	2.6	1.144	0.011	2.417	0.016	17.80	0.26
B39	477	1951.8	2.8	1.4	1.155	0.004	2.428	0.009	17.69	0.34
	481	1951.5	3.8	1.6	1.171	0.007	2.434	0.009	18.00	0.37
	486	1951.1	6.0	1.5	1.163	0.006	2.435	0.012	17.63	0.48
	490	1950.8	7.2	3.0	1.200	0.004	2.461	0.010	18.42	0.20
	494	1950.4	6.1	1.9	1.163	0.007	2.432	0.009	17.99	0.19
B48	572	1944.0	2.7	1.6	1.148	0.004	2.418	0.008	17.80	0.18
	577	1943.6	3.7	0.8	1.152	0.006	2.417	0.011	17.77	0.69
	583	1943.1	7.8	2.7	1.145	0.007	2.420	0.007	17.70	0.35
	588	1942.7	3.0	0.6	1.174	0.006	2.427	0.010	18.46	0.53
B65	744	1923.5	3.5	5.6	1.141	0.009	2.416	0.009	17.78	0.34
	749	1923.0	2.8	1.7	1.118	0.004	2.388	0.008	17.32	0.14
	754	1922.6	4.7	8.2	1.178	0.008	2.446	0.007	18.28	0.10
	759	1922.1	2.6	4.8	1.173	0.008	2.438	0.022	18.17	0.50
B66	774	1920.8	4.3	3.2	1.165	0.003	2.437	0.010	18.00	0.21
	784	1919.9	4.7	2.9	1.158	0.003	2.432	0.013	17.60	0.74

Tableau A-1: Concentrations en Pb et Ba et rapports isotopiques du Pb ($^{206}/^{207}$, $^{208}/^{207}$, $^{206}/^{204}$) mesurées dans les blocs de neige au site A pour la période 1919/1987 (bloc B1 à B66), au site B pour les années 1990 (bloc ORG4) en Terre de Coats, Antarctique.

CORE N°	depth (cm)	year	concentration (pg/g)		²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	U	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	U
			Ba	Pb						
CLF										
1 1/5	844	1914	6.7	2.5	1.152	0.010	2.435	0.007	17.83	0.57
1 3/5	878	1911	5.5	6.5	1.163	0.002	2.440	0.005	18.04	0.34
1 4/5	891	1910	5.9	1.9	1.163	0.005	2.438	0.005	17.79	0.58
1 5/5	911	1908	4.6	1.7	1.167	0.003	2.435	0.008	18.21	0.29
2 1/5	926	1907	2.4	4.2	1.135	0.004	2.409	0.014	17.769	0.09
2 2/5	937	1906	5.2	2.1	1.153	0.003	2.421	0.006	17.961	0.14
2 3/5	953	1904	5.8	5.7	1.100	0.004	2.377	0.006	16.935	0.42
2 5/5	989	1901	2.4	3.1	1.119	0.005	2.388	0.008	17.209	0.13
3 1/4	1006	1899	3.5	3.4	1.107	0.007	2.381	0.022	18.782	1.85
3 2/4	1025	1897	2.3	0.9	1.096	0.006	2.372	0.014	16.781	0.42
3 3/4	1047	1895	5.7	1.3	1.095	0.016	2.347	0.039	17.277	0.35
3 4/4	1070	1893	6.8	0.5	1.121	0.011	2.379	0.022	17.200	0.78
4 1/4	1090	1891	4.0	1.1	1.135	0.008	2.411	0.021	17.657	0.78
4 2/4	1110	1888	3.3	0.4	1.159	0.016	2.410	0.021	17.942	0.88
4 3/4	1131	1886	6.8	0.5	1.121	0.011	2.379	0.022	17.200	0.78
4 4/4	1160	1883	5.0	0.7	1.119	0.015	2.371	0.023	16.539	0.39
5 1/4	1177	1882	13.9	2.0	1.174	0.008	2.447	0.006	18.242	0.19
5 2/4	1194	1880	50.4	3.3	1.190	0.006	2.468	0.014	18.220	1.09
5 3/4	1217	1877	5.0	0.9	1.171	0.024	2.443	0.051	17.891	1.40
5 4/4	1237	1875	6.3	0.9	1.152	0.008	2.420	0.005	18.300	1.46
6 1/3	1267	1872	6.9	1.0	1.173	0.022	2.445	0.013	17.934	8.72
6 2/3	1284	1870	2.2	0.6	1.158	0.005	2.426	0.009	17.706	0.34
6 3/3	1304	1868	9.0	0.9	1.147	0.012	2.425	0.006	17.811	0.11
7 2/3	1353	1862	0.5	0.1	1.108	0.026	2.332	0.077	13.482	3.81
7 3/3	1375	1860	2.4	0.5	1.161	0.014	2.439	0.037	17.750	1.53
8 1/4	1404	1857	2.8	0.2	1.195	0.063	2.501	0.085	17.134	13.11
8 2/4	1431	1854	5.1	0.3	1.148	0.007	2.411	0.013	18.033	0.91
8 3/4	1453	1851	3.7	0.2	1.167	0.013	2.439	0.019	18.297	1.53
9 1/3	1496	1846	4.1	0.3	1.174	0.022	2.432	0.031	18.663	1.61
9 2/3	1521	1843	4.0	0.5	1.186	0.007	2.453	0.073	18.799	0.84
10 1/3	1557	1839	5.1	0.7	1.195	0.013	2.454	0.028	18.443	3.43
10 2/3	1579	1836	4.3	0.5	1.168	0.007	2.436	0.015	18.193	0.79
10 3/3	1595	1834	10.2	1.0	1.208	0.006	2.471	0.007	19.225	0.45

Tableau A-2. Concentrations en Pb et Ba et rapports isotopiques du Pb (²⁰⁶/²⁰⁷, ²⁰⁸/²⁰⁷, ²⁰⁶/²⁰⁴) mesurées dans la carotte prélevée au site A en Terre de Coats (Antarctique) entre la profondeur de 8.3 m et 16.3 m, pour la période 1834/1914 (carottes CLF N°1-10, section 1/n, n nombre total de sections dans un carotte).

Block N°	start depth (cm)	end depth (cm)	year	Concentration												
				Al	V	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	Ag	Cd	Ba	Pb	Bi	U
				(ng/g)				(pg/g)								
6	9	1990.6	0.25	0.6	2.6	5.7		3.0	2.0	<0.1	0.04	1.8	2.6	<0.05	0.012	
9	13	1990.4	0.25	0.2	1.5	5.2		3.0	1.2	<0.1	0.10	2.0	2.7	<0.05	0.014	
13	18	1990.1	0.03	0.2	1.1	3.1		2.1	0.5	0.2	0.22	0.6	0.3	<0.05	0.006	
18	23	1989.7	0.07	0.4	1.9	5.6		1.5	0.2	0.1	0.18	1.1	0.6	0.06	0.020	
23	27	1989.4	0.03	0.5	1.0	3.1		2.4	0.2	0.2	0.17	0.6	1.8	0.05	0.028	
12	15	1986.2	0.28	0.3	1.6	7.2		2.6	3.3	0.1	0.12	2.4	4.5	<0.05	0.012	
15	20	1985.8	0.14	0.2	0.6	2.2		2.7	1.7	<0.1	0.09	0.9	3.7	<0.05	0.009	
20	25	1985.5	0.28	0.4	1.1	5.6		1.5	4.0	0.1	0.36	1.6	5.4	<0.05	0.008	
25	29	1985.3	0.83	1.2	1.8	19.5		6.5	10.7	0.2	0.44	4.6	10.3	<0.05	0.209	
42	47	1984.2	0.46	0.9	2.7	10.4		9.4	4.2	0.3	0.09	3.4	5.8	0.17	0.101	
47	50	1983.9	0.08	0.2	0.3	2.5		2.4	1.0	0.2	0.26	1.4	1.1	<0.05	0.022	
50	54	1983.6	0.62	1.1	2.6	15.0		2.8	5.5	<0.1	0.77	6.0	6.6	0.10	0.211	
54	58	1983.3	0.11	0.5	1.5	5.7		4.0	1.5	0.2	0.18	2.0	5.9	0.07	0.041	
58	62	1983.0	0.15	0.4	1.9	5.8		5.5	1.5	0.2	0.17	1.8	4.6	0.07	0.019	
111	115	1979.1	0.11	0.2	5.2	3.8		1.9	0.7	0.4		1.0	1.6	<0.05	0.017	
115	120	1978.7	0.05	0.2	1.6	0.6		1.0	0.4	<0.1		0.5	0.9	<0.05	0.005	
120	125	1978.4	0.11	0.4	3.6	6.1		2.1	1.4	<0.1		1.8	6.3	<0.05	0.044	
125	129	1978.1	0.16	0.4	2.1	6.1		1.5	2.1	0.2	0.35	1.8	6.3	<0.05	0.031	
139	141	1977.2	0.30	0.2	0.9	4.8		2.7	0.8	0.2		1.3	1.1	<0.05	0.017	
141	143	1977.0	0.90	0.8	7.3	12.1	0.34	6.0	3.3	0.08	0.14	3.7	5.6	0.075	0.104	
143	146	1976.8	0.60	0.6	2.3	7.0	0.33	1.5	1.6	0.32	0.10	1.1	2.3	0.059	0.034	
146	150	1976.7	0.20	0.3	1.3	4.7		2.2	1.5	0.2	0.10	2.5	3.3	<0.05	0.028	
150	151	1976.6	0.26	0.2	3.4	4.2		2.6	1.9	0.5	0.22	1.1	3.8	<0.05	0.039	
151	152	1976.4	0.14	0.1	2.3	2.1		2.9	0.9	0.6	0.21	0.6	2.5	<0.05	0.041	
153	156	1976.3	0.16	0.3	0.5	2.7	0.56	1.5	0.4	0.59	0.25	2.5	3.9	0.065	0.009	
156	158	1976.1	0.23	0.1	0.4	2.5	0.44	1.3	0.8	0.37	0.08	1.5	2.1	0.108	0.013	
158	160	1975.9	0.16	0.1	0.3	1.5	0.28	0.8	0.6	0.26	0.16	1.2	1.3	0.059	0.011	
160	162	1975.7	0.15	0.1	0.1	1.5		0.7	0.2	0.2	0.13	0.7	1.3	<0.05	0.004	
170	175	1975.0	0.29	0.5	1.6	10.8		6.1	6.5	<0.1	0.18	2.8	4.2	<0.05	0.017	
175	182	1974.7	0.64	2.0	1.3	25.1		11.9	10.8	0.4	0.32	5.6	8.9	0.10	0.145	
182	185	1974.3	0.82	0.8	0.9	15.3		9.0	6.2	<0.1	0.29	5.1	9.0	<0.05	0.050	
185	190	1974.0	0.30	0.6	1.2	12.4		5.6	4.0	<0.1	0.41	3.5	6.1	<0.05	0.045	
190	195	1973.9	0.13	0.4	1.1	5.0		1.8	1.6	<0.1	0.20	1.7	7.1	<0.05	0.009	

Tableau A-3: Concentrations en Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U mesurées dans les blocs de neige au site A pour la période 1973/1987 (bloc B1 à B12), au site B pour les années 1990 (bloc ORG4) en Terre de Coats, Antarctique.

Annexes

Block N°	start depth (cm)	end depth (cm)	year	Concentration												
				Al	V	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	Ag	Cd	Ba	Pb	Bi	U
				(ng/g)				(pg/g)								
205	209	1972.6	0.25	0.3	1.6	4.1		2.8	0.9	0.10	0.30	1.2	3.7	< 0.05	0.019	
209	212	1972.3	0.46	0.2	1.3	5.6		1.6	1.8	< 0.1	0.54	2.0	3.3	0.06	0.023	
212	214	1972.1	0.60	0.3	1.4	2.9		2.0	1.3	0.15	0.25	1.4	2.0	< 0.05	0.036	
214	218	1971.9	1.30	0.3	2.2	6.5		1.9	2.8	0.24	0.80	2.4	1.4	< 0.05	0.055	
219	224	1971.6	0.20	0.1	0.7	0.8		3.8	0.5	< 0.1	0.10	1.0	3.7	< 0.05	0.008	
224	227	1971.3	0.14	0.1	0.4	2.7		3.7	0.3	< 0.1	0.12	1.7	2.0	< 0.05	0.007	
227	230	1971.0	0.12	0.0	0.1	0.3		2.2	0.5	< 0.1	0.15	0.5	0.6	< 0.05	0.004	
247	252	1969.6	0.45	0.8	2.4	13.2		5.9	2.5	0.1	0.32	3.4	6.4	0.08	0.076	
252	257	1969.3	0.72	0.7	1.5	11.9		5.8	5.2	< 0.1	0.11	3.0	5.7	< 0.05	0.047	
257	262	1968.8	0.45	0.5	2.5	12.8		6.3	2.5	< 0.1	0.07	3.3	7.0	0.1	0.055	
262	267	1968.4	0.73	0.2	0.4	1.6		2.5	3.2	0.2	0.05	0.8	0.4	< 0.05	0.006	
280	284	1967.3	1.09	1.8	5.9	22.4	1.2	9.4	5.4	0.55	0.50	6.0	7.7	0.070	0.072	
284	286	1967.0	0.81	0.7	3.6	12.1	1.0	6.9	2.7	0.96	0.08	4.5	5.0	0.047	0.049	
286	289	1966.8	2.00	1.0	3.9	19.9	0.5	4.3	5.1	0.49	0.20	6.1	7.0	0.049	0.064	
289	293	1966.6	1.10	1.7	3.8	25.8	0.7	6.0	8.8	0.68	0.15	7.9	7.1	0.061	0.079	
293	298	1966.3	1.46	1.3	2.5	25.0	0.6	5.4	3.0	0.07	0.10	6.4	5.5	0.050	0.071	
298	301	1965.9	0.32	0.5	3.1	5.1	0.3	2.8	2.2	0.14	0.14	1.7	2.3	0.019	0.042	
312	315	1964.9	0.52	0.7	6.0	9.3	0.5	3.5	1.9	0.58	0.07	2.0	3.6	0.026	0.023	
315	319	1964.7	0.08	0.2	1.6	3.5	0.2	1.7	1.4	0.18	0.13	0.9	0.6	0.014	0.006	
319	323	1964.4	0.20	0.1	2.3	2.7	0.2	1.5	2.2	0.37	0.05	1.3	0.8	0.016	0.005	
323	327	1964.0	0.12	0.6	1.4	5.5	0.4	4.2	1.7	0.15	0.08	2.3	0.9	0.018	0.015	
327	331	1963.7	0.28	0.4	2.1	4.8	0.3	2.2	2.0	0.45	0.08	1.4	1.3	0.013	0.014	
331	335	1963.5	0.14	0.3	0.9	2.9	0.1	1.4	1.9	0.29	0.09	0.7	0.5	0.015	0.004	
348	352	1962.2	0.27	0.4	1.3	19.1			1.7	0.14	0.05				0.049	
352	356	1961.8	0.23	0.5	1.2	5.7	0.3	1.9	1.3	0.18	0.07	2.6	0.9	0.023	0.008	
356	360	1961.5	0.77	1.1	2.8	25.4	0.5	3.4	4.1	0.32	0.18	6.5	5.2	0.091	0.087	
360	363	1961.2	0.55	0.9	1.7	24.4		5.9	4.4	0.40	0.30	9.7	5.9	0.156	0.069	
376	383	1960.2	0.29	0.2	0.7	2.5	0.29	1.5		0.16	0.31	0.4	0.1	0.039	0.003	
380	386	1959.9	0.40	0.6	3.5	4.6	0.40	7.9		0.34	0.11	1.5	1.8	0.027	0.019	
383	386	1959.3	0.06	0.3	0.7	3.2	0.23	1.4	1.2	0.17	0.27	0.5	0.3	0.044	0.006	
389	392	1958.9	0.54	0.6	0.7	3.4	0.10	1.4	2.2	0.38	0.15	0.8	0.3	0.036	0.006	
392	395	1958.6	0.72	0.7	1.2	5.1	0.26	2.0	3.5	0.23	0.20	1.1	0.4	0.036	0.025	
477	481	1951.8	0.12	0.7	1.4	8.4	0.30	1.8	1.4	0.11	0.08	2.5	0.39	0.027	0.005	
481	486	1951.5	0.26	0.4	2.2	8.2	0.25	1.4	0.9	0.08	0.13	2.3	0.31	0.038	0.010	
486	490	1951.1	0.53	0.7	1.6	13.2	0.38	1.5	2.0	0.26	0.29	2.8	0.38	0.023	0.017	
490	494	1950.8	0.85	0.6	1.3	16.2	0.34	1.1	2.3	0.07	0.56	2.3	0.31	0.016	0.035	
494	498	1950.4	0.17	0.6	0.2	4.6	0.10	2.1	1.0	0.08	0.05	3.1	0.28	0.042	0.019	

572	576	1944.0	0.55	0.7	1.4	8.4	0.54	1.8	1.8	0.15	0.11	2.1	0.38	0.021	0.019
577	582	1943.6	0.75	0.5	1.7	10.8	0.35	1.2	2.0	0.08	0.09	2.8	0.43	0.028	0.024
583	587	1943.1	1.30	0.8	1.8	15.4	0.55	1.9	3.5	0.15	0.22	3.3	0.72	0.025	0.058
588	592	1942.7	0.51	0.3	0.1	8.3	0.19	1.2	0.4	0.16	0.08	1.8	0.40	0.023	0.023
740	744	1923.8	0.35	0.2	3.4	3.1	0.2	1.3	1.0	0.55	0.09	0.8	0.7	0.018	0.009
744	748	1923.5	0.16	0.3	1.8	3.5	0.2	1.3	2.2	0.08	0.03	1.0	1.1	0.015	0.012
749	754	1923.0	0.31	0.3	3.2	10.5	0.5		4.5	0.00	0.46	9.4	4.6	0.101	0.022
754	759	1922.6	0.40	0.3	0.7	3.5	0.1	1.2	2.5	0.23	0.16	1.0	1.0	0.020	0.009
759	763	1922.1	0.89	0.1	1.3	2.8	0.2	1.3	1.8	0.30	0.13	0.7	0.6	0.016	0.030
774	784	1920.8	0.37	0.7	1.8	12.5		0.9	1.1	0.2		4.1	3.3	0.11	0.079
784	794	1919.9	1.10	1.1	1.9	13.9		1.0	1.9	0.2	0.19	3.9	2.4	0.08	0.050

Tableau A-4: Concentrations en Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U mesurées dans les blocs de neige au site A pour la période 1919/1973 (bloc B19 à B66) en Terre de Coats, Antarctique.

Core N°	end depth (cm)	year	Concentration												
			Al	V	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	Ag	Cd	Ba	Pb	Bi	U
			(ng/g)						(pg/g)						
CLF1 1/5	844	1914	1.2	1.3	9.7	20.2	0.91			0.28	6.9	4.6	0.131	0.055	
CLF1 2/5	878	1911	0.9	1.7	6.5	40.1	0.70			0.13	6.6		0.154	0.060	
CLF1 4/5	891	1910	1.1	0.4	1.0	7.0	1.41	1.0	1.0	0.10	0.37	7.8	0.3	0.017	0.035
CLF1 5/5	911	1908	0.7	0.4	0.8	10.6	1.10	0.7	0.3	0.10	0.08	3.2	0.2	0.011	0.024
CLF2 2/5	937	1906	0.7	1.3	3.2	27.2	0.40					3.8	3.4	0.060	0.028
CLF2 3/5	953	1904	0.9	0.4	1.1	30.4			3.0	0.19		5.5	1.1	0.021	0.036
CLF2 4/5		1902	2.4	1.2	2.0	68.8	1.43		1.6	0.11		15.0	1.6	0.027	0.038
CLF2 5/5	989	1901	1.0	0.4	1.9	24.2	1.90		1.9	0.16	0.65	1.7	1.2	0.006	0.042
CLF3 1/4	1006	1899	1.9	0.3	1.5	26.3				0.22	0.60	2.5	1.4	0.007	0.026
CLF3 2/4	1025	1897	1.7	0.3	1.0	6.8	1.60	0.7	0.3	0.11	0.09	4.9	0.2	0.011	0.034
CLF3 3/4	1047	1895	1.5	0.4	1.0	13.5	0.52	1.5	0.6	0.18	0.39	3.2	0.5	0.009	0.026
CLF4 2/4	1110	1888	1.1	0.3	0.7	5.0	0.89			0.10	0.09	5.6	0.2	0.006	0.031
CLF4 4/4	1160	1883	1.3	0.9	1.3	3.3	0.40			0.22		1.7	1.5	0.028	0.022
CLF5 1/4	1177	1882	3.6	0.6	1.3	27.6	0.87		1.5	0.18	0.32	9.6	0.9	0.009	0.035
CLF5 4/4	1237	1875	1.1	0.3	1.2	11.2	0.41	2.8	1.7	0.11	0.45	4.8	0.2	0.013	0.018
CLF6 2/3	1284	1870	0.4	0.3	1.5	11.8		0.6	0.3	0.18	0.10	2.3	0.1	0.006	0.011
CLF7 2/4	1353	1862	0.3	0.3	0.7	16.2	0.36		1.5	0.07	0.46	3.3	0.2	0.011	0.015
CLF8 1/4		1857	0.4	0.6	0.5	3.5	0.10	1.2	1.0	0.01		2.9	0.7	0.012	0.024
CLF8 3/4		1851	0.7	1.2	2.9	4.8	0.20	1.4		0.02	0.23	3.5	0.8	0.022	0.013
CLF9 3/3	1541	1841	0.6	0.6	1.5	15.7	0.32	2.0	2.3	0.12	0.55	2.7	0.3	0.019	0.009
CLF10 1/3		1839	1.2	0.8	4.9	10.5	0.40			0.05		5.1		0.025	0.025
CLF10 3/3	1595	1834	1.5	1.5	1.8	5.5	0.90	3.4	0.9	0.16	0.05	2.6	0.5	0.014	0.014

Tableau A-5: Concentrations en Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U mesurées dans la carotte prélevée au site A en Terre de Coats (Antarctique) entre la profondeur de 8.3 m et 16.3 m, pour la période 1834/1914 (carottes CLF N°1-10, section 1/n, n nombre total de sections dans un carotte).

Block N°	Profondeur cm	année	Concentration (ng/g)				
			Na	Cl	nss-SO4	SO4	MSA
Org4	6.0	1990.6	45.7	68.4	33.8	45.2	3.34
	7.5	1990.5	6.2	35.6	17.7	19.3	4.20
	9.0	1990.4	3.2				
	11.0	1990.2	23.3				
	13.0	1990.1	1.9				
	14.0	1990.0	17.4				
	15.0	1990.0	70.8				
	16.0	1989.9	72.5				
	17.0	1989.8	70.6				
	18.5	1989.7	90.6				
	20.0	1989.6	95.1				
	21.0	1989.5	83.3				
	22.0	1989.5	78.6				
	24.0	1989.3	65.7				
26.0	1989.2	27.4					
B1	12.0	1986.2	100.3	220.2	34.5	59.5	10.7
	13.0	1986.1	80.2	189.8	18.9	38.9	13.5
	15.0	1985.8	70.4	176.5	18.7	36.3	8.7
	19.0	1985.6	24.9	200.0	12.1	18.3	6.0
	21.0	1985.5	191.9	274.4	26.6	74.5	6.0
	23.0	1985.4	198.9	286.5	16.4	66.1	4.8
	25.0	1985.3	98.3	190.3	74.6	99.2	3.1
B2	42.0	1984.2	88.9	176.7	45.5	67.7	1.3
	43.0	1984.1	88.4	199.4	40.4	62.5	1.8
	44.0	1984.0	103.0	256.7	35.0	60.7	1.4
	45.0	1983.9	120.0	351.3	23.8	53.8	1.4
	47.5	1983.8	152.5	486.3	15.7	53.9	1.5
	48.5	1983.7	349.3	646.2	-7.2	80.1	2.0
	50.0	1983.6	385.8	646.7	-43.1	53.3	1.9
	51.5	1983.4	170.5	430.5	7.7	50.3	1.5
	54.5	1983.2	12.0	236.7	30.8	33.8	4.1
	57.0	1983.1	6.0	103.7	31.8	33.3	1.4
	58.5	1983.0	10.7	95.3	32.5	35.2	1.2
60.0	1982.9	70.9	114.0	43.9	61.7	5.1	
B10	110.0	1979.1	23.8	1.9	9.4	15.3	0.0
	114.0	1978.8	12.2	28.5	11.5	14.5	0.8
	117.0	1978.6	19.3	32.7	16.4	21.2	0.8
	120.0	1978.4	56.8	32.5	57.6	71.8	0.0
	122.0	1978.3	14.7	32.6	45.8	49.5	0.7
	125.0	1978.1	12.0	24.5	53.4	56.4	0.0
	128.0	1977.9	7.9	2.4	46.7	48.7	0.0

Tableau A-6: Concentrations en Na, Cl, SO₄ et MSA mesurées dans la neige de la Terre de Coats, pour la période 1977/1990 (bloc ORG4 collecté au site B, blocs B1-B10 collectés au site A).

Block N°	Concentration (ng/g)						
	Na	Cl	nss-SO4	SO4	MSA		
B11	138.0	1977.2	36.8	86.6	137.0	146.3	3.2
	139.0	1977.2	12.7	79.4	155.7	158.9	2.2
	140.0	1977.1	18.3	94.4	109.8	114.3	1.9
	142.0	1977.0	36.1	126.6	142.2	151.2	2.2
	144.0	1976.8	69.2	178.7	111.0	128.3	1.9
	146.0	1976.7	67.0	180.0	102.3	119.0	3.5
	147.0	1976.6	125.3	255.4	147.8	179.1	2.5
	148.0	1976.6	123.4	289.0	40.3	71.1	2.4
	150.0	1976.4	84.6	252.6	33.1	54.3	0.0
	152.0	1976.3	128.1	184.3	12.2	44.2	0.0
	153.0	1976.2	36.2	131.0	37.0	46.1	0.0
	155.0	1976.1	6.9	80.8	19.0	20.7	1.8
	156.0	1976.0	5.9	41.8	25.3	26.7	1.2
	158.0	1975.9	28.5	50.2	29.4	36.5	3.6
	159.0	1975.8	5.3	35.7	38.2	39.5	2.7
	160.0	1975.7	4.9	32.1	47.2	48.4	2.5
	161.0	1975.7	5.1	31.8	44.4	45.7	1.8
B12	170.0	1975.0	20.6	93.4	75.3	80.4	1.8
	178.0	1974.5	82.1	140.1	58.9	79.4	2.4
	180.0	1974.4	80.9	161.9	20.2	40.4	2.0
	183.0	1974.2	45.1	159.8	82.0	93.3	1.6
	185.0	1974.0	86.7	172.5	67.7	89.4	1.6
	189.0	1973.8	133.1	204.3	9.2	42.5	1.4
	191.0	1973.6	107.9	190.5	10.6	37.6	1.2
B19	206.0	1972.5	41.7	87.9	77.7	88.1	2.1
	207.0	1972.5	31.1	97.2	61.1	68.9	2.3
	208.0	1972.4	74.0	129.3	99.7	118.2	2.3
	209.0	1972.3	122.4	169.2	133.1	163.7	2.1
	210.0	1972.2	60.9	145.7	107.9	123.1	2.2
	211.0	1972.2	49.9	103.3	194.2	206.7	3.1
	213.0	1972.0	42.3	96.9	165.9	176.5	2.7
	215.0	1971.9	121.7	107.6	306.8	337.2	2.3
	216.0	1971.8	23.3	68.8	111.8	117.6	2.4
	217.0	1971.7	12.8	43.5	94.9	98.1	2.8
	218.0	1971.7	11.7	34.1	99.5	102.4	2.0
	219.0	1971.6	10.5	29.5	97.4	100.0	1.8
	220.0	1971.5	10.0	28.5	95.5	98.0	1.2
	223.0	1971.3	10.3	28.3	93.4	96.0	1.9
	225.0	1971.2	10.4	27.3	90.4	93.0	2.1
	227.0	1971.0	10.4	28.7	90.4	93.0	1.8
	228.0	1971.0	10.3	29.7	89.4	92.0	1.6
229.0	1970.9	10.2	32.1	87.4	90.0	1.9	
230.0	1970.8	10.5	34.1	87.4	90.0	3.7	
231.0	1970.7	10.9	39.2	85.3	88.0	9.3	

Tableau A-7: Concentrations en Na, Cl, SO₄ et MSA mesurées dans la neige de la Terre de Coats, pour la période 1970/1977 (blocs B11-B19 collectés au site A).

Block N°	Concentration (ng/g)						
	Na	Cl	nss-SO ₄	SO ₄	MSA		
B20	246.0	1969.7	214.7	302.2	16.7	70.4	15.0
	247.0	1969.6	101.7	251.5	47.6	73.1	4.5
	248.0	1969.5	71.1	217.9	51.8	69.6	1.2
	249.0	1969.4	60.8	172.2	43.4	58.6	3.6
	250.0	1969.4	62.7	161.0	46.3	62.0	2.8
	254.0	1969.1	59.3	145.3	47.5	62.4	3.1
	255.0	1969.0	58.7	135.6	47.0	61.7	1.8
	256.0	1968.9	58.0	122.4	44.8	59.3	1.4
	257.0	1968.8	53.8	112.2	40.9	54.4	1.8
	258.0	1968.8	42.2	104.9	34.6	45.1	2.6
	259.0	1968.7	36.7	93.7	31.9	41.1	1.1
	261.0	1968.5	39.2	86.7	30.4	40.2	0.8
	263.0	1968.4	39.5	87.4	31.8	41.6	0.8
	265.0	1968.2	37.8	80.0	33.2	42.6	1.4
	266.0	1968.2	37.3	74.5	35.7	45.0	1.4
	B21	277.0	1967.5	40.4	112.3	243.6	253.7
278.0		1967.4	101.7	137.1	243.6	269.0	1.5
280.0		1967.3	203.0	155.1	319.0	369.8	1.3
281.5		1967.2	80.6	151.6	72.7	92.9	3.6
283.0		1967.1	68.6	130.8	94.4	111.6	3.1
284.0		1967.0	44.7	103.6	117.6	128.8	3.7
285.5		1966.9	36.0	86.3	140.2	149.2	4.1
287.0		1966.8	35.2	80.1	146.5	155.2	4.7
289.0		1966.6	37.8	86.7	130.6	140.1	5.9
291.0		1966.5	59.8	103.1	134.1	149.1	6.2
294.0		1966.2	22.0	70.7	80.1	85.6	5.4
295.0		1966.2	10.9	63.0	51.1	53.8	4.6
296.0		1966.1	20.7	67.6	49.7	54.8	0.0
298.0		1965.9	45.5	76.5	97.1	108.5	2.9
299.5		1965.8	14.9	96.1	80.5	84.2	3.6
300.5		1965.7	34.4	116.0	118.7	127.3	2.8
301.5	1965.6	47.1	140.7	198.7	210.5	1.8	
303.0	1965.5	116.1	169.3	198.6	227.6	1.5	
B28	311.5	1964.9	11.9	67.5	104.5	107.5	2.1
	312.0	1964.9	11.4	85.8	117.0	119.9	2.2
	313.5	1964.8	86.1	119.4	139.5	161.1	1.4
	315.0	1964.7	78.3	125.1	159.8	179.4	2.5
	317.0	1964.5	23.7	106.8	70.3	76.2	2.8
	319.0	1964.4	20.8	84.6	87.9	93.1	1.2
	322.0	1964.1	21.5	59.1	93.6	99.0	11.9
	323.0	1964.0	22.0	62.4	138.1	143.6	5.1
	324.0	1964.0	17.7	54.3	186.4	190.8	3.4
	325.0	1963.9	9.5	50.8	230.7	233.1	2.2
	327.0	1963.7	6.3	39.2	235.6	237.2	3.6
	328.0	1963.7	7.3	43.7	238.1	240.0	3.7
	329.0	1963.6	8.2	46.5	253.2	255.2	2.1

Tableau A-8: Concentrations en Na, Cl, SO₄ et MSA mesurées dans la neige de la Terre de Coats, pour la période 1963/1970 (blocs B20-B28 collectés au site A).

Block N°	Concentration (ng/g)						
	Na	Cl	nss-SO ₄	SO ₄	MSA		
B29	348.0	1962.2	8.1	44.3	33.9	36.0	1.9
	350.0	1962.0	11.1	50.2	20.0	22.8	3.7
	351.5	1961.9	3.9	48.4	37.7	38.7	10.2
	353.0	1961.8	23.1	69.3	100.2	105.9	9.4
	354.5	1961.6	58.4	88.6	113.8	128.4	5.3
	356.0	1961.5	89.9	109.7	83.2	105.7	5.9
	357.3	1961.4	67.2	119.9	27.9	44.7	6.1
	358.5	1961.3	63.3	118.6	21.2	37.1	5.6
	359.8	1961.2	64.8	127.9	16.8	33.0	4.6
	361.0	1961.1	122.8	132.9	68.5	99.2	4.8
	362.0	1961.0	48.7	119.3	139.3	151.5	3.4
	363.0	1960.9	63.1	112.3	127.2	143.0	3.0
B30	376.0	1959.9	55.2		111.2	125.0	
	380.0	1959.6	48.6		31.9	44.0	
	383.0	1959.3	43.4		64.5	75.3	
	386.0	1959.1	32.4		136.9	145.0	
	389.0	1958.9	38.9		100.4	110.1	
	392.0	1958.6	45.7		48.6	60.0	
	398.0	1958.1	120.0		90.1	120.1	
B65	739.0	1923.9	30.7	54.6	94.7	102.4	1.94
	741.0	1923.8	25.2	44.9	74.1	80.4	0.82
	742.0	1923.7	32.9	58.6	51.0	59.2	0.69
	744.0	1923.5	67.8	120.7	101.5	118.4	2.24
	745.0	1923.4	71.8	127.8	141.8	159.7	2.97
	746.0	1923.3	46.2	82.2	71.8	83.4	1.83
	748.0	1923.1	32.3	57.6	46.2	54.3	0.98
	749.0	1923.0	35.7	63.5	43.2	52.1	0.39
	750.0	1922.9	49.5	88.1	20.4	32.8	0.94
	751.0	1922.9	79.0	140.5	52.9	72.7	0.81
	753.0	1922.7	160.8	286.3	22.1	62.3	3.86
	755.0	1922.5	181.6	323.3	2.9	48.3	4.53
	756.0	1922.4	162.3	288.8	7.0	47.6	4.15
	757.0	1922.3	119.7	213.1	15.1	45.0	2.11
	758.0	1922.2	97.5	173.6	32.0	56.4	1.63
759.0	1922.1	81.6	145.2	18.4	38.8	2.21	

Tableau A-9: Concentrations en Na, Cl, SO₄ et MSA mesurées dans la neige de la Terre de Coats, pour la période 1922/1962 (blocs B29-B65 collectés au site A).



ELSEVIER

Analytica Chimica Acta 450 (2001) 193–205

ANALYTICA
CHIMICA
ACTA

www.elsevier.com/locate/aca

Ultrasensitive determination of heavy metals at the sub-picogram per gram level in ultraclean Antarctic snow samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry

Frédéric A.M. Planchon^a, Claude F. Boutron^{a,b}, Carlo Barbante^{c,d,*}, Eric W. Wolff^e,
Giulio Cozzi^c, Vania Gaspari^c, Christophe P. Ferrari^{a,f}, Paolo Cescon^{c,d}

^a *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS 54, rue Molière,
Boîte Postale 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

^b *Observatoire des Sciences de l'Univers et Unité de Formation et de Recherche de Physique,
Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), Boîte Postale 68, 38041 Grenoble, France*

^c *Department of Environmental Sciences, University of Venice, Ca' Foscari, 30123 Venice, Italy*

^d *Centre for Studies on Environmental Chemistry and Technology, CNR, University of Venice, Ca' Foscari, 30123 Venice, Italy*

^e *British Antarctic Survey, High Cross, Madingley Road, Cambridge CB3 0ET, UK*

^f *Institut des Sciences et Techniques de Grenoble, Université Joseph Fourier de Grenoble 28,
Avenue Benoît Frachon, Boîte Postale 53, 38041 Grenoble, France*

Received 17 July 2001; received in revised form 29 August 2001; accepted 29 August 2001

Abstract

Assessing changes in heavy metals concentrations in Antarctic snow dated from the last century is of high interest to determine to which extent the most remote regions of our planet are contaminated for these metals, and to have a better understanding into their long-range transport from the different natural and anthropogenic source areas to the Antarctic continent. Such investigations are unfortunately very difficult because the concentrations to be measured are exceedingly low, down to the sub-picogram per gram level. They require a strict control of contamination problems from field sampling to laboratory analysis, and the use of ultrasensitive analytical techniques.

We present here important advances in the analytical protocols for obtaining reliable data on the occurrence of heavy metals in Antarctic snow. Utmost precautions were taken to obtain a series of large size ultraclean snow blocks from the wall of a 8.3 m clean hand-dug pit at a remote site in Coats Land, Antarctica. These blocks were then sub-sampled inside a laminar flow clean bench in a cold room, using ultraclean protocols, to provide high-resolution heavy metal times series. V, Cr, Mn, Cu, Ag, Ba, Pb, Bi and U were then determined directly, without any pre-concentration step, by the ultrasensitive inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) technique in clean room conditions. Calibration of the instrument was performed using ultralow concentrations standards, and extreme precautions were taken to ensure the cleanliness of the instrument and its introduction system. The results show that it is possible to accurately measure a variety of heavy metals in Antarctic snow, down to the sub-picogram per gram level, using this approach. Examples of the data obtained for the Coats

*Corresponding author. Tel.: +39-41-2578542; fax: +39-41-2578549.

E-mail address: barbante@unive.it (C. Barbante).

