

De très grandes précautions doivent également être prises au cours de l'analyse proprement dite. Toutes les analyses sont effectuées dans des salles blanches, similaires à celles qui sont utilisées dans l'industrie micro-électronique, où l'air, ultra-filtré, est en légère surpression par rapport à l'extérieur ; les opérateurs portent des vêtements spéciaux non émissifs de poussière et des gants en polyéthylène. Nous n'utilisons que des matériaux non contaminants pour les métaux mesurés, tels le polyéthylène basse densité ou certains téflons, pour les récipients qui sont en contact avec les échantillons. L'ensemble du matériel utilisé subit des nettoyages poussés, par immersion dans des bains d'acide nitrique chaud, de pureté croissante. Les bains terminaux sont préparés à l'aide d'acide nitrique de très haute pureté, mis au point pour l'analyse des roches lunaires.

Parmi les techniques spectrométriques ultra-sensibles qui sont utilisées figure notamment la spectrométrie de masse à ionisation thermique, que nous utilisons avec notre collègue australien Kevin Rosman, de l'Université de technologie de Perth. Cette technique permet tout à la fois de déterminer la composition isotopique du plomb (l'abondance relative des isotopes

204, 206, 207 et 208) et la concentration totale de ce métal dans des échantillons ne contenant que 10^{-11} gramme (un cent milliardième de gramme) de plomb.

Les volumes d'échantillons utilisés sont de l'ordre de dix millilitres ; on les transporte congelés en Australie, afin de limiter les échanges avec les parois des flacons. Puis, en salle blanche, on les évapore lentement en présence d'acide nitrique ultra-pur et d'un mélange de silica gel et d'acide phosphorique, jusqu'à l'obtention d'une goutte. Cette dernière est alors transférée sur un filament en rhénium, qui est introduit dans le spectromètre de masse ; une fois le vide effectué dans le spectromètre, on chauffe le filament afin de produire un faisceau d'ions métalliques qui sont déviés par des champs électriques et magnétiques. Comme la déviation des ions, dans le spectromètre, dépend du quotient de leur masse par leur charge électrique, on détermine l'abondance relative des divers isotopes. De surcroît, l'introduction d'une quantité connue d'un traceur enrichi en plomb 205 permet d'accéder à la concentration totale en plomb (méthode de dilution isotopique).

La spectrométrie de fluorescence atomique laser, que nous utilisons avec

Michael Bolshov et ses collègues de l'Institut de spectroscopie de Troitzk (près de Moscou), est une autre technique performante. Cette fois, on vaporise 50 microlitres de glace fondue dans le faisceau d'un laser accordable à colorant doublé en fréquence. On mesure la fluorescence des atomes du métal dosé (la longueur d'onde du laser est choisie pour exciter spécifiquement les atomes de ce métal). Cette fois, il s'agit d'une technique relative : le signal obtenu permet de déterminer la concentration du métal dosé par rapport à la concentration (connue) d'étalons contenant le même métal.

Encore rarement utilisée, la spectrométrie de fluorescence atomique laser a mesuré les concentrations en plomb, en cadmium et en bismuth à partir de très petits volumes d'échantillon jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-13} gramme (ou dix millièmes de milliardième de gramme) par gramme de glace, ce qui correspond à des masses détectées comprises entre 10^{-16} et 10^{-15} gramme.

Enfin, avec Freddy Adams, de l'Université d'Anvers, nous avons étudié les composés organo-métalliques, tels ceux qui sont ajoutés dans l'essence automobile comme additifs antidétonants. Ces additifs sont du plomb tétraéthyle ou tétraméthyle, mais ils



3. INSTRUMENTS MÉDICAUX retrouvés à Herculaneum et ustensiles de cuisine en bronze datant de l'Empire romain. Les glaces du Groenland montrent que la métallurgie du cuivre, dans des fours à ciel ouvert, a pollué notre atmosphère dès l'Antiquité. Il y a 7 000 ans environ, on utilisait déjà le cuivre natif. La production de cuivre a considérablement augmenté à partir d'il y a 5 000 ans, avec l'apparition des techniques qui permettent de traiter les carbonates, les oxydes, puis, plus tard, les sulfures de cuivre.

sont détectés au Groenland sous la forme de plomb diéthyle, diméthyle, triéthyle ou triméthyle, par suite de modifications chimiques qu'ils subissent lors de leur transport dans l'atmosphère.

Pour examiner les principaux résultats obtenus, nous envisagerons successivement deux périodes : d'une part, une période qui couvre toute l'Antiquité jusqu'à la Renaissance (de 1000 avant notre ère à l'an 1500) et, d'autre part, la période qui a suivi la Révolution industrielle. Dans le premier cas, nous verrons que l'analyse des glaces apporte des données du plus haut intérêt pour l'archéologie. Dans le second cas, nous verrons comment nos analyses indiquent l'histoire récente de la pollution atmosphérique.

L'Empire romain au banc des accusés

Les carottes que nous avons analysées ont permis d'étudier les variations des concentrations en plomb de 1 000 avant notre ère à l'an 1 500, période qui a vu le développement, puis le déclin de la civilisation grecque antique, de la République et de l'Empire romains, ainsi que le Moyen Âge et la Renaissance.

À Summit, la glace correspondant à cette période se trouve entre 620 et 130 mètres de profondeur. Elle est datée avec une précision meilleure que dix ans. Les concentrations en plomb dans la glace étaient de l'ordre de 0,5 picogramme par gramme il y a 3 000 ans. Comme ces concentrations sont analogues à celles que l'on trouve dans la glace datant d'il y a plus de 7 000 ans (avant le début de la production de plomb par l'homme), on en déduit que le plomb déposé dans la glace d'il y a 3 000 ans était encore entièrement d'origine naturelle.

À partir d'il y a 3 000 ans, les concentrations croissent progressivement, atteignant des valeurs proches de deux à trois picogrammes par gramme, c'est-à-dire environ cinq fois la concentration naturelle, pendant une période de plusieurs siècles (d'environ 500 avant notre ère à l'an 200) ; elles rediminuent ensuite pour retrouver des valeurs proches des valeurs naturelles vers l'an 500, puis elles augmentent à nouveau au cours du Moyen Âge, jusqu'à des valeurs de l'ordre de quatre picogrammes par gramme.

Aucun phénomène naturel ne permet d'expliquer ces variations, qui révè-

lent donc une très ancienne pollution atmosphérique par le plomb : près de 2 000 ans avant la Révolution industrielle, les mineurs et métallurgistes grecs et romains polluèrent l'atmosphère de la Terre ; cette pollution fut assez intense pour atteindre l'Arctique, à des milliers de kilomètres du bassin méditerranéen.

Le plomb était alors extrait de la galène, sulfure de plomb qui contient également des concentrations notables d'argent (ce dernier était isolé lors du traitement du minerai). Après un grillage qui transformait les sulfures en oxydes, les minerais oxydés étaient fondus dans des fours, où l'on obtenait un mélange de plomb et d'argent métalliques : ce « plomb d'œuvre » était refondu à l'air libre, ce qui séparait l'argent de l'oxyde de plomb, ou litharge ; enfin la litharge était refondue en présence de charbon de bois, qui réduisait l'oxyde et formait le plomb métallique.

Les archéologues avaient montré que l'histoire de la production du plomb a commencé il y a près de 6 000 ans, pendant l'Âge du cuivre. La production a ensuite cru constamment, atteignant près de 80 000 tonnes par an à l'apogée de l'Empire romain, avant de décliner fortement en même temps que l'Empire. C'est seulement au IX^e siècle que cette production a recommencé à croître, sans discontinuer, jusqu'à nos jours.

Les opérations de production du plomb étaient très polluantes : on estime que les fours utilisés, qui fonctionnaient à l'air libre, rejetaient dans l'atmosphère jusqu'à cinq pour cent des quantités produites, au cours du traitement des minerais : ils auraient émis vers l'atmosphère jusqu'à 4 000 tonnes de plomb par an à l'apogée de l'Empire romain.

Les textes anciens, des sédiments des lacs suédois ou des tourbes anglaises avaient indiqué que ces émissions ont provoqué de graves pollutions locales ou régionales, mais les données du Groenland ont montré que ces rejets ont pollué une grande partie de l'atmosphère de l'hémisphère Nord, jusque dans l'Arctique.

Le cuivre, autre pollution très ancienne

La production des autres métaux a-t-elle provoqué une pollution équivalente ? Oui : nous avons récemment

démonstré l'existence d'une pollution en cuivre pendant l'Antiquité. Nous avons mesuré les concentrations du métal rouge dans les mêmes carottes de glace où nous avons dosé le plomb : il y a 2 500 ans, les concentrations en cuivre ne différaient pas des concentrations naturelles, mais de 500 avant notre ère à l'an 1500, les concentrations en cuivre sont devenues, en moyenne, deux fois supérieures aux concentrations naturelles. Cette augmentation des concentrations ne s'explique pas par des causes naturelles. Nous pensons qu'elle est le signe d'une ancienne pollution de l'atmosphère de l'ensemble de l'hémisphère Nord.

D'où ce cuivre provenait-il ? Dans l'Antiquité (comme aujourd'hui), l'essentiel du cuivre présent dans l'atmosphère provenait des activités de production de ce métal. Pour savoir si l'histoire de ces émissions correspondait aux variations observées dans les glaces du Groenland, nous avons d'abord cherché à reconstituer l'histoire de la production mondiale du métal rouge (voir la figure 6), par compilation des données archéologiques et historiques.

Le cuivre a été initialement récupéré sous forme native à partir d'il y a 7 000 ans. Sa production n'est devenue notable qu'il y a 5 000 ans environ, quand sont apparues des techniques qui permettaient de traiter les minerais (carbonates et oxydes de cuivre) et que les premiers métallurgistes allièrent le cuivre à l'étain pour produire du bronze. La production mondiale a ensuite augmenté régulièrement, avec la mise au point, il y a 4 500 ans environ, de traitements des minerais de sulfures de cuivre. On estime que la production cumulée, de l'an 2 000 à l'an 700 avant notre ère, a été de 500 000 tonnes.

À l'époque romaine, la production a considérablement augmenté, en raison d'une forte croissance de la demande, notamment pour la frappe de la monnaie : il y a 2 000 ans, on a produit jusqu'à 15 000 tonnes par an, surtout dans la Péninsule ibérique (d'où provenait près de la moitié de la production mondiale à l'époque romaine), à Chypre et en Europe centrale. La production cumulée entre l'an 250 avant notre ère et l'an 350 est évaluée à cinq millions de tonnes.

Après la chute de l'Empire romain, la production du cuivre a diminué