

Flux de dépôt de métaux lourds sur le manteau neigeux alpin français au cours des hivers 1997-1998 et 1998-1999 Méthodologie et résultats préliminaires

Fluxes of heavy metals deposition on the snow of the French Alps during the 1997-1998 and 1998-1999 winter periods Methodology and preliminary results

Dr Audrey VEYSSEYRE*, Dr Christophe FERRARI***, Dr Christian ELICHEGARAY****,
Dr Pascale EBNER****, Pr Claude BOUTRON*****

Résumé

En 1997, le ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement et l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) ont commandé au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement de Grenoble (LGGE) (CNRS) une étude visant à évaluer les dépôts de métaux lourds dans les Alpes françaises en utilisant le manteau neigeux saisonnier comme piège de ces polluants pour les hivers 1997-1998 et 1998-1999. La neige est en effet un support intéressant car elle ne permet pas d'interaction chimique avec les métaux.

Contrairement aux mousses, ce support a donc l'avantage de permettre la détermination du dépôt réel de ces métaux, paramètre indispensable pour évaluer ultérieurement les niveaux supérieurs aux charges critiques.

Le domaine d'étude a été délimité au massif alpin, car il fallait trouver un domaine de montagne où l'on avait des altitudes suffisamment élevées (> 1 500 m) pour obtenir un manteau neigeux conséquent pendant une assez longue période. De plus, la région Rhône-Alpes est dotée de vallées fortement industrialisées, avec un fort trafic routier, ce qui va nous permettre de suivre, entre autres, des polluants traceurs ainsi que leur répartition spatiale, et les niveaux de contamination des Alpes.

L'étendue du domaine d'étude a, en revanche, été établie selon des critères pratiques. L'intégralité du massif alpin français n'était pas gérable, même avec l'aide des parcs nationaux, régionaux et des réserves naturelles. Nous avons donc préféré mettre l'accent sur des analyses et interprétations plus poussées au sein de chaque massif plutôt que sur une plus grande quantité de mailles et donc d'échantillons. Dans cet article est présentée toute la méthodologie mise en place pour le choix des sites, les prélèvements, les analyses. Des premiers résultats sont présentés sur certains massifs.

Abstract

In 1997, the *Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement* (Ministry of the Environment) et the *Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie* (ADEME) (French Agency for Environment and Energy Management) requested the *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement de Grenoble* (LGGE) (CNRS) to evaluate the heavy metals deposition in the French Alps during the 1997-98 and 1998-99 winter periods using the seasonal snow-pack trapping mechanism. Unlike mosses, snow is a good material because it does not react with the metals trapped. Determining the heavy metals deposition fluxes is the first step in the critical loads calculation process. The domain of study has been restricted to the Alpine region as it was necessary to perform the work at high altitudes (> 1500 m a.s.l.) to have a reasonable seasonal snowpack. In the French Alps, the valleys are characterized by industries emitting significant quantities of heavy metals and an important road traffic. Even with the support of national and regional park agents it hasn't been feasible to study the entire domain. In this paper, we describe the methodology used to choose the sampling sites as well as the analysis system. The first part of the results is then discussed.

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

** Institut des Sciences et Techniques de Grenoble, Université Joseph Fourier, 28, avenue Benoît Frachon, BP 53, 38041 Grenoble, France.

*** Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), 27, rue Louis Vicat, 75737 Paris Cedex 15, France.

**** Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 20, avenue de Ségur D4E/SRP, 75302 Paris 07SP, France.

***** Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier (Institut Universitaire de France), Domaine Universitaire, BP 68, 38041 Grenoble, France.

§ Correspondance : Tél. : + 33 4 76 82 42 00 ; Fax : + 33 4 76 82 42 01 ; E-mail : ferrari@glaciog.ujf-grenoble.fr

Mise en place de la campagne de prélèvement des échantillons de neige

Le dépôt de métaux lourds a été étudié dans certaines mousses dont les propriétés de fixation sont connues [1]. Cette approche peu apparaitre limitée dans un pays tel que la France où la grande diversité des climats ne permet pas de retrouver une mousse identique au niveau de tout le territoire. De plus, la résolution temporelle qu'elle impose ne nous permet d'accéder qu'à des dépôts cumulés sur une année, voire plus suivant la croissance des pousses [2-3].

Par ailleurs, l'étude des dépôts de métaux lourds sur les mousses ne nous permet pas de nous affranchir d'une éventuelle interaction du support avec les métaux (production par la plante elle-même). L'absence d'interactions entre les métaux et la neige nous donne l'avantage d'accéder au dépôt réel de ces métaux, directement par la mesure.

En étudiant les dépôts lors de chaque événement neigeux, il est en revanche possible d'avoir une résolution temporelle fine tout en connaissant l'ensemble des paramètres météorologiques au moment de la précipitation neigeuse.

Stratégie d'implantation des sites

L'étude mise en place porte sur le massif alpin exclusivement, entre à l'est les frontières italienne et suisse, et à l'ouest, la vallée du Rhône. Les frontières nord et sud correspondent respectivement à une ligne Saint-Maurice (Suisse), Genève (Suisse) et 100 km environ à l'ouest de Bourg-en-Bresse (01) et au 44^e parallèle.

Cette étude est mise en place pour une période de deux ans intégrant les hivers 1997-1998 et 1998-1999.

Découpage du domaine d'étude

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

Cette stratégie a été le résultat du travail du Centre d'étude de la neige (CEN) de Grenoble, qui a utilisé un modèle servant de base à la prévision du risque d'avalanche.

Pour établir ce découpage, il fallait que chaque massif puisse être considéré comme homogène du point de vue météorologique, c'est-à-dire qu'il soit possible d'observer des tendances similaires au niveau des apports de masses d'air [4].

Ce critère météorologique nous est apparu judicieux comme base de notre maillage plutôt que d'effectuer un maillage systématique et régulier du massif alpin. En effet, au niveau de notre étude, le paramètre « apport de masses d'air » est totalement déterminant

pour la suite du travail. Nous allons donc nous intéresser aux trajectographies des masses d'air, dont l'analyse nous permettra d'obtenir pour certaines chutes de neige, l'origine de la masse d'air, son trajet, et le temps de parcours de la source au dépôt (le passage au-dessus de zones polluées peut plus ou moins charger la masse d'air en polluants selon le temps de séjour au-dessus de cette dernière).

Paramètres à prendre en compte pour l'implantation du site de prélèvement

À l'intérieur de chaque maille, il a ensuite fallu déterminer des critères d'implantation du site même de prélèvement, qui vont conditionner la « représentativité » du site.

Ces paramètres, répertoriés ci-dessous, nous ont permis d'établir le « profil type » du site de prélèvement, qui va nous servir lors du choix du site sur le terrain :

Les caractéristiques du site de prélèvement sont donc les suivantes :

- site de moyenne altitude, c'est-à-dire situé entre 1 800 m et 2 300 m d'altitude (enneigement suffisamment conséquent tout au long de l'année, validité du modèle) ;
- environnement industriel nul. Le site ne doit en aucun cas représenter une pollution locale, il doit donc être choisi loin de toute source de pollution immédiate (routes, habitations...) ;
- proximité d'une station de mesures météorologiques ;
- faible exposition au vent pour éviter l'accumulation de neige transportée par le vent ;
- site relativement plat pour éviter le transport de neige par la pente ;
- site accessible tout au long de l'hiver en toute sécurité.

Le découpage du massif alpin selon le modèle du CEN prévoyait 23 mailles considérées comme homogènes du point de vue météorologique (tendances similaires pour les apports de masses d'air) (Figure 1, ci-contre) ; 14 ont pu être retenues grâce à un réseau de collaboration établi avec les parcs et réserves. La liste des massifs considérés, le point d'implantation du site, ainsi que les partenaires locaux gérant le prélèvement sont donnés dans le tableau 1, p. 602. La figure 1, ci-contre, présente le domaine d'étude ainsi que la localisation précise des sites.

Stratégie de prélèvement des échantillons

Recherche de partenaires pour le prélèvement des échantillons de neige

La finalité de cette étude était d'étudier les dépôts de métaux lourds contenus dans l'intégralité du manteau neigeux déposé au cours de l'hiver, ce qui signifie que pour chaque site de prélèvement, une hauteur de neige moyenne d'environ 2 m était à prélever (valeur moyenne de la hauteur maximale du manteau neigeux alpin). De plus, chaque chute de

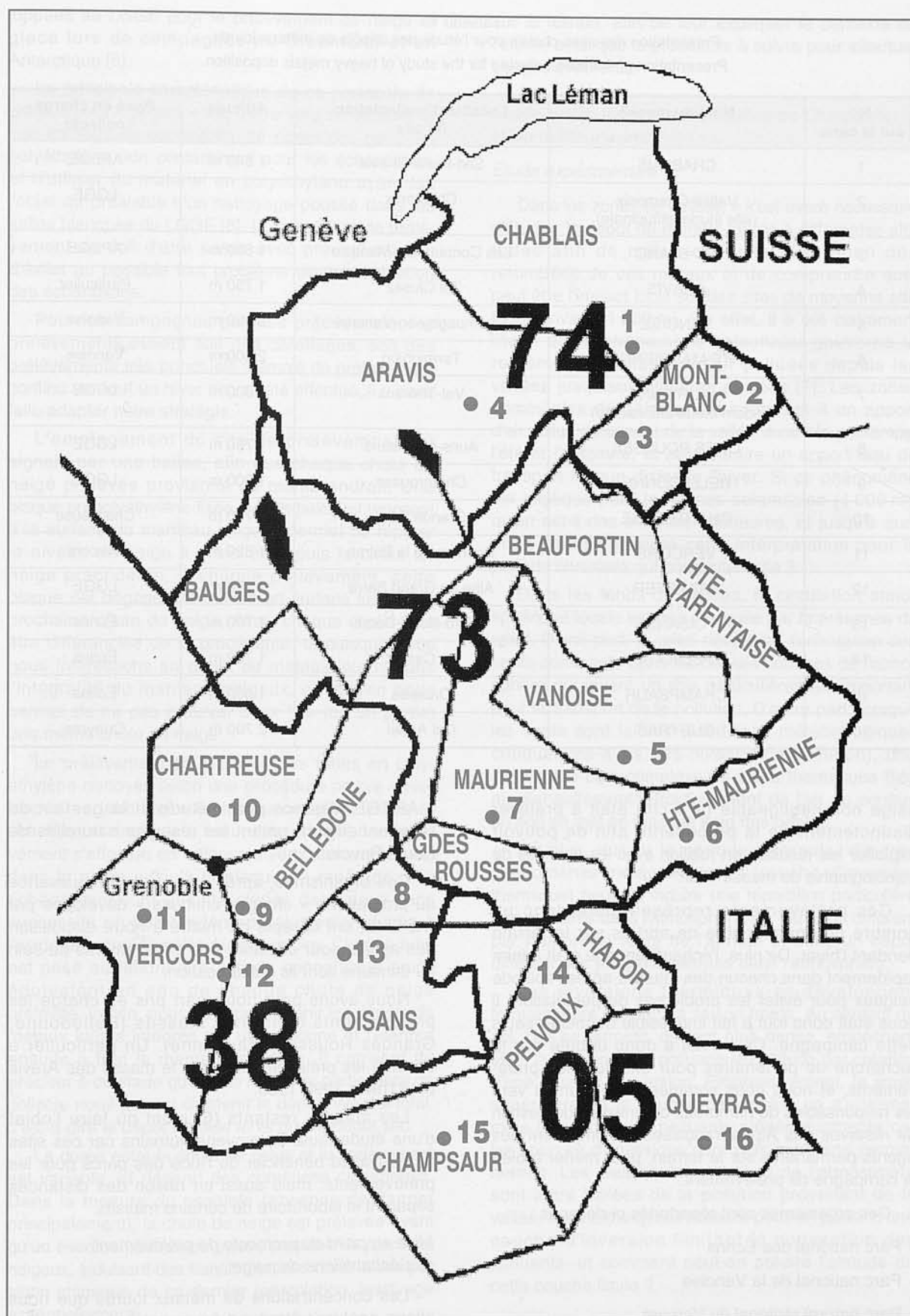


Figure 1.

Représentation schématique des Alpes françaises - découpage en 14 massifs.

Sketch map of the French Alps showing the 14 sectors considered in this work.

Tableau 1.
Présentation des sites choisis pour l'étude des dépôts de métaux lourds.
Presentation of the sites selected for the study of heavy metals deposition.

N° sur la carte	Nom du massif	Localité d'implantation du site	Altitude	Prise en charge collecte
1	CHABLAIS	Sixt-Fer-à-Cheval	1 540 m	APEGE
2	Vallée Chamonix (site étude altitudinale)	Chamonix		LGGE
3	MT-BLANC	Les Contamines-Montjoie	1 850 m	APEGE
4	ARAVIS	La Clusaz	1 750 m	Particulier
5	VANOISE	Champagny-en-Vanoise	2 030 m	Vanoise
6	HTE-MAURIENNE	Termignon	2 300 m	Vanoise
7	MAURIENNE (idem étude altitudinale)	Val-Thorens	2 300 m	LGGE
8	GDES ROUSSES	Auris-en-Oisans	1 750 m	LGGE
9	BELLEDONNE	Chamrousse	1 800 m	LGGE
10	CHARTREUSE	Grande Sure	1 700 m	Chartreuse
11	VERCORS	Rochers de la Balme	1 820 m	Vercors
12	TAILLEFER	Alpe du Grand Serre	1 750 m	LGGE
13	OISANS	Villard-Notre-Dame	1 700 m	Écrins
14	PELVOUX	Le Casset	1 700 m	Écrins
15	CHAMPSAUR	Orcières	1 800 m	Écrins
16	QUEYRAS	Col Agnel	2 700 m	Queyras

neige non négligeable (> 5 cm) était à prélever distinctement de la précédente afin de pouvoir exploiter les résultats en relation avec les données de trajectographie de masse d'air.

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

Ces organismes sont répertoriés ci-dessous :

- Parc national des Écrins
- Parc national de la Vanoise
- Parc naturel régional du Vercors
- Parc naturel régional de la Chartreuse
- Parc naturel régional du Queyras

- APEGE (Agence pour l'étude et la gestion de l'environnement), gérant les réserves naturelles de Haute-Savoie.

Ces organismes, après avoir pris connaissance du programme « charges critiques » développé par l'ADEME, ont accepté de mettre à notre disposition des agents pour effectuer des prélèvements au sein du domaine dont ils ont la gestion.

Nous avons pour notre part pris en charge les prélèvements dans trois massifs (Belledonne, Grandes Rousses, Maurienne). Un particulier a effectué les prélèvements dans le massif des Aravis pour l'hiver 1998-1999.

Les massifs restants (6) n'ont pu faire l'objet d'une étude faute de moyens humains car ces sites ne pouvaient bénéficier de l'aide des parcs pour les prélèvements, mais aussi en raison des distances séparant le laboratoire de certains massifs.

Mise au point du protocole de prélèvement des échantillons de neige

Les concentrations de métaux lourds que nous allons analyser étant extrêmement basses (« ultra traces » allant du ppt au ppb, soit respectivement 10^{-12} et 10^{-9} g/g), il convient d'utiliser des techniques ultra-propres de prélèvement, qui avaient déjà été déve-

loppées au LGGE pour le prélèvement de neige et glace lors de campagnes au Groenland et en Antarctique [5].

La principale caractéristique de ce protocole de prélèvement « propre » est d'être vêtu de vêtements non émissifs de poussières, de porter des gants en polyéthylène non contaminant pour les échantillons, et d'utiliser du matériel en polyéthylène ayant fait l'objet au préalable d'un nettoyage poussé dans les salles blanches du LGGE [6]. La procédure de prélèvement se doit d'être suivie avec précaution, afin d'éviter au possible tout problème de contamination des échantillons.

Pour les campagnes polaires précédentes, les prélèvements étaient soit des carottages, soit des prélèvements très ponctuels ; jamais de prélèvement continu sur tout un hiver n'avait été effectué, il a donc fallu adapter notre stratégie.

L'emplacement du site de prélèvement est signalé par une balise, afin que chaque chute de neige prélevée provienne du même endroit. Une plaque en polyéthylène fixée à cette balise et reposant à la surface du manteau neigeux permet de repérer le niveau de neige à prélever depuis la chute de neige précédente. À chaque prélèvement, cette plaque est dégagée et remise en surface jusqu'à la prochaine chute de neige. Ainsi, chaque chute peut être différenciée de la précédente, et puisque nous nous intéressons au dépôt de métaux lourds dans l'intégralité du manteau neigeux, ce moyen nous permet de ne pas prélever deux fois (ou en partie) une même chute de neige.

Le prélèvement se fait avec des tubes en polyéthylène nettoyés selon une procédure propre développée au laboratoire (bains successifs acidifiés et chauffés, et rinçages à l'eau ultrapure) [6]. Le prélèvement s'effectue en enfonçant verticalement le tube dans la neige jusqu'à la plaque de repérage. Les échantillons sont ensuite placés dans deux sacs successifs en polyéthylène préalablement lavés à l'acide et ramenés gelés au laboratoire. Chaque tube est pesé au laboratoire afin de connaître le poids équivalent en eau de chaque chute de neige prélevée. In fine, nous pourrions obtenir les dépôts de métaux lourds intégrés sur une colonne et l'étendre ensuite à tout le manteau neigeux. Il convient de préciser à ce stade que cette méthode particulière de collecte nous permet d'obtenir le dépôt hivernal total, c'est-à-dire le dépôt humide ainsi que le dépôt sec.

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

La plupart des prélèvements se faisant par des agents des parcs, nous avons estimé indispensable d'organiser une réunion d'information et de formation

sur le terrain, afin de leur expliquer le contexte de l'étude, ainsi que la procédure à suivre pour effectuer ces prélèvements.

Étude particulière sur les vallées de Chamonix et de la Maurienne

Étude expérimentale

Dans les zones de vallées, il s'est avéré nécessaire d'étudier le dépôt de métaux lourds à différentes altitudes afin de mieux cibler la répartition des retombées de ces métaux et de comprendre quel peut être l'impact local sur des sites de moyenne altitude (environ 1 800 m). En effet, il a été clairement établi qu'un phénomène saisonnier gouverne la remontée des masses d'air polluées depuis les vallées jusqu'aux altitudes élevées [7]. Les zones sommitales des Alpes sont soumises à un apport d'air pollué provenant de la vallée durant le printemps, l'été et l'automne, et au contraire un apport issu du transport longue distance l'hiver. Si ce phénomène est expliqué pour les zones sommitales (4 000 m), qu'en est-il des altitudes inférieures, et jusqu'à quel point peut-on étendre cette interprétation pour la période hivernale qui nous intéresse ?

Dans les fonds de vallées, la circulation atmosphérique locale est très marquée par la présence du relief. D'une part, le relief détermine l'orientation des vents dominants dans les basses couches de l'atmosphère qui jouent un rôle particulièrement important pour le transport de la pollution. D'autre part, lorsque les vents sont faibles (conditions météorologiques critiques vis-à-vis des niveaux de pollution), une dynamique plus complexe de vents thermiques (liés au réchauffement/refroidissement de l'air au contact du sol) se met en place le long des pentes.

De plus, durant la période hivernale, d'autres phénomènes météorologiques (couche d'inversion thermique) peuvent induire une répartition particulière des polluants dans l'atmosphère, un transport différent par rapport au reste de l'année, et donc un dépôt différent des particules émises dans l'atmosphère.

Les inversions thermiques se développent fréquemment pendant la saison froide. Au contact du sol, l'air se refroidit, devient plus dense, empêchant alors la diffusion des polluants en altitude par création d'une couche d'inversion. Progressivement, la limite supérieure de la couche d'inversion va s'abaisser mais la quantité de polluants piégés augmente car les sources d'émissions sont plus ou moins permanentes. Les plus hautes couches de l'atmosphère sont alors isolées de la pollution provenant de la vallée, mais dans quelle mesure peut-on parler d'une couche d'inversion limitant la convection des polluants, et comment peut-on prédire l'altitude de cette couche limite ?

Descriptif de l'étude sur le terrain

Au cours des deux hivers étudiés, deux séries de prélèvements ont été effectuées dans les deux

vallées respectivement. Les deux sites de prélèvement ont été décrits en détail ailleurs [8].

Vallée de Chamonix

Hiver 1997-1998 :

→ 8 prélèvements sur le versant nord de la vallée + vallée blanche, de 1 150 m d'altitude à 3 530 m environ avec une dénivellation d'environ 350 m entre chaque point.

Hiver 1998-1999 :

→ 11 prélèvements le long de la vallée blanche (3 530 m) jusqu'à Chamonix (897 m).

Vallée de la Maurienne

Hiver 1997-1998 :

→ 6 prélèvements sur le versant sud de la vallée (domaine de Val-Thorens) de 2 050 m d'altitude à 3 150 m avec une dénivellation d'environ 200 m entre chaque point.

Hiver 1998-1999 :

→ 9 prélèvements sur le versant sud de la vallée (domaine de Val-Thorens) de 2 050 m d'altitude à 3 150 m.

Cette étude dans les vallées n'utilise pas, pour des raisons techniques, le même système de collecte que pour l'ensemble des massifs étudiés, à savoir, le système de plaque de repérage n'est pas utilisé et l'intégralité de la chute de neige n'est donc pas collectée. La détermination de flux de dépôt n'a donc pu être réalisée pour ces deux vallées, et nous utiliserons essentiellement les concentrations ainsi que la signature isotopique du plomb pour déterminer l'origine des polluants présents dans les échantillons de neige.

Analyse des échantillons

Tous les échantillons de neige prélevés ont été stockés au congélateur, dans des sacs lavés à l'acide [6], en attendant l'analyse, afin de limiter au maximum la transformation chimique des éléments et la contamination par l'air extérieur (diffusion à travers les parois limitée lorsque l'échantillon est en phase solide).

Après acidification afin de passer les métaux en solution, les échantillons ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite. Six éléments (plomb, zinc, cuivre, cadmium, aluminium et sodium) ont pu être analysés sur l'intégralité des échantillons récupérés (soit environ 250 échantillons).

Ces analyses ne sont pas effectuées automatiquement et ne permettent de travailler que sur un seul élément à la fois. De plus, certains échantillons sont à de si basses concentrations qu'il est nécessaire de pratiquer de multiples injections, voire de

préconcentrer les échantillons, pour dépasser la limite de détection de l'appareil [9].

Les échantillons ayant été pesés (on obtient l'équivalence en eau du manteau neigeux, la hauteur de neige n'étant pas assez explicative si l'on ne connaît pas la densité, qui implique un travail sur le terrain encore plus lourd), il est possible de reconstituer le dépôt des métaux lourds étudiés sur l'intégralité d'une colonne de neige (le diamètre des tubes est similaire pour chaque prélèvement).

Il est également possible de traduire ces résultats en flux de dépôt puisque ces mesures sont représentatives de périodes connues, et que le prélèvement intègre le dépôt humide (dans la chute de neige) mais également le dépôt sec.

L'analyse des éléments zinc, plomb, cuivre, cadmium, nickel, chrome, argent et arsenic a été réalisée par ICP-MS haute résolution, à Venise, au Laboratoire des sciences environnementales.

Nous avons également déterminé la signature isotopique du plomb dans certains échantillons de neige grâce à une collaboration avec Kevin Rosman de l'Université de Curtin, en Australie, qui mesure les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ par spectrométrie de masse à ionisation thermique. Cette signature nous permettra de déterminer avec précision l'origine de la pollution. En effet le plomb possède quatre isotopes stables qui permettent de caractériser ses sources anthropiques et naturelles, grâce aux rapports isotopiques caractéristiques (signature) des différents gisements dont le plomb est issu. Chaque gisement possède une composition isotopique propre, qui est fonction de l'origine géographique et de l'âge du minerai [10]. Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesuré dans les principaux gisements mondiaux varie dans une large gamme allant de 0,897 pour Barbeton (Afrique du Sud), à 1,385 au Missouri (États-Unis). La diversité de ces rapports est d'une grande utilité dans le cadre d'études géochimiques, car elle nous permet de déterminer l'origine d'un polluant, ce qu'il n'est pas possible de faire avec les concentrations. L'établissement de diagrammes présentant le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en fonction du rapport $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, est souvent utilisé pour déterminer la contribution des différents minerais, et donc l'origine d'un polluant prélevé en un site donné.

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

Résultats préliminaires

Dans le tableau 2, ci-contre, sont présentés les flux de dépôt journaliers moyens (exprimés

Tableau 2.
Flux journaliers de métaux lourds (en g/km²) au cours des hivers 1997-1998 et 1998-1999
dans le massif alpin français et dans trois sites ruraux français.

Daily fallout fluxes of heavy metals (expressed in g/km²)
during the winters 1997-1998 and 1998-1999 in the French Alps and at 3 rural sites.

	Corse (Pirio)		Cap-Ferrat	Bassin d'Arcachon		Massif alpin français	
	[12]		[11]	[13]			
	1995-1996	1996-1997	1992-1993	1994	1995-1996	1997-1998	1998-1999
Zn	16,80	11,35	219	38,13	39,24	11,24 (0,87-52,11)	3,69 (1,17-7,46)
Pb	3,03	1,89	8,60	9,78	8,69	2,2 (0,15-6,0)	2,3 (0,5-4,7)
Cu	3,86	1,89	6,00	4,01	2,10	0,51 (0,06-1,30)	0,60 (0,33-1,05)
Cd	0,193	0,108	0,180	0,244	0,136	0,135 (0,020-0,470)	0,050 (0,010-0,110)
Al	471	730	—	—	—	52 (6,5-125)	90 (36-183)
Ni	1,10	1,08	3,70	3,85	1,77	—	0,42 (0,15-0,87)

en g/km²/j) en Zn, Pb, Cu, Cd, Al, Ni, observés dans le massif alpin et établis à partir de la période hivernale considérée. Nos sites présentant une grande variabilité d'une année sur l'autre et d'un massif à l'autre, nous avons choisi de présenter une valeur de flux moyenné sur l'intégralité du domaine d'étude, dans l'optique d'une comparaison avec d'autres études. Ce flux est calculé en tenant compte de la surface respective de chacun des massifs étudiés, et donc de la contribution de chacun de ces massifs au flux moyen. Les valeurs extrêmes observées au sein des différents massifs sont également données entre parenthèses. À titre de comparaison sont présentés des flux journaliers moyens déterminés au cours de trois études menées en France dans les années 90. Deux d'entre elles se situaient dans le bassin méditerranéen, au Cap-Ferrat [11] et en Corse [12], alors que la dernière se déroulait dans le bassin d'Arcachon [13].

On note tout d'abord un très bon accord de nos valeurs pour Pb, Zn et Cd, avec les données du site Corse, qui présente les mêmes caractéristiques que le massif alpin (à savoir, un site éloigné de toute source de pollution). Les valeurs de cuivre et de nickel sont 3 à 7 fois plus élevées pour le site corse, ce qui peut s'expliquer par des apports crustaux élevés, ce site étant fortement influencé par les poussières d'origine saharienne. Les valeurs de flux d'aluminium confirment d'ailleurs cette hypothèse puisqu'ils sont de 5 à 14 fois supérieurs sur le site corse. Les valeurs de flux observées au Cap-Ferrat et dans le bassin d'Arcachon sont en général supérieures à celles du massif alpin (à l'exception de Cd) et semblent dénoter une influence non négligeable des agglomérations situées à proximité (Nice à ~ 5 km et Bordeaux à ~ 40 km respectivement).

D'après ces observations, on peut dire que le dépôt mesuré au sein des différents sites implantés dans le massif alpin représente bien un niveau de « bruit de fond » (et donc caractéristique d'un apport

plus lointain) à l'exception de quelques massifs où une influence régionale n'est peut-être pas à négliger. Ces résultats montrent alors que notre stratégie de prélèvement et notre méthodologie sont bien adaptées à la mesure du flux métallique dans ces sites, et nous autorisent à penser que cette étude pourrait être étendue à un échelon national pour une meilleure connaissance du « niveau de pollution » de l'intégralité du territoire français.

Il existe cependant dans notre étude une grande variabilité en terme de dépôt entre les différents sites et années considérés, qui n'est pas présentée en détail dans cet article dont la vocation initiale était plutôt de présenter une stratégie de suivi du dépôt métallique totalement innovante et qui a fait ses preuves. Ces variations trouvent une explication essentiellement dans la localisation du massif alpin à l'intérieur du continent et à la particularité de la météorologie de montagne. L'étude des trajectographies de masses d'air a montré que les perturbations étaient essentiellement d'origine atlantique en période hivernale, et le massif alpin constitue alors le premier véritable obstacle à la progression de ces perturbations. Les précipitations les plus intenses et les plus chargées en polluants sont donc observées pour les sites situés à l'ouest du massif alpin, du Vercors au Chablais. Au cours de sa progression, la perturbation s'affaiblit en intensité et s'appauvrit en polluants et c'est ainsi que les massifs situés à l'est reçoivent un flux d'eau nettement plus faible mais également un flux de dépôt métallique moins important. L'implantation des sites industriels locaux (de type incinérateurs urbains ou encore métallurgie) susceptibles d'influencer l'importance du dépôt lors du lessivage sous le nuage confirme également cette localisation du dépôt avec une implantation très faible dans les massifs tels que le Queyras, le Champsaur ou encore le Pelvoux, et au contraire une présence industrielle très forte à proximité de la vallée du

Rhône (massifs du Vercors, de la Chartreuse) ou de la vallée de la Maurienne [14, 15].

Si l'on estime que les dépôts moyens de plomb, cuivre, cadmium et zinc dans les Alpes sont respectivement de ~ 1 , $\sim 0,4$, $\sim 0,05$ et ~ 3 kg/km²/an, et que l'on prend comme surface des Alpes $\sim 15\,000$ km², on peut évaluer les dépôts annuels minimaux respectivement à ~ 15 , ~ 6 , $\sim 0,75$ et 45 tonnes pour le plomb, cuivre, cadmium et zinc.

L'étude dans les deux vallées nous montre que les caractéristiques des vallées (orientation, dénivellation, climatologie...) ont une influence directe sur l'étagement de la pollution. Il apparaît clairement que les neiges des fonds de vallées sont beaucoup plus contaminées par les métaux lourds que les altitudes élevées, et ceci s'exprime par une tendance décroissante des concentrations en métaux lourds au fur et à mesure que l'on s'élève en altitude [8]. Ce phénomène est sans aucun doute lié aux sources anthropiques présentes dans les vallées (industries, autoroutes, combustion de charbon, bois...) ainsi qu'aux phénomènes d'inversion de température. La détermination de la signature isotopique du plomb pour une partie des échantillons nous a permis d'établir que cette tendance n'était pas liée à un phénomène de dilution (les altitudes les plus élevées étant soumises à des précipitations plus intenses) [14]. En effet, la signature isotopique est extrêmement variable en fonction de l'altitude (rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variant entre 1,1371 et 1,1628 pour la vallée de Chamonix pour l'hiver 1998-1999), ce qui dénote la présence de deux sources de polluants au minimum dans ces échantillons et exclut donc une origine commune pour les polluants déterminés dans les échantillons de neige quelle que soit l'altitude [16]. La détermination de la signature isotopique des régions sources potentielles laisse penser que le signal observé à différentes altitudes dans la vallée de Chamonix résulte probablement d'un mélange entre le signal urbain régional ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,12$ [14]) et le signal urbain italien (le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ varie de 1,1485 à 1,1597 pour des aérosols prélevés en Italie du Nord en 1998-1999 [17]). La situation apparaît beaucoup plus complexe dans la vallée de la Maurienne où la signature isotopique du plomb ne

nous permet pas d'identifier clairement les sources à l'origine du dépôt métallique.

Conclusion

Cette étude menée dans les Alpes françaises a pour but de mesurer, à partir du manteau neigeux saisonnier, les flux de dépôt de métaux lourds et permettra donc d'obtenir une cartographie de ces dépôts. À partir de ces cartes de dépôts, il sera ensuite possible d'atteindre les cartes d'excès de métaux lourds dans les sols en fonction de la nature même des sols. Nous pourrions accéder également, grâce à la systématique isotopique, aux origines de ces pollutions et surtout mettre en évidence un possible transport longue distance. Il est déjà nécessaire de se projeter plus loin en imaginant utiliser les stations du réseau MERA (Mesures des retombées atmosphériques ; réseau de fond) pour accéder aux dépôts de métaux lourds sur l'ensemble du territoire national. En effet, les précipitations sont collectées dans ces stations et leurs analyses en métaux se révéleraient extrêmement utiles pour, d'une part, obtenir les niveaux de dépôts et, d'autre part, connaître l'existence d'un transport longue distance de ces polluants pour différentes régions du territoire. Ce projet futur permettrait d'étendre cette démarche à l'ensemble du territoire au moment où les études initiées sur le support mousse peinent à transformer des teneurs en métaux lourds dans le végétal en flux de dépôt.

Mots clés

Métaux lourds. Dépôt. Manteau neigeux. Alpes.

Keywords

Heavy metals. Deposition flux. Seasonal snow-pack. Alps.

Références

1. Galsomiès L, Letrouit MA, Deschamps C, Savanne D, Avanaïm M. Atmospheric metal deposition in France : initial results on moss calibration from the 1996 biomonitoring. *Sci Total Environ* 1999 ; 232 : 39-47.
2. Rühling A. Atmospheric heavy metal deposition in Europe-estimation based on moss analysis. Nordic Council of Ministers, Editor. Report Nord 1994 : 9, 1994 : 53.
3. Rühling A, Steinnes E, Berg T. Atmospheric heavy metal deposition in Northern Europe 1995. Nordic Council of Ministers, Editor. Report Nord 1996 : 37, 1996 : 46.
4. Martin E. Modélisation de la climatologie nivale des Alpes françaises, application des techniques de régionalisation à l'étude de l'impact d'un changement climatique sur l'enneigement. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Spécialité : nivologie, climatologie, 1995.

5. Boutron CF. A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 1990 ; 337 : 482-91.
6. Candelone JP, Hong S, Boutron CF. An improved method for decontaminating polar snow or ice cores for heavy metal analysis. *Anal Chim Acta* 1994 ; 299 : 9-16.
7. Anquetin S, Guilhaud C, Chollet JP. Thermal valley inversion impact on the dispersion of a passive pollutant in a complex mountainous area. *Atmospheric Environment* 1999 ; 33 : 3953-9.
8. Veysseyre A, Moutard K, Ferrari C, Van de Velde K, Barbante C, Cozzi G, Capodaglio G, Boutron C. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps : initial results. *Atmos Environ* 2000. *In press*.
9. Görlach U, Boutron CF. Preconcentration of lead, cadmium, copper and zinc in water at the $\mu\text{g.g}^{-1}$ level by non-boiling evaporation. *Anal Chim Acta* 1990 ; 236 : 391-8.
10. Doe BR, Stacey JS. The application of lead isotopes to the problem of ore genesis and ore prospect evaluation : a review. *Econ Geol* 1974 ; 69 : 757-76.
11. Migon C, Journeil B, Nicolas E. Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian sea. *Atmos Environ* 1997 ; 31 (6) : 889-96.
12. Ridame C, Guieu C, Loyer-Pilot MD. Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminium, iron, and trace metals in the northwestern Mediterranean over the past decade (1985-1997). *Journal of Geophysical Research* 1999 ; 104 (D23) : 30, 127-30, 138.
13. Maneux E, Grousset FE, Buat-Ménard P, Lavaux G, Rimmelin P, Lapaquellerie Y. Temporal patterns of the wet deposition of Zn, Cu, Ni, Cd and Pb : the Arcachon lagoon (France). *Water, Air Soil Pollut* 1999 ; 114 (1-2) : 95-120.
14. Veysseyre A. Dépôts de métaux lourds dans le manteau neigeux alpin français : cartographie de flux et identification des sources – Impact de la météorologie et du relief. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, 2000.
15. DRIRE. L'état de l'environnement industriel en Rhône-Alpes – Données 1998, édition 2000.
16. Veysseyre A, Bollhöfer A, Rosman K, Ferrari C, Boutron C. Lead isotopic ratios in fresh snow and aerosols in the French Alps. *Soumis à Environmental Science and Technology* 2000.
17. Bollhöfer A, Rosman KJR. Isotopic source signatures for atmospheric lead : the Northern Hemisphere. *Geochimica Cosmochimica Acta* 2000. *Sous presse*.

