

Archs Sci. Genève	Vol. 54	Fasc. 3	pp. 205-222	Décembre 2001
-------------------	---------	---------	-------------	---------------

APPORT DE LA GÉOCHIMIE ISOTOPIQUE SUR L'ORIGINE DU PLOMB DANS L'ATMOSPHÈRE DE SICILE

PAR

**Fabrice MONNA^{1,2*}, Gaetano DONGARRÀ³, Daniela VARRICA³
& Alessandro AIUPPA³**

(Ms reçu le 10.7.2001, accepté le 19.12.2001)

ABSTRACT

Contribution of isotopic geochemistry to the origin of lead in the atmosphere of Sicily. - Air quality can be assessed using mineral and biological indicators: airborne particulate matter, mosses, lichens, and pine needles. However, the origin of the pollutant is usually difficult to determine on the sole basis of concentrations, particularly when many sources are involved. In this study, we report some examples of application of lead isotopic geochemistry on airborne particulate matter, lichens and pine needles as a mean to decipher sources of lead pollution in Sicily. Furthermore, we evaluate the use of Pb/Sr and Pb/Br ratios to enhance the discriminating power of the isotopic method. Besides the methodological aspect, this work aims to provide, at least for lead, a summary of the air quality in Sicily where only few investigations have been conducted, and to create an isotopic database.

Key-words: Air quality, lead, isotopic geochemistry, Pb, pollution, lichens, pine needles.

INTRODUCTION

Depuis de nombreuses années déjà, la qualité de l'air est une question qui préoccupe communauté scientifique et pouvoirs publics. On connaît aujourd'hui beaucoup mieux l'impact de la pollution atmosphérique sur le vivant, notamment pour ce qui concerne les micropolluants métalliques. Le plus souvent les concentrations en métaux lourds présents dans l'atmosphère sont estimées *via* l'analyse des matières en suspension collectées sur des filtres à des pas de temps plus ou moins longs, mais qui excèdent rarement une semaine. Ces particules en suspension constituent un bon support d'étude; néanmoins les métaux qui leur sont associés montrent en général une grande variabilité tant en concentration qu'en origine (ESPINOSA *et al.*, 2001). En conséquence, il est nécessaire de multiplier les points de surveillance et/ou le pas d'échantillonnage pour obtenir une vue d'ensemble relativement fidèle. Si l'information recherchée s'inscrit sur du plus long terme, une alternative consiste à utiliser des organismes intégrateurs, tels que les lichens, pour pallier ces problèmes de variabilité (GARTY, 1985 ;

¹ Institut F.-A. Forel, Université de Genève, 10, route de Suisse, CH-1290 Versoix, Suisse.

² GéoSol, CST, UMR INRA-Université de Bourgogne, 6, bvd Gabriel, F-21000 Dijon, France.

³ Dipartimento Chimica e Fisica della Terra (C.F.T.A.), Via Archirafi 36, I-90123 Palermo, Italie.

* auteur à qui la correspondance doit être adressée.

NIMIS *et al.*, 1990; BARGAGLI *et al.*, 1991; BARGAGLI, 1993; DONGARRÀ *et al.*, 1995; CARIGNAN & GARIÉPI, 1995; DONGARRÀ & VARRICA, 1998; GETTY *et al.*, 1999; VARRICA *et al.* 2000; DOUCET & CARIGNAN, 2001). Pour simplifier, la morphologie des lichens les force à absorber et à accumuler les éléments chimiques venant de l'atmosphère sous forme liquide, gazeuse ou particulaire. D'autres organismes, tels que les mousses ou les aiguilles de pin, présentent de caractéristiques plus ou moins semblables, bien que leur utilisation soit plus marginale (RAMBAEK & STEINNES, 1980; BERG *et al.*, 1995; DMUCHOWSKI & BYTNEROWICZ, 1995; KURCZYNSKA *et al.* 1998; KUNERT, *et al.*, 1999).

La mesure des seules concentrations est de loin la technique la plus répandue. Cependant, dans la plupart des cas, il est délicat voire même impossible d'obtenir une information sur l'origine de la contamination compte tenu de la multiplicité des sources. Dans le cas du plomb, le problème peut être au moins en partie résolu en utilisant les techniques isotopiques largement développées pour les Sciences de la Terre (*e.g.* Faure, 1986).

Le but du présent travail est donc d'examiner les perspectives offertes par le couplage géochimie isotopique du plomb et étude des organismes bio-accumulateurs dans la détermination de l'origine de la pollution atmosphérique; et cela dans une région relativement complexe comme la Sicile. En effet, sur l'île plusieurs sources potentielles émettrices de plomb coexistent (DI PIETRO *et al.*, 1994; SQUERI *et al.*, 1992). Pour simplifier, on trouve de façon naturelle le plomb, initialement présent à l'état de trace dans les roches et les sols de l'île. A cela il faut ajouter le plomb issu de l'activité volcanique, qu'elle se matérialise soit par dégazage passif ou actif, lors des éruptions. Quant au plomb d'origine anthropique et par analogie à la situation en Europe de l'Ouest (HAMESTER *et al.*, 1994; MONNA *et al.*, 1997), on peut raisonnablement supposer qu'il se divise en deux groupes majeurs: les additifs anti-détonants des essences, et les émissions industrielles. Le plomb en transit dans l'atmosphère sicilienne résulte donc d'un mélange complexe entre toutes ces sources; leurs contributions respectives variant évidemment dans le temps comme dans l'espace selon des paramètres difficiles à estimer, comme la distance aux sources, la direction des vents, les quantités émises, etc.

Théorie et principe d'utilisation de méthode isotopique

Le plomb possède des caractéristiques uniques qui le rendent particulièrement bien adapté à l'étude géochimique (FAURE, 1986). Il est composé de quatre isotopes stables : ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb . Le premier de ces isotopes (^{204}Pb) n'est pas radiogénique, c'est-à-dire qu'il n'est pas issu de la désintégration d'un isotope radioactif. Son abondance est donc restée identique depuis la formation de la Terre. Les trois autres isotopes (^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb) sont produits de façon continue au cours du temps par la désintégration d'isotopes radioactifs: ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th . Pour simplifier, lors de la ségrégation d'une minéralisation, en général sulfurée, le plomb est isolé de ses isotopes pères (U et Th); sa composition isotopique s'en trouve «gelée»; c'est-à-dire qu'elle n'évolue plus à partir de la cristallisation. Inversement, dans des gisements plus jeunes l'uranium et le thorium ont eu le temps de produire une plus grande quantité de plomb radio-

génique avant ségrégation. Pour des raisons purement mathématiques, les compositions isotopiques sont généralement exprimées par rapport à l'isotope stable ^{204}Pb : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Cependant, par tradition et pour des raisons analytiques, on utilisera plutôt en environnement le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. En raison de la différence existant entre les périodes des deux isotopes pères: ^{235}U et ^{238}U (0.70 Ga contre 4.47 Ga), l'essentiel du ^{207}Pb radiogénique a été produit pendant la première moitié de l'histoire terrestre, alors que la production en ^{206}Pb était plus lente. Au contraire, aujourd'hui on peut considérer l'isotope ^{207}Pb comme pratiquement constant, tandis que l'abondance en ^{206}Pb ne cesse de progresser par lente désintégration de ^{238}U restant. Les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ permettent donc de distinguer un plomb issu d'une minéralisation ancienne de celui, plus radiogénique, continuellement produit par ses isotopes pères, comme c'est le cas dans les roches et des sols.

En Europe de l'Ouest l'exploitation des gisements de Pb(-Zn) a considérablement diminué durant les 40 dernières années pour cesser totalement dans les années 90 suite à la pression environnementale, mais surtout en raison des évolutions considérables du marché des métaux. En conséquence, aujourd'hui tout le plomb utilisé par l'industrie de l'UE est importé de gisements situés généralement sur d'autres continents. Ces derniers, essentiellement précambriens, sont caractérisés par des signatures isotopiques bien moins radiogéniques que celles du plomb naturellement présent dans les roches et les sols domestiques. On peut donc espérer différencier par leurs compositions isotopiques au moins deux grandes composantes: le plomb anthropique (importé) et le plomb géogène local.

MÉTHODES

Prélèvement et préparation des échantillons

Un total de 25 lichens *Parmelia conspersa* (Ehrh) a été collecté sur les pentes de l'Etna et de Vulcano suivant une méthode déjà décrite dans DONGARRÀ & VARRICA (1998). Après séchage à 40°C, les fragments de roches extraits durant l'échantillonnage ont été séparés physiquement des lichens sous loupe binoculaire. Les échantillons ont été ensuite finement broyés.

Chaque échantillon d'aiguille de pin représente un mélange composite de plusieurs aiguilles collectées autour de l'arbre ciblé. Comme pour les lichens, les échantillons ont été d'abord séchés à 40°C puis finement broyés dans un mortier en agate préalablement nettoyé à l'acide nitrique dilué puis à l'eau MilliQ.

22 aérosols ont été collectés dans cinq villes siciliennes (Messine, Palerme, Catane, Syracuse et Caltanissetta) et dans trois zones industrielles (Gela, Milazzo, et Porto Empedocle). Ces matières en suspension dans l'atmosphère ont été recueillies sur des filtre en nitrate de cellulose de porosité 0.8 mm et de diamètre 47 mm (Sartorius) installés pendant 24 h sur une station Tecora Bravo H2 fonctionnant à 25 L/min.

Six échantillons d'essences ont également été collectés en 1998 directement à la pompe des principales compagnies (AGIP, SHELL, IP, API, ESSO, ERG) dans des fioles en verre préalablement nettoyées.

Analyses chimiques

Les concentrations en métaux ont été mesurés soit par INAA (Sc, et Br) à Activation Laboratory Ltd, Ontario, soit par ICP-MS (Pb) après dissolution totale (mélange HNO₃, HF, HClO₃, qualité suprapure) en utilisant une standardisation interne (In). Les analyses isotopiques ont été réalisées, après dissolution totale assistée par micro-ondes (MLS ETHOS) et purification chimique du plomb sur résine échangeuse d'ions AG1X4 (STRELOW, 1978), à l'aide d'une ICP-MS quadripolaire POEM1 ou HP 4500. Cette méthode offre une précision interne pouvant atteindre 0.1%, ce qui correspond à une erreur sur le rapport ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb se situant sur la troisième décimale, c'est-à-dire largement inférieure aux variations observables en conditions naturelles (cf. MONNA *et al.*, 1998, 2000b pour plus de détails sur la procédure analytique et la reproductibilité).

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Définition des sources potentielles par leurs compositions isotopiques

Comme nous l'avons vu précédemment, la technique isotopique appliquée à l'environnement repose sur le fait que le plomb contenu naturellement dans les roches et les sols domestiques n'a normalement pas la même signature isotopique que celui utilisé par l'homme, puisque ce dernier provient de gisements lointains. Encore faut-il s'en assurer et contraindre au mieux les différentes sources par leurs signatures isotopiques.

Examinons d'abord le cas du plomb dit «naturel». Cinq types de roches sédimentaires ont fait l'objet de mesures isotopiques (Tab. I). Il s'avère que les signatures isotopiques de quatre d'entre elles sont plutôt homogènes avec des rapports ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb variant seulement de 1.190 à 1.200. De telles valeurs sont tout à fait comparables à ce que l'on retrouve plus généralement en Europe de l'Ouest dans des roches et des sols peu ou pas influencés par les apports anthropiques (ELBAZ-POULICHET *et al.*, 1986; SHOTYK *et al.*, 1996a; MONNA *et al.*, 2000a). Le sol d'un dernier site (Mt di Palermo) est moins radiogénique (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb: 1.169) et peut témoigner d'une influence anthropique. Une partie de l'île est aussi constituée de roches volcaniques. Les compositions isotopiques de ces dernières sont sensiblement plus radiogéniques que celles des roches sédimentaires, à la fois à l'Etna (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb: 1.240 – 1.280), mais aussi sur l'île Vulcano (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb: 1.230 – 1.235) (CARTER & CIVETTA, 1977; FERRARA *et al.*, 1995).

Dans certains pays de l'UE, plus précisément en Allemagne (HAMESTER *et al.*, 1994) et en France (ELBAZ-POULICHET *et al.*, 1984; ELBAZ-POULICHET *et al.*, 1986; MONNA *et al.*, 1997), ou en Suisse (HANSMANN et KÖPPEL, 2000), il a été démontré qu'à l'intérieur d'un groupe générique dit «anthropique», deux composants pouvaient être distingués par leur signature isotopique: (i) le plomb ajouté comme anti-détonnant dans les essences, et (ii) celui plus généralement utilisé par l'industrie. Bien que la substitution totale du plomb ait été décidée dans l'UE par une directive européenne (directives auto oil 98/69 et 98/70) qui interdit l'essence plombée à compter du 1 janvier

TABLEAU I
Signatures isotopiques (rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) des principales sources de Pb en Sicile.

Echantillon	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Sources Naturelles		
<i>Roches sédimentaires</i>		
Calcarene Agrigente	1.198 ± 0.005	2.061 ± 0.004
Calcare Mezoicoico Syracuse	1.190 ± 0.002	2.077 ± 0.006
Sol de Palerme	1.169 ± 0.005	2.096 ± 0.008
Calcarene Palerme	1.200 ± 0.002	2.061 ± 0.007
Flysh Numidico	1.197 ± 0.006	2.081 ± 0.010
<i>Roches volcaniques</i>		
Mt Etna	1.24 - 1.28	1.981 - 2.009
Ile de Vulcano	1.20-1.235	2.011 - 2.045
Sources anthropiques		
<i>Essences</i>		
AGIP	1.066 ± 0.004	2.205 ± 0.009
SHELL	1.137 ± 0.006	2.112 ± 0.008
IP	1.084 ± 0.004	2.166 ± 0.006
API	1.102 ± 0.004	2.141 ± 0.008
ESSO	1.130 ± 0.004	2.111 ± 0.006
ERG	1.107 ± 0.003	2.138 ± 0.008
Moyenne	1.104	2.146
<i>Incinérateur urbain</i>		
Termini I. (Palerme)	1.147 ± 0.003	2.113 ± 0.009
Milazzo (Messine)	1.167 ± 0.007	2.100 ± 0.025
Milazzo (Messine)	1.139 ± 0.004	2.126 ± 0.014

2000, quatre pays ont obtenu une dérogation, normalement temporaire (Portugal, Espagne, Italie et Grèce).

Malheureusement très peu d'études isotopiques ont été effectuées en Italie (FACCHETTI *et al.*, 1982; COLOMBO *et al.*, 1988; TOMMASINI *et al.*, 2000) et la situation actuelle est assez mal connue. Pour pallier ce manque, six essences 'plombées' ont été mesurées en 1998 (Table I). On note une assez forte hétérogénéité des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.066 – 1.137. De telles valeurs traduisent cependant une utilisation importante de plomb peu radiogénique provenant du Canada et/ou d'Australie, comme cela est le cas la plupart des pays de l'UE depuis les années 80 (ELBAZ-POULICHET *et al.*, 1986, GROUSSET *et al.*, 1994, MONNA *et al.*, 1997, HANSMANN et KÖPPEL, 2000). Néanmoins, il a été reporté récemment un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ élevé, de 1.156, dans une essence échantillonnée à Milan. Cette signature est très comparable à celles d'aérosols collectés à Venise à la même période ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.148 – 1.151) (BOLLHÖFER & ROSMAN, 2001). Les sources d'approvisionnement semblent donc avoir évolué depuis peu. Ceci démontre l'intérêt de réactualiser fréquemment la base de données.

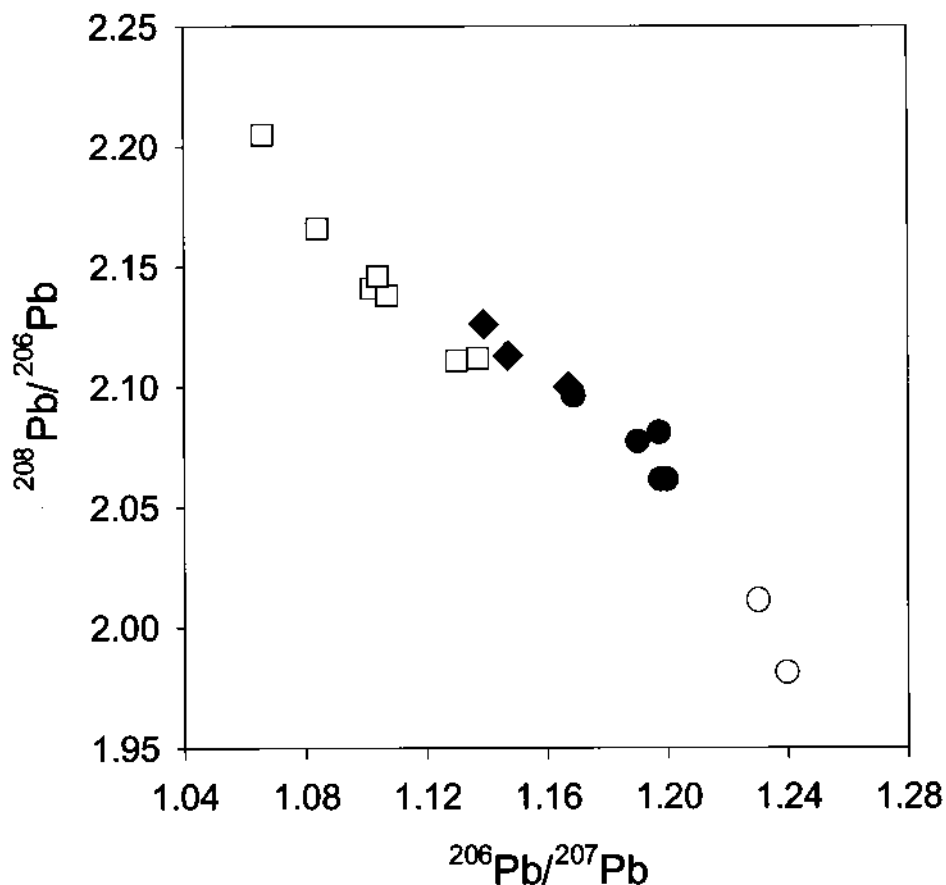


FIG. 1.

$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des différentes sources potentielles de plomb. (□) : essences plombées (◆) : cendre d'incinérateur urbain; (●) : roches sédimentaires; (○) : roches volcaniques de l'Etna et de Vulcano.

Il est généralement difficile d'estimer le groupe correspondant au plomb industriel compte tenu de la large variété d'origine des gisements impliqués. Toutefois l'analyse des résidus d'incinération fournit le plus souvent une bonne estimation grâce à leur caractère intégrateur (MUKAI *et al.*, 1993). L'analyse des cendres des incinérateurs de Messine et de Palerme donne des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ assez variables, compris entre 1.140 et 1.167 (Tab. I) qui correspondent bien toutefois aux valeurs mesurées en Europe de l'Ouest (HAMESTER *et al.* 1994; MONNA *et al.* 1997; CHIARADIA & CUPELIN, 2000, HANSMANN & KÖPPEL, 2000).

Reportées dans un diagramme $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, ces composants s'alignent le long d'une droite reliant la sources la moins radiogénique à la plus radio-

TABLEAU II.

Calcul des contributions respectives (en pourcent) du plomb provenant du substratum, des émissions volcaniques atmosphériques et des sources anthropiques dans les lichens de l'Etna et de Vulcano. L'erreur associée est calculée à 2s en prenant en compte les imprécisions analytiques: Pb_{lichen} , Sc_{lichen} et $(^{206}Pb/^{207}Pb)_{\text{lichen}}$; mais aussi l'indétermination liée à la composition isotopique moyenne de la source anthropique qui est de loin la plus pénalisante.

	Substratum %	Emissions volcaniques atmosphériques %	Sources anthropiques %
<i>Lichens de l'Etna</i>			
71 EP	4 ± 1	24 ± 11	72 ± 11
72 EP	6 ± 2	25 ± 10	69 ± 10
74 EP	7 ± 2	24 ± 10	69 ± 10
76 EP	3 ± 1	22 ± 11	74 ± 11
81 EP	1 ± 1	22 ± 12	77 ± 12
87 EP	2 ± 1	21 ± 12	78 ± 12
90 EP	2 ± 1	22 ± 11	75 ± 11
96 EP	20 ± 6	11 ± 10	70 ± 10
97 EP	3 ± 1	29 ± 10	68 ± 10
99 EP	4 ± 1	14 ± 14	83 ± 15
100 EP	3 ± 1	12 ± 12	85 ± 12
<i>Lichens de Vulcano</i>			
5 VUP	37 ± 11	9 ± 9	54 ± 9
10 VUP	5 ± 1	63 ± 6	32 ± 6
13 VUP	12 ± 4	78 ± 2	10 ± 2
16 VUP	5 ± 1	39 ± 11	56 ± 11
17 VUP	10 ± 3	46 ± 9	44 ± 9
22 VUP	6 ± 2	23 ± 14	71 ± 14
23 VUP	3 ± 1	69 ± 6	28 ± 6
25 VUP	5 ± 2	34 ± 12	61 ± 12
38 VUP	10 ± 3	37 ± 11	53 ± 11
40 VUP	17 ± 5	36 ± 9	46 ± 9
43 VUP	16 ± 5	22 ± 12	62 ± 12
46 VUP	15 ± 5	48 ± 7	37 ± 7
48 VUP	5 ± 1	42 ± 11	53 ± 11
50 VUP	22 ± 7	25 ± 11	53 ± 11

génique (Fig. 1). Ceci signifie qu'un échantillon – un lichen par exemple – situé quelque part entre le plomb ajouté dans les essences et le plomb naturel peut s'interpréter par une grande variété de mélanges où plomb issu des essences, plomb industriel et plomb naturel seraient impliqués. Il s'agit donc de trouver un moyen de lever l'ambiguïté qui découle de la colinéarité des sources. Pour cela, certains auteurs ont proposé d'utiliser en complément un élément purement terrigène comme le fer (GETTY, *et al.* 1999), l'aluminium (DOUCET & CARIGNAN, 2001) ou le scandium (SHOTYK, 1996b). Ce dernier n'étant pas émis dans l'atmosphère par l'homme, il se trouve associé (et donc

bien corrélé) au plomb crustal contenu dans les minéraux réfractaires. En conséquence, le rapport $(\text{Pb}/\text{Sc})_{\text{naturel}}$ est en général constant pour un substratum donné.

Les lichens comme bio-indicateurs de la qualité de l'air

Lors des éruptions volcaniques des particules contenant du plomb sont émises dans l'atmosphère. Comparée aux émissions planétaires cette contribution est faible : 3 300 t contre 348 000 t (Nriagu, 1989). Mais ces apports sont-ils négligeables à proximité des appareils volcaniques, ou bien peuvent-ils étendre les risques de pollution par addition aux apports anthropiques ? Pour répondre à cette question, 25 lichens ont été collectés sur les pentes de l'Etna et de Vulcano. Les facteurs d'enrichissement en plomb ont été calculés sur la base des teneurs mesurées dans les roches volcaniques sur lesquelles les lichens vivent suivant la formule:

$$EF_{\text{Pb}} = \frac{\left(\frac{\text{Pb}}{\text{Sc}} \right)_{\text{lichen}}}{\left(\frac{\text{Pb}}{\text{Sc}} \right)_{\text{Substr.}}} \quad (\text{Eq. 1})$$

où $(\text{Pb}/\text{Sc})_{\text{lich}}$ représente le rapport de concentrations mesuré dans le lichen, tandis que $(\text{Pb}/\text{Sc})_{\text{substr.}}$ correspond à celui du substratum. Sur la base de plusieurs déterminations, des valeurs du rapport Pb/Sc du substratum de 0.56 et 0.98 (G. DONGARRÀ, données non publiées) ont été utilisées pour les échantillons collectés respectivement sur l'Etna et à Vulcano. Ici la normalisation au scandium est préférée prenant en compte les terres rares; les processus d'altération du substratum pouvant éventuellement produire un enrichissement de ces dernières (GETTY *et al.* 1999). L'aluminium, mesuré dans le cadre de cette étude, pourrait être également utilisé comme élément invariant (DOUCET & CARIGNAN, 2001), du fait de sa faible solubilité et de son absence apparente de fonctions biologiques pour les lichens. Les facteurs d'enrichissement produits par une telle normalisation sont d'ailleurs identiques à ceux calculés à partir du scandium et ne seront donc pas discutés par la suite. Quoi qu'il en soit, les fractionnements biologiques entre plomb et ces différents éléments lithophiles sont en général considérés comme négligeables (GETTY *et al.* 1999). Une valeur EF_{Pb} de 1 indique une origine purement crustale, tandis que des valeurs supérieures à 1 traduisent un enrichissement anthropique, voire même naturel dans la mesure où pendant le dégazage des éléments volatiles, comme le plomb, sont préférentiellement émis par rapport aux éléments lithophiles, tels que le scandium ou l'aluminium. Cette méthode de normalisation permet donc d'éliminer les problèmes liés aux variations de la contribution du substratum. Dans les lichens, les EF_{Pb} sont la plupart du temps très supérieurs à 1 (la plus faible valeur étant 3 dans un échantillon de Vulcano) (Fig. 2a). Ceci indique sans ambiguïté l'influence de sources, autres que l'apport crustal. Un examen plus approfondi de la figure 2a fait apparaître une différence significative entre les médianes des facteurs d'enrichissement aux deux sites: 31 à l'Etna, 10 à Vulcano ($p < 0.01$; test de MANN-

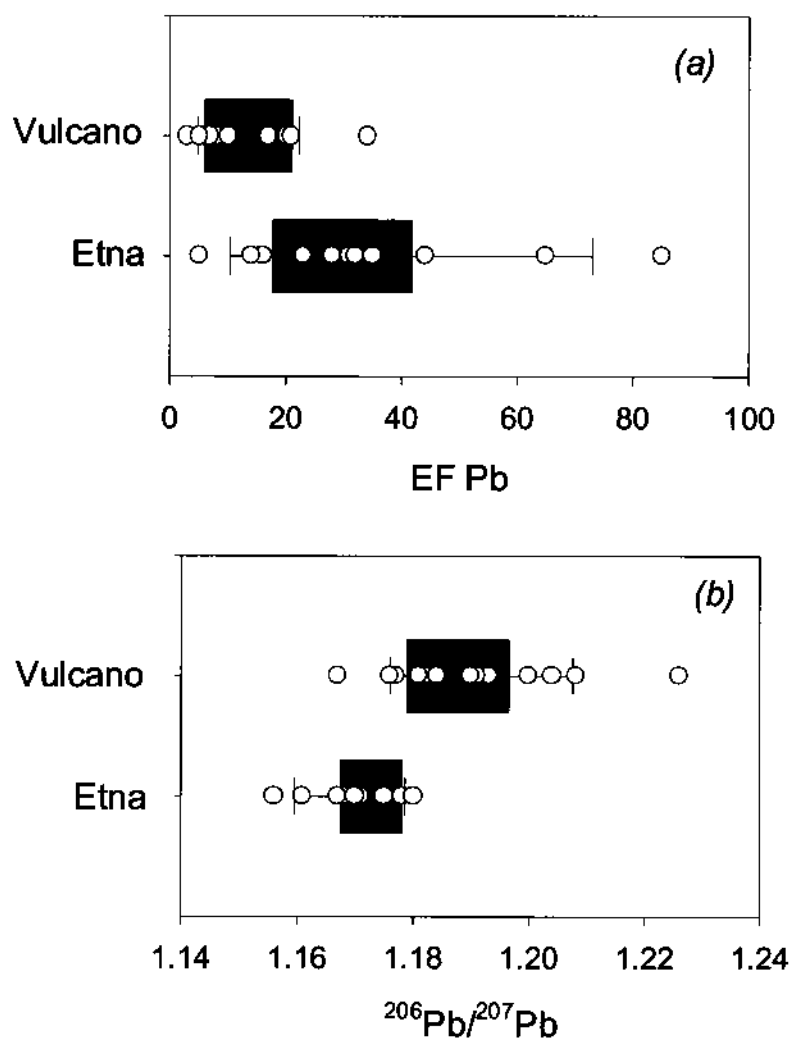


FIG. 2.

(a) Facteurs d'enrichissement calculés et (b) rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés dans les lichens collectés sur l'île Vulcano et sur l'Etna. La boîte grisée représente les 25^{ème} et 75^{ème} percentiles, le trait vertical représente la médiane. Les données brutes peuvent être trouvées dans MONNA *et al.* (1999).

WHITNEY). De même, les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés dans les lichens de l'Etna (médiane = 1.171) sont significativement plus faibles que ceux mesurés à Vulcano (médiane = 1.184) ($p < 0.01$; test de Mann-Whitney). Les activités anthropiques étant considérablement plus importantes aux abords de l'Etna, il n'est pas surprenant de constater une diminution des signatures $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ sur ce site. Toutefois, la question de l'impact éventuel des émissions volcaniques sur l'environnement n'est toujours pas réglée. On

peut imaginer que ces résultats traduisent un mélange complexe où émissions anthropiques: essences ($Pb_{ess.}$) + industrie ($Pb_{ind.}$) et sources naturelles: substratum sur lequel les lichens vivent ($Pb_{subst.}$) + émissions volcaniques ($Pb_{volc.}$) seraient impliquées:

$$Pb_{lichen} = Pb_{ess.} + Pb_{ind.} + Pb_{subst.} + Pb_{volc.} \quad (\text{Eq. 2})$$

Compte tenu de la durée de vie d'un lichen (10 - 20 ans) et des changements probables d'importations durant cette période, il semble illusoire de vouloir discriminer essences et plomb industriel. Par contre on peut regrouper ces deux sources sous l'appellation générique «Pb anthropique» dont la signature moyenne serait $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.135 \pm 0.020$. Il s'agit bien évidemment d'une estimation assez grossière qui vise à moyenner, à la fois les signatures des essences actuelles ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.066 - 1.137), celles vendues en Italie au milieu des années 80, qui devraient être beaucoup plus radiogéniques (COLOMBO *et al.* 1988), et les signatures du Pb industriel, qu'elles soient actuelles ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.140 et 1.167) ou passées. Signalons qu'un tel domaine correspond assez bien à celui des aérosols d'Europe de l'Ouest défini récemment par Bollhöfer et Rosman (2001): $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.100 - 1.155. L'équation 2 se simplifie donc en:

$$Pb_{lichen} = Pb_{anthr.} + Pb_{subst.} + Pb_{volc.} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{où } Pb_{anthr.} = Pb_{ess.} + Pb_{ind.}$$

La contribution des émissions volcaniques peut maintenant être estimée en combinant concentrations et compositions isotopiques des lichens, en procédant comme suit:

$$Pb_{lichen} \cdot \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{lichen} \approx Pb_{anthr.} \cdot \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{anthr.} + Pb_{volc.} \cdot \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{volc.} + Pb_{subst.} \cdot \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{subst.} \quad (\text{Eq. 4})$$

L'équation 4 correspond au modèle classique de mélange. En outre les compositions isotopiques du substratum et des émissions volcaniques sont identiques sur chaque site : $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{volc.} = (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{subst.}$ et $Pb_{subst.} + Pb_{volc.} = Pb_{lichen} - Pb_{anthr.}$ (cf. Eq. 3). En conséquence on peut écrire:

$$Pb_{lichen} \cdot \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{lichen} \approx Pb_{anthr.} \cdot \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{anthr.} + (Pb_{lichen} - Pb_{anthr.}) \cdot \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{volc.}$$

Reste à tirer la composante anthropique:

$$Pb_{anthr.} \approx Pb_{lichen} \cdot \left[\frac{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{lichen} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{volc.}}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{anthr.} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{volc.}} \right] \quad (\text{Eq. 5})$$

en prenant $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{volc}} = 1.26$ à l'Etna, 1.234 à Vulcano, et $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{anthr.}} = 1.135 \pm 0.020$. $\text{Pb}_{\text{lichen}}$ et $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{lichen}}$ sont, quant à eux, mesurés pour chaque échantillon.

La contribution en plomb venant du substratum peut aussi être estimée en considérant que le lichen va incorporer, à partir du substratum, plomb et scandium selon les mêmes processus et dans les mêmes proportions. On tire la part de plomb contenue dans le lichen qui provient du substratum:

$$Pb_{\text{substr.}} = (\text{Sc})_{\text{lichen}} \cdot \left(\frac{\text{Pb}}{\text{Sc}} \right)_{\text{substr.}} \quad (\text{Eq. 6})$$

avec $(\text{Pb}/\text{Sc})_{\text{substr.}} = 0.58$ à l'Etna et 0.98 à Vulcano ; $(\text{Sc})_{\text{lichen}}$ étant mesuré par INAA pour chaque échantillon. Il ne reste plus qu'à tirer la composante liée aux émissions volcaniques atmosphériques. Ceci s'effectue à partir de l'équation 3, modifiée comme suit:

$$Pb_{\text{volc.}} = Pb_{\text{lichen.}} - Pb_{\text{anthr.}} - Pb_{\text{substr.}}$$

Bien sûr, le calcul de ces trois contributions est assez imprécis du fait des diverses approximations qui concernent l'absence totale de fractionnement biologique ou, plus pénalisant encore, l'incertitude sur la composition isotopique moyenne du composant anthropique. Malgré ces imprécisions (cf. Tableau II), de nombreux enseignements peuvent être tirés de ces estimations. Celles ci sont également représentées sous la forme d'un diagramme ternaire (figure 3). Dans tous les cas la contribution en plomb incorporé à partir du substratum est faible (médiane de 3% à l'Etna et 10% à Vulcano) confirmant ainsi que les métaux incorporés aux lichens fournissent une information sur la qualité de l'air, et non pas sur les caractéristiques du substratum. La contribution en plomb anthropique varie entre 32 et 71% à Vulcano, tandis qu'elle est comprise entre 68 et 85% sur l'Etna. Mais le plus surprenant est de constater que l'activité volcanique contribue de façon importante tant à l'Etna: 11-29% (médiane = 22%) qu'à Vulcano: 7-78% (médiane = 38%). Ceci suggère que près des appareils volcaniques, le plomb émis pendant les phases éruptives, mais aussi par dégazage passif, peut éventuellement étendre les risques d'accumulation dans les sols, les plantes et de contamination des eaux souterraines.

Les particules en suspension et les aiguilles de pin

En ville, les réseaux de surveillance procèdent à des échantillonnages réguliers pour mesurer les quantités de métaux présents dans l'atmosphère. Cependant, ce type d'étude doit s'inscrire sur le long terme puisque les résultats montrent en général une grande variabilité tant en fonction de la densité du trafic que de la direction du vent, des conditions atmosphériques, etc. Ici il faut être prudent puisque le faible nombre d'échantillon (MONNA *et al.* 1999; AIUPPA *et al.* 2001) pris en compte ne permet pas d'obtenir plus qu'une vision ponctuelle de la situation. Ceci dit, les particules en suspension collectées aux abords de sites industriels (Gela, Milazzo et Porto Empedocle) présentent

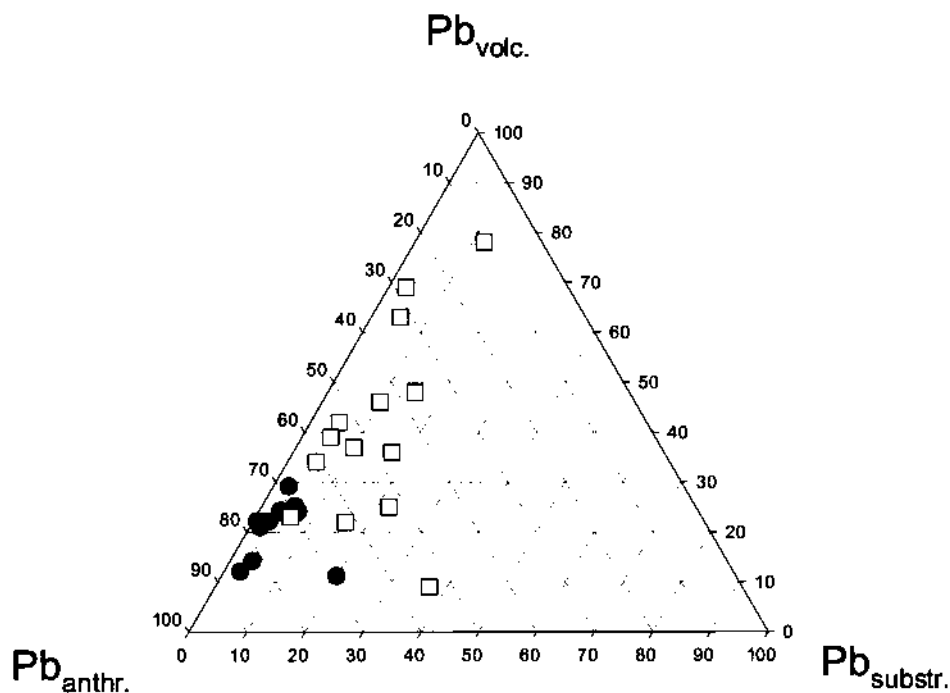


FIG. 3.

Contribution respective du plomb issu du substratum, du plomb anthropique et du plomb des émissions volcaniques dans les lichens collectés à l'Etna (●) et à Vulcano (□).

des signatures isotopiques ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.141 – 1.165) comparables à celles des cendres collectées dans les incinérateurs urbains de Messine et Palerme ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.139 – 1.167). Celles échantillonnées dans 5 centres urbains (Palerme, Syracuse, Catane, Messine et Caltanissetta) se divisent en deux groupes. D'une part Palerme, Caltanissetta et Messine avec des signatures peu radiogéniques ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.103 – 1.126) qui traduisent l'influence prépondérante des émissions automobiles, et d'autre part les villes du sud-ouest de la Sicile: Catane, Syracuse ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.161 – 1.171) qui indiquent une plus grande contribution de plomb industriel. Dans tous les cas, sur la base de la teneur en scandium, on peut dire que la contribution en plomb crustal est faible.

En ville, les concentrations en plomb sont plus importantes (82 - 770 ng m⁻³; médiane: 236 ng m⁻³) que sur les sites industriels (26 - 130 ng.m⁻³; médiane: 47 ng m⁻³) (MONNA *et al.* 1999; AIUPPA *et al.* 2001). Toutes ces valeurs sont cependant inférieures à la limite actuelle fixée par l'Union Européenne (2 mg.m⁻³) et montrent une amélioration notable par rapport aux données antérieures (SQUERI *et al.*, 1992; PERCOLLA & TORRISI, 1994).

L'utilisation du rapport Pb/Br va permettre une meilleure discrimination. En effet

le brome est ajouté aux carburants pour réduire la formation d'oxydes de plomb lors de la combustion. Le rapport Pb/Br des particules ainsi produites est bien connu $\sim 2.5 - 2.7$ (HARRISON & STURGES, 1983), tandis que celles émises par l'activité industrielle montrent des valeurs bien plus élevées. La figure 4 représente le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en fonction de ce rapport pour les particules en suspension collectées en zones urbaines et industrielles; les valeurs des différentes sources potentielles ainsi que celles des lichens ayant été également reportées pour faciliter la comparaison. Il apparaît clairement que le plomb contenu dans l'atmosphère urbaine en Sicile est gouverné par un mélange entre plomb des essences et plomb industriel, tandis que la position des lichens dans ce diagramme confirme l'influence des émissions volcaniques. Bien qu'à notre connaissance, aucune étude ne montre l'absence de fractionnement biologique entre le brome et le plomb dans les lichens, un tel diagramme témoigne des différences observées précédemment entre les sites de Vulcano et de l'Etna sur la seule base des rapports isotopiques.

Outre les mousses et les lichens, les aiguilles de pin possèdent des caractéristiques intéressantes, notamment celles d'accumuler certains éléments traces et d'être disponibles dans un très grand nombre d'environnements. Sur la base de 43 échantillons composites prélevés à Palerme, des cartes de distribution spatiales ont pu être établies pour les teneurs en plomb, antimoine, cuivre et zinc (ALAIMO *et al.*, 2000). Bien que seul le plomb soit reporté ici (Fig. 5), les quatre métaux montrent des enrichissements comparables: élevés par rapport au substratum et présentant un net gradient depuis le centre ville vers la périphérie. Sur le plan isotopique la situation est moins nette. Les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés dans huit échantillons montrent des variations de 1.132 à 1.154 (ALAIMO *et al.*, 2000). De telles valeurs sont sensiblement plus radiogéniques que celles des particules atmosphériques en suspensions collectées à Palerme ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.106 - 1.123). Un plomb provenant du substratum peut donc avoir été incorporé *via* les racines; la composante industrielle pouvant être raisonnablement écartée du fait de l'absence de réels sites industriels à Palerme. Ceci rend les aiguilles de pin probablement moins efficaces que les lichens qui, comme nous l'avons vu, n'incorporent virtuellement pas de plomb à partir du substratum sur lequel ils vivent.

Si la rapidité d'acquisition comme l'aspect économique sont privilégiés, l'utilisation de bio-indicateurs, tels que les lichens ou bien les aiguilles de pin, semble donc bien adaptée à l'obtention d'une vue spatiale de la pollution atmosphérique.

CONCLUSIONS

La géochimie du plomb combinée à l'étude des particules en suspension et des organismes bio-accumulateurs permet d'aborder des questions, comme celles concernant l'origine du plomb, jusque-là inaccessibles par la seule mesure des concentrations. Les signatures isotopiques permettent de définir trois (voire quatre) sources caractéristiques: (i) Le plomb ajouté aujourd'hui aux essences qui présente des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ compris entre 1.067 et 1.137 (moyenne: 1.085) est la moins radiogénique.

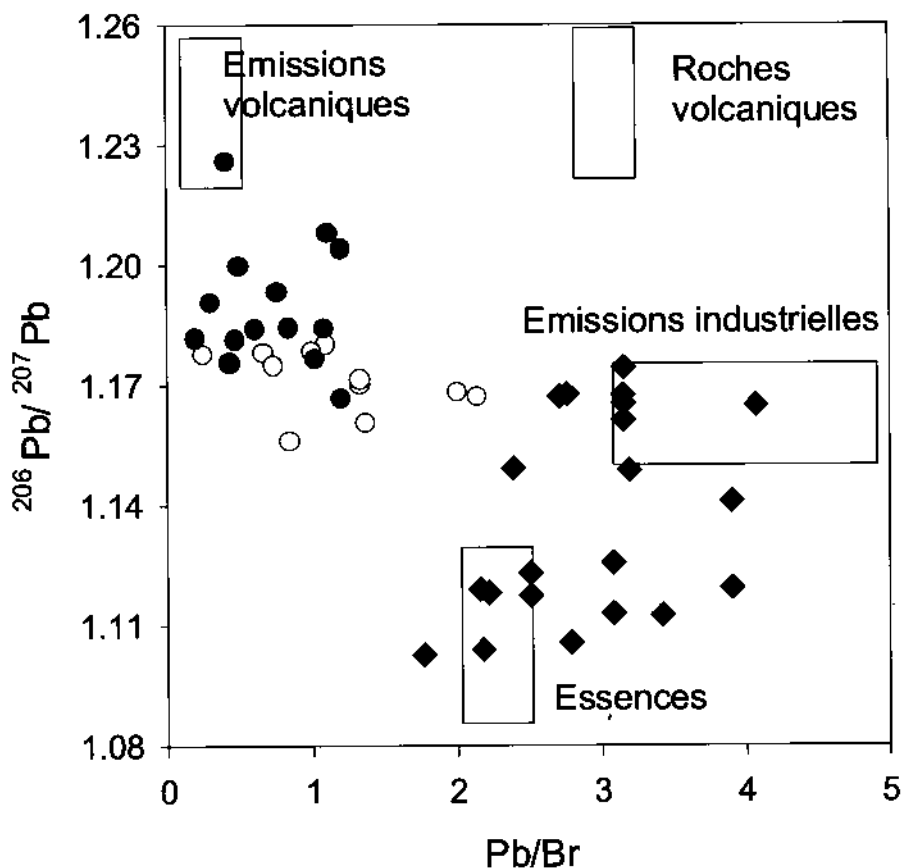


FIG. 4.

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en fonction des rapports Pb/Br dans les particules en suspension (◆), les lichens collectés sur l'Etna (○) et à Vulcano (●).

Ces valeurs témoignent d'importations lointaines notables, issues de gisements peu radiogéniques, notamment ceux d'Australie et du Canada; (ii) L'analyse des résidus d'incinérateurs urbains indiquent des signatures de l'ordre de 1.14 – 1.16 caractéristiques des pays industrialisés d'Europe de l'Ouest; (iii) Si l'on excepte l'échantillon Mt di Palermo probablement pollué ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.169), le plomb naturel issu des roches sédimentaires de Sicile semble assez homogène ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.19 – 1.20); finalement les roches volcaniques fournissent la source la plus radiogénique avec des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ qui dépassent 1.23.

Compte tenu de la colinéarité de ces sources sur un diagramme $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, la discrimination à partir des seules compositions isotopiques est souvent impossible. L'utilisation du rapport Pb/Sc va permettre de simplifier le problème en

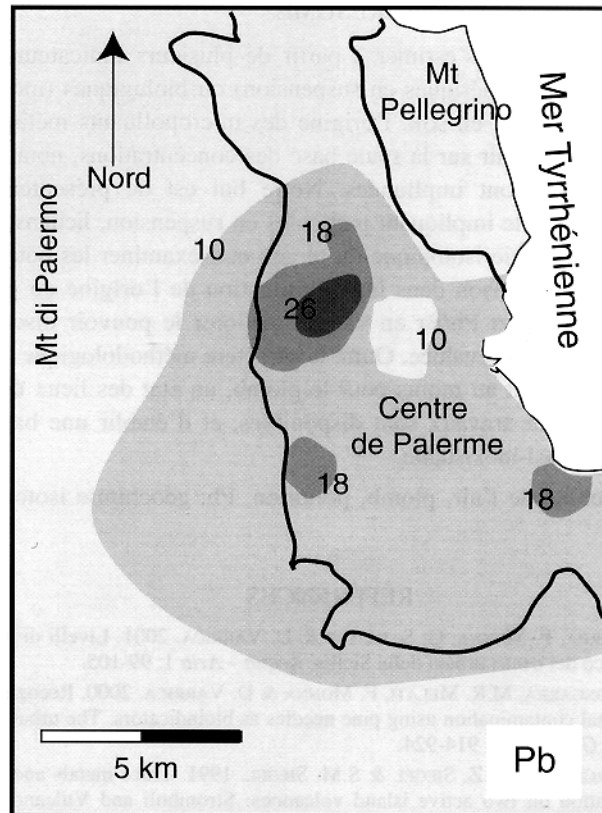


FIG. 5.

Distribution spatiale des teneurs en plomb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) dans les aiguilles de pin collectées à Palermo. Les courbes noires sur la carte délimitent l'agglomération urbaine.

éliminant la source crustale géogène, tandis que le rapport Pb/Br va étendre le pouvoir discriminant dans le cas d'un mélange binaire essences + industrie. Cependant, l'utilisation d'organismes bio-intégrateurs tels que les mousses, les lichens ou les aiguilles de pin soulève un nouveau problème: rien n'indique que les sources anthropiques sont restées isotopiquement constantes durant la vie des organismes. C'est d'ailleurs peu probable du fait des changements fréquents dans l'origine des importations qui sont contrôlés par les évolutions fréquentes du marché mondial. Deux solutions sont néanmoins envisageables: (i) soit nous disposons d'une base de données isotopique suffisante pour estimer la signature moyenne de ces sources durant la période d'intégration, (ii) soit le problème doit être simplifié en les regroupant et en estimant, avec certes une assez grande imprécision, la signature isotopique moyenne d'un grand groupe anthropique.

Les valeurs présentées ici pour les essences et les cendres d'incinération ont au moins le mérite de constituer un premier pas dans l'établissement d'une base de données en Sicile qui devrait s'avérer valable pour l'ensemble de l'Italie.

RÉSUMÉ

La qualité de l'air peut s'estimer à partir de plusieurs indicateurs qu'ils soient minéraux (particules atmosphériques en suspension) ou biologiques (mousses, lichens, aiguilles de pin). Quoi qu'il en soit, l'origine des micropolluants métalliques est une information difficile à obtenir sur la seule base des concentrations, notamment lorsque de nombreuses sources sont impliquées. Notre but est de présenter ici plusieurs exemples d'études en Sicile impliquant particules en suspension, lichens et aiguilles de pin combinés à la géochimie isotopique du plomb et d'examiner les potentialités et les faiblesses de cette combinaison dans la détermination de l'origine du plomb. L'utilisation des rapports Pb/Sc et Pb/Br en vue d'améliorer le pouvoir discriminant de la méthode isotopique est aussi évaluée. Outre le caractère méthodologique de ce travail, il s'agit aussi de dresser, tout au moins pour le plomb, un état des lieux de la qualité de l'air en Sicile, où peu de travaux sont disponibles, et d'établir une base de données isotopique jusque là quasi-inexistante.

Mots-clés: Qualité de l'air, plomb, pollution, Pb, géochimie isotopique, lichens, aiguilles de pin.

RÉFÉRENCES

- AIUPPA, A., G. DONGARRÀ, F. MONNA, G. SABATINO & D. VARRICA. 2001. Livelli di piombo nel particolato atmosferico dei centri urbani della Sicilia. *Acqua - Aria* 1: 99-105.
- ALAIMO, M. G., G. DONGARRÀ, M.R. MELATI, F. MONNA & D. VARRICA. 2000. Recognition of environmental trace metal contamination using pine needles as bioindicators. The urban area of Palermo (Italy). *Environ. Geol.* 39: 8, 914-924.
- BARGAGLI, R., C. BARGHIGIANI, B.Z. SIEGEL & S.M. SIEGEL. 1991. Trace metals anomalies in surface soils and vegetation on two active island volcanoes: Stromboli and Vulcano (Italy). *Sci Tot. Environ.* 102 : 209-222.
- BARGAGLI, R. 1993. Plant leaves and lichens as biomonitors of natural or anthropogenic emissions of mercury. pp. 461-484. *In: Plant as biomonitors. Indicators for heavy Metals in the Terrestrial Environment. Ed. Markert B. Weinheim.*
- BERG, T., O. ROYSET, E. STEINNES & M. VADSET. 1995. Atmospheric trace element deposition: principal component analysis of ICP-MS data from moss samples. *Environ. Poll.* 88 : 65-77.
- BOLLHOFER, A., & K. J. R. ROSMAN. 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 : 11, 1727-1740.
- CARIGNAN, J. & C. GARIÉPY. 1995. Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59: 21, 4427-4433.
- CARTER, S.R. & L. CIVETTA. 1977. Genetic implications of the isotope and trace element variations in the eastern sicilian volcanics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 36: 168-180.
- CHIARADIA, M. & F. CUPELIN. 2000. Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland): comparison of anthropogenic versus natural processes. *Atmosph. Environ.* 34: 959-971.
- COLOMBO, A., S. FACCHETTI, P. GAGLIONE., F. GEISS., W. LEYENDECKER, R. RODARI, P.R. TRINCHERINI, B. VERSINO & G. GARIBALDI. 1988. *The isotopic lead experiment. Impact of petrol lead on human blood and air.* Commission of the European Communities. Final report, EUR 12002.
- DMUCHOWSKI, W. & A. BYTNEROWICZ. 1995. Monitoring environmental pollution in Poland by chemical analysis of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles. *Environ. Poll.* 87: 87-104.

- DI PIETRO, A., O.C. GRILLO, P. MINOLFI, F. MUNAO, G. PIZZIMENTI, & M.E. SCOGLIO. 1994. Particolato sospeso e metalli pesanti nell'aria del centro urbano di Messina. *Acqua & Aria* 8: 727-734.
- DONGARRÀ, G., D. OTTONELLO, G. SABATINO & M. TRISCARI. 1995. Use of lichens in detecting environmental risk and in geochemical prospecting. *Environ. Geol.* 26 : 139-146.
- DONGARRÀ, G. & D. VARRICA. 1998. The presence of heavy metals in air particulate at Vulcano Island (Italy). *Sci. Tot. Environ.* 212: 1-9.
- DOUCET, F.J. & J. CARIGNAN. 2001. Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens : an investigation related to two altitudinal sections in Eastern France. *Atmosph. Environ.* 35: 3681-3690.
- ELBAZ-POULICHET, F., P. HOLLINGER, W.W. HUANG & J.M. MARTIN. 1984. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde estuary, France. *Nature* 308 : 409-414.
- ELBAZ-POULICHET, F., P. HOLLINGER, J.M. MARTIN & D. PETIT. 1986. Stable lead isotope ratios in major French rivers and estuaries. *Sci. Tot. Env.* 54 : 61-76.
- ESPINOSA, A.J., M.T. RODRIGUEZ, F.J. BARRAGAN DE LA ROSA & J.C. SANCHEZ. 2001. Size distribution of metals in urban aerosols in Sevilla (Spain). *Atm. Environ.* 35: 2595-2601.
- FACCHETTI, S., F. GEISS, P. GAGLIONE, A. COLOMBO, G. GARIBALDI, G. SPALLANZANI & G. GILLI. 1982. *Isotopic Lead Experiment*. CEE Status Rep. I, EUR 8352 EN, pp. 114.
- FAURE, G. 1986. *Principles of isotope geology*, 2nd edition, John Wiley and sons ed.
- FERRARA, G., A. GARAVELLI, L. PINARELLA & F. VURRO. 1995. Lead isotope composition of the sublimates from the fumaroles of Vulcano (Aeolian Island, Italy): inferences on the deep fluid circulation. *Bull. Volcanol.* 56: 621-625.
- GARTY, J. 1985. The Amount of Heavy Metals in Some Lichens of the Negev Desert. *Environ. Poll. Serie B.* 10 : 287-300.
- GETTY, S.R., D.S. GUTZLER, Y. ASMERON, C.K. SHEARER & S.J. FREE. 1999. Chemical signals of epiphytic lichens in southwestern North America; natural versus man-made sources for airborne particulates. *Atmosph. Environ.* 33: 5095-5104.
- GROUSSET, F.E., C.R. QUÉTEL, B. THOMAS, P. BUAT-MÉNARD, O.F.X. DONARD & A. BUCHER. 1994. Transient Pb isotopic signature in the western european atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 28: 1605-1608.
- HAMESTER, M., M. STECHMANN, M. STEIGER & W. DANNECKER. 1994. The origin of lead in urban aerosols - a lead isotopic ratio study. *Sci. Total Environ.* 146/147 : 321-323.
- HANSMANN, W. & V. KÖPPEL. 2000. Lead-isotopes as traces of pollutants in soils. *Chem. Geol.* 171: 123-144.
- HARRISON, R.M. & W.T. STURGES. 1983. The measurement and interpretation of Br/Pb ratios in airborne particles. *Atmos. Environ.* 17: 311-328.
- KUNERT, M., K. FRIESE, V. WECKERT & B. MARKERT. 1999. Lead isotope systematics in Polytrichum formosum: an example from a biomonitoring field study with mosses. *Environ. Sci Technol.* 33: 3502-3505.
- KURCZYNSKA, E. U., W. DMUCHOWSKI, W. WLOCH & A. BYTNEROWICZ. 1997. The influence of air pollutants on needles and stems of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) trees. *Environ. Poll.* 98: 325-334.
- MONNA, F., J. LANCELLOT, I.W. CROUDACE, A.B. CUNDY & J.T. LEWIS. 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ. Sci. Technol.* 31: 2277-2286.
- MONNA, F., J.-L. LOIZEAU, B.A. THOMAS, C. GUEGUEN & P.-Y. FAVARGER. 1998. Pb and Sr isotope measurements by inductively coupled plasma-mass spectrometer: efficient time management for precise improvement. *Spectrochim. Acta, part B.* 59/09: 1317-1333.
- MONNA, F., A. AIUPPA, D. VARRICA & G. DONGARRÀ. 1999. Pb isotope composition in lichens and aerosols from eastern Sicily: insights into the regional impact of volcanoes on the environment. *Environ. Sci. Technol.* 33: 2517-2523.

- MONNA, F., N. CLAUSER, T. TOULKERIDIS & J.R. LANCELOT. 2000a. Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution. *Appl. Geochem.* 15 : 9, 1291-1305.
- MONNA, F., J.-L. LOIZEAU, B. THOMAS, C. GUÉGUEN, P.-Y. FAVARGER, R. LOSNO & J. DOMINIK. 2000b. Noise identification and sampling frequency determination for precise isotopic measurements by quadrupole-based Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analisis* 28: 750-757.
- MUKAI, H., N. FURUTA, T. FUJII, Y. AMBE, K. SAKAMOTO & Y. HASHIMOTO. 1993. Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 27: 7, 1347-1356.
- NRIAGU, J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338: 47-49.
- NIMIS, P.L., M. CASTELLO, & M. PEROTTI. 1990. Lichens as bioindicators of heavy metal pollution: a case study at La Spezia (N. Italy). *Lichenologist* 22: 265 - 284.
- PERCOLLA, R., L. TORRISI & D. PELLEGRINO. 1994. Microanalisi PIXE del piombo disperso nell'aerosol urbano. *Acqua & Aria* 10: 943-948.
- RAMBAEK, J.P. & E. STEINNES. 1980. *Atmospheric deposition of heavy metals studied by analysis of moss samples using neutron activation analysis and atomic absorption spectrometry.* In: Nuclear Methods in Environmental and Energy Research. Conf-800433, Columbia, MO., 175-80.
- SQUERI, L., O. C. GRILLO, A. DI PIETRO, F. MUNAO, P. LAGANÀ & M.E. SCOGGIO. 1992. Livelli di piombo presenti nell'aria del centro urbano di Messina. *Inquinamento* 34: 118-123.
- SHOTYK, W., A.K. CHEBURKIN & P.G. APPLEBY P.G. 1996a. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, jura mountains, Switzerland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 145: 1-7.
- SHOTYK, W. 1996b. Peat bog archives of atmospheric metal deposition: geochemical evaluation of peat profiles, natural variations in metal concentrations, and metal enrichment factors. *Environ. Rev.* 4: 149-186.
- STRELOW, F. W. E. 1978. Distribution coefficients and anion exchange behavior of some elements in hydrobromic-nitric acid mixtures. *Anal. Chem.* 50 : 9, 1359-1361.
- STURGES, W.T. & R.M. & HARRISON. 1986. Bromine: Lead ratios in airborne particles from urban and rural sites. *Atmos. Environ.* 20: 577-588.
- THOMAS, V. M., J.A. BEDFORD & R.J. CICERONE. 1997. Bromine emissions from leaded gasoline. *Geophys. Res. Lett.* 24: 11, 1371-1374.
- TOMMASINI, S. G. DAVIES & T. ELLIOT. 2000. Lead isotope composition of tree rings as bio-geochemical tracers of heavy metal pollution: a reconnaissance study from Firenze, Italy. *Appl. Geochem.* 15: 891-900.
- VARRICA, D., A. AJUPPA & G. DONGARRÀ. 2000. Volcanic and anthropogenic contribution to heavy metal content in lichens from Mt. Etna and Vulcano island (Sicily). *Environ. Poll.* 108 : 153-162.