



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Spécialité :**

Biogéochimie de l'environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

**Yannick AGNAN**

le vendredi 29 novembre 2013

**Titre :**

Bioaccumulation et bioindication par les lichens de la pollution  
atmosphérique actuelle et passée en métaux et en azote en France :  
sources, mécanismes et facteurs d'influence

---

**École doctorale :**

ED SDU2E : Hydrologie, Hydrochimie, Sol, Environnement

**Unité de recherche :**

Laboratoire Écologie Fonctionnelle et Environnement (EcoLab) - UMR 5245

**Directeurs de Thèse :**

Anne Probst, Directeur de Recherche CNRS (EcoLab), directrice  
Nathalie Séjalon-Delmas, Maître de Conférences UPS (EcoLab), co-directrice

**Jury :**

Sophie Ayrault, Ingénieur-Chercheur CEA (LSCE), rapporteur  
Fabrice Monna, Professeur des Universités UB (ARTEHIS), rapporteur  
Nadine Bernard, Professeur des Universités UL (Chrono-Environnement), examinateur  
Patrice Coddeville, Professeur des Universités ENSMD, examinateur  
Sandrine Gombert, Maître de Conférences IPB (ADESS), examinateur  
Jean-Luc Probst, Directeur de Recherche CNRS (EcoLab), examinateur

Laurence Galsomiès, Ingénieur ADEME, membre invité  
Manuel Nicolas, Ingénieur ONF, membre invité

*« Dans les sciences, le chemin est plus important que le but »  
Erwin Chargaff*



Antoni Pitxot – *Herbes i violoncelista* (2008)

## Remerciements

Voilà ! Quatre ans déjà ! Une discussion avec **Nathalie** Séjalon-Delmas dans une salle de TP de l'université Paul Sabatier a été le point de départ de cette grande aventure. Un entretien avec **Anne** Probst dans la cafétéria de l'ENSAT, et c'est parti pour six mois de stage. Quelques analyses de lichens tarnais et des mois de réflexion plus tard, une partition à six mains a été écrite dans le but de valoriser les herbiers universitaires – partie intégrante d'un nouvel axe transversal au sein du laboratoire EcoLab – et proposée à l'ADEME. **Laurence** Galsomiès a porté ce projet et l'a soutenu auprès du département Surveillance de la Qualité de l'Air, qui a accepté de le financer en totalité. Merci pour la confiance qu'elle nous a accordée, indispensable pour que ce projet voit le jour. Et nous voici donc partis pour une thèse trois années durant. Dans une telle aventure, un encadrement chaleureux de longue haleine de ses deux directrices de thèse avec leurs conseils pour évoluer dans le monde de la recherche s'avère nécessaire. Un grand merci à elles.

Une thèse c'est aussi un suivi scientifique par d'autres professionnels prêts à donner de leur temps pour améliorer le travail de jeunes chercheurs en devenir. En premier lieu, **Gaël** Le Roux, pour son soutien et ses conseils instructifs lors de mes nombreux passages dans son bureau. Ensuite, les autres membres du comité de pilotage, **Sandrine** Gombert, **Anna** Avila, **Laurence** Galsomiès, **Manuel** Nicolas pour leur accompagnement et leurs avis formateurs. Et enfin, **Sophie** Ayrault et **Fabrice** Monna d'avoir accepté de rapporter cette thèse, et **Nadine** Bernard, **Sandrine** Gombert, **Patrice** Coddeville et **Jean-Luc** Probst pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Pour publier, il faut trouver. Pour trouver, il faut chercher. Pour chercher il faut des données, et celles-ci nécessitent un long traitement des échantillons et l'aide technique et précieuse de nombreuses personnes, à commencer par le duo de choc **Marie-José** Tavella et **Virginie** Suc, deux petites abeilles indispensables pour le bon fonctionnement expérimental. Les analyses aussi diverses que variées des échantillons nécessitent beaucoup de ressources humaines : **Carole** Boucayrand, **Manuel** Henry et **Jonathan** Prunier (salle blanche du GET), **Aurélié** Lanzanova, **Frédéric** Candaudap, **Rémi** Freyrier et **David** Baqué (spectrométrie), **Issam** Moussa et **Pieter** Van Beek (isotopie), **Yves** Martinez, **Isabelle** Fourquaux, **Bruno** Payré, **Dominique** Goudounèche et **Laurent** Weingarten (microscopie), **Jérôme** Silvestre (taux de cendre) et les conseils chimiques de **Georges** Merlina. La compréhension mécanistique passe aussi par de l'expérimentation à travers des enceintes montbéliardes et leurs propriétaires, **Nadine** Bernard, **Marie-Laure** Toussaint et **Julien** Maire.

De nombreuses données parallèles ont été nécessaires pour compléter le jeu de données déjà conséquent : **Paul** Seimandi, **Dominique** Mazau pour les herbiers universitaires du jardin botanique de Toulouse, **Didier** Galop et **Élodie** Faure pour la tourbière tarnaise du laboratoire GEODE, et **Manuel** Nicolas pour la base de données de l'ONF. Une collaboration bryophytique avec **Laure** Gandois a permis de nous plonger dans un échange scientifique fort instructif. Merci à **Olivier** Daillant pour son aide bibliographique. Enfin, les déterminations lichéniques n'auraient pu être validées sans l'aide lichénique et dynamique de **Clother** Coste.

La recherche ne serait pas grand-chose sans transmission du savoir technique et scientifique, avec les stagiaires qui ont pu m'apporter autant que je leur ai apporté (**Adrien** Claustres et **Tariq** Demmou), à travers les TP de pédologie effectués aux côtés de **Martixu** Guiresse, **Camille** Dumat et **Anne** Bernadac, mais aussi au sein de l'association « *Les étoiles brillent pour tous* » avec **Thierry** Contini, **Pieter** Van Beek, **Raphaël** Jeanson, la troupe des terres inconnues (**Claire**, **Dana**, **Marie** et **Audrey**) et le public attentif depuis les écoliers de la deuxième chance jusqu'aux détenus du centre de Muret.

Enfin, trois années dans un laboratoire c'est aussi des relations humaines, des collègues à côtoyer et à supporter. Petites pensées donc pour les copains, de bureaux et d'ailleurs. Les échanges avec **Marion** pendant ces nombreuses années. La gentillesse et la complicité de mon copain **Simon**, l'antagonisme et les cookies de **Noémie**, la tchatche d'**Élise** et les coups de fil musicaux impromptus d'**Arnaud** et d'**Émilie**. Les blagues de **Christophe** et la coolitude de **Roman**. Les élixirs de **Laurie**, la bonne humeur d'**Éva**, l'accent de **Cyril**, l'enthousiasme d'**Annabelle** et celui de **Sylvaine** aussi. Les pauses clopes avec **Arnaud**, les conneries d'**Adeline**, le bling-bling de **Désirée**, l'aide précieuse d'**Annick**, les sourirs de **Christiane**, la chorale de **Sabine**, l'humour de **Pascal**, les coups de gueule d'**Éric** et la boîte à **Snickers**. Les nombreux stagiaires passés par là (**Emmanuelle**, **Elsa**, **Théo**, **Wesley** et tant d'autres). Les restos avec **Marie** depuis notre rencontre sur les bancs de l'IUFM. Et tous les autres que j'ai oublié ici...

Merci aux relecteurs du manuscrit pour leurs remarques enrichissantes.

De la PCR à l'ICP de longues années se sont écoulées, je ne saurais terminer ces remerciements sans celle qui m'a initié au monde de la recherche en laboratoire, **Laure Civeyrel**.

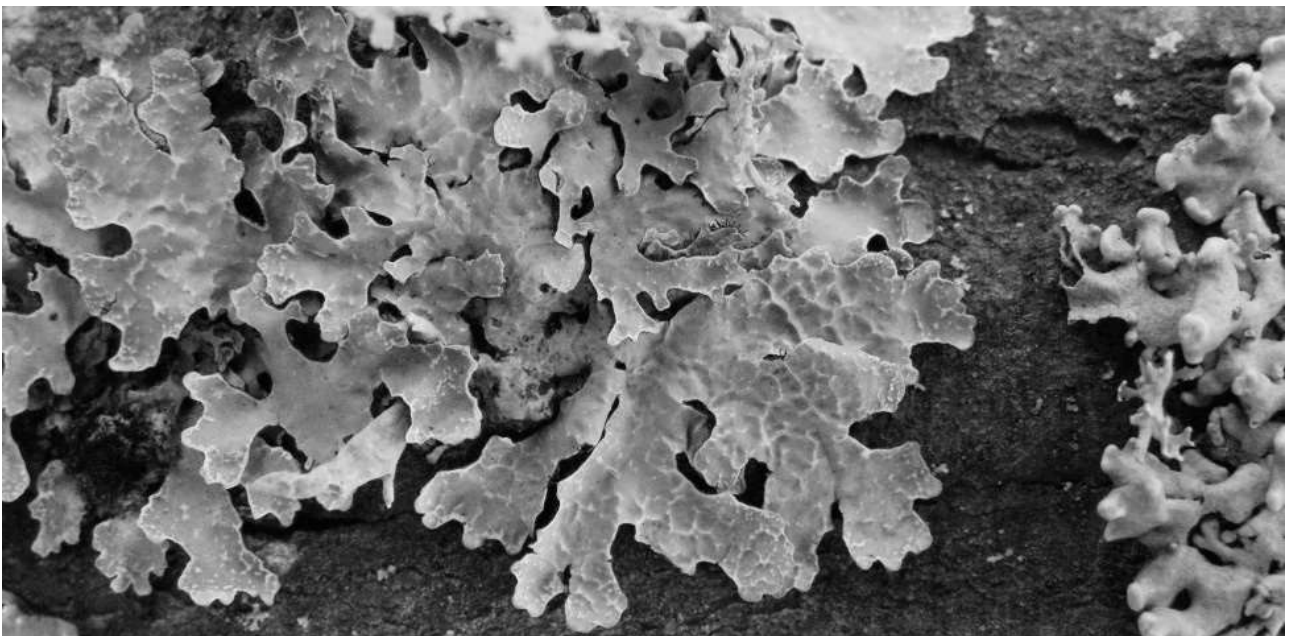
## Sommaire

REMERCIEMENTS .....	3
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>7</b>
<b>PARTIE I. CONTEXTE GÉNÉRAL .....</b>	<b>13</b>
I. LA POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE .....	15
I. 1. Préoccupation en matière de pollution atmosphérique .....	15
I. 2. Transferts et stocks de contaminants dans l’atmosphère .....	20
I. 3. Contamination en éléments traces .....	24
I. 4. Contamination azotée .....	29
I. 5. Les outils géochimiques dans le traçage environnemental .....	33
II. LA BIOSURVEILLANCE .....	37
II. 1. Généralités sur la biosurveillance .....	37
II. 2. Bioaccumulation.....	42
II. 3. Bioindication .....	46
<b>PARTIE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES .....</b>	<b>49</b>
I. SITES D’ÉTUDE .....	51
I. 1. Pyrénées.....	52
I. 2. Massif central.....	54
I. 3. Alpes.....	56
I. 4. Vosges .....	57
I. 5. Ardennes .....	58
I. 6. Massif armoricain.....	59
II. BIOACCUMULATION PAR LES LICHENS ET LES MOUSSES .....	61
II. 1. Procédure de prélèvement .....	61
II. 2. Préparation des échantillons.....	68
II. 3. Analyses chimiques .....	69
II. 4. Analyses des données .....	74
III. EXPÉRIMENTATIONS DE BIOACCUMULATION PAR LES LICHENS .....	77
III. 1. Expérimentations d’exposition .....	77
III. 2. Observations microscopiques .....	80
III. 3. Expérimentations de désorption.....	81
III. 4. Analyses statistiques .....	83
IV. BIOINDICATION PAR LES LICHENS .....	85
IV. 1. Relevé lichénique .....	85
IV. 2. Détermination.....	87
IV. 3. Analyses statistiques.....	87
<b>PARTIE III. RÉSULTATS.....</b>	<b>89</b>
I. BIOACCUMULATION PAR LES LICHENS ET LES MOUSSES .....	91
I. 1. Éléments traces .....	91
I. 2. Terres rares .....	110

I. 3. Éléments majeurs.....	116
II. EXPÉRIMENTATIONS DE BIOACCUMULATION PAR LES LICHENS .....	123
II. 1. Expérimentation d'exposition .....	123
II. 2. Observations microscopiques .....	127
II. 3. Expérimentation de désorption .....	129
III. BIOINDICATION PAR LES LICHENS.....	137
III. 1. Caractérisation biologique des sites d'étude .....	137
III. 2. Indices de bioindication de la qualité de l'air.....	143
III. 3. Prise en compte des données de bioaccumulation .....	146
<b>PARTIE IV. DISCUSSION .....</b>	<b>149</b>
I. FACTEURS D'INFLUENCE .....	151
I. 1. Effet de l'organisme considéré.....	151
I. 2. Effet du support .....	155
I. 3. Effet des dépôts .....	156
II. DISTRIBUTION ET SOURCES DE CONTAMINATION ATMOSPHERIQUE .....	163
II. 1. Distribution régionale et fond géochimique en éléments traces.....	164
II. 2. Sources des contaminations locales en éléments traces .....	172
II. 3. Contamination azotée.....	176
III. ÉVOLUTION DE LA CONTAMINATION ATMOSPHERIQUE .....	181
III. 1. Conditions d'utilisation des herbiers.....	181
III. 2. Comparaison avec les tourbières .....	184
III. 3. Histoire récente de la contamination .....	186
IV. PRISE EN COMPTE DES ÉLÉMENTS TRACES DANS LA BIOINDICATION .....	191
IV. 1. Qualité de l'air par la lichénosociologie .....	191
IV. 2. Qualité de l'air par la diversité lichénique .....	191
IV. 3. Indices de bioindication et pollution métallique .....	192
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>197</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>203</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>227</b>
GLOSSAIRE.....	283
TABLE DES MATIÈRES .....	287
LISTE DES FIGURES .....	291
LISTE DES TABLEAUX .....	299
LISTE DES ANNEXES.....	303
LISTE DES SIGLES .....	305

# Introduction

---



*Parmelia sulcata* Taylor





## Sur un air pollué

Depuis le début du siècle dernier, les émissions anthropiques vers le compartiment atmosphérique se sont intensifiées et diversifiées. De nombreux éléments chimiques sont suspectés d'impacter durablement notre environnement en dérégulant les grands cycles biogéochimiques (Pédro, 2007). La complexité de la pollution atmosphérique réside dans les sources variées – naturelles et anthropiques – plus ou moins établies, qu'elles soient ponctuelles ou diffuses. L'atmosphère constitue une machine chimique avec une grande réactivité entre les différents constituants. De plus, la dispersion atmosphérique permet de transporter les contaminants des sites locaux jusqu'aux régions les plus reculées *via* le transport longue distance (Garty, 2001). Il est donc nécessaire de suivre des politiques strictes de réduction des émissions anthropiques afin de limiter les impacts sur l'environnement. Cependant, il convient de dissocier ces émissions (évaluées par des registres comme au niveau français par le CITEPA) des dépôts responsables de ces impacts, généralement moins bien estimés et qui répondent aux émissions avec un certain retard (Delmas *et al.*, 2005).

Bien que de nombreux efforts dans la réduction des émissions aient déjà été réalisés pour certains polluants (SO<sub>2</sub>, par exemple), d'autres restent à poursuivre. C'est notamment le cas pour l'azote et les métaux (Pb, Hg, Cd...) dont certains objectifs des protocoles de Göteborg et d'Aarhus ne sont pas encore atteints. Les composés azotés sont connus pour leurs multiples effets sur les écosystèmes, tels que l'acidification et l'eutrophisation (Bobbink *et al.*, 1998 ; Galloway, 2003). Leurs sources variées, les nombreuses formes chimiques, ainsi que leur potentiel de transformation au sein des écosystèmes, rendent complexe le cycle biogéochimique de l'azote et la réduction de ses effets néfastes. En effet, les milieux agricoles (majoritairement NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O) et urbains (NO<sub>x</sub>) sont responsables à parts quasi égales des apports en azote vers l'atmosphère (Delmas *et al.*, 2005). Concernant les métaux, leur faible teneur dans l'environnement favorise aisément leur enrichissement par les nombreux apports anthropiques (Rauch et Pacyna, 2009). Ces derniers sont susceptibles d'entrer dans les réseaux trophiques par l'intermédiaires des dépôts atmosphériques (Ulrich et Pankrath, 1983) et causent, ainsi, de nombreux effets délétères sur les écosystèmes.

Il est donc indispensable d'évaluer les retombées azotées et métalliques, encore peu connues, en particulier dans les sites éloignés de sources majeures de contamination, comme les massifs forestiers français peu documentés. Des réseaux de suivi des mesures de différents éléments (*e. g.* RENECOFOR ou MERA) et de modélisation (EMEP) ont progressivement été mis en place pour évaluer ces dépôts et suivre leur évolution au cours du temps (Ulrich *et al.*, 1998). Mais ces données restent encore aujourd'hui trop rares et ne permettent pas de remonter plus de 25 ans auparavant.

## À l'écoute du vivant

Les organismes vivants sont connus pour témoigner des conditions environnementales selon leur sensibilité. Il s'agit de biosurveillance, ou surveillance biologique, en utilisant les espèces animales ou végétales les plus sensibles face aux polluants recherchés dans leur milieu environnant. Les lichens et les mousses sont de bons exemples pour évaluer la pollution atmosphérique (Garrec et van Haluwyn, 2002). Plusieurs approches sont proposées selon l'échelle d'observation considérée (Markert *et al.*, 2003). Ainsi, on distingue l'échelle écologique par la réponse biologique des individus (bioindication) ou des communautés (biointégration), de l'échelle géochimique par l'accumulation de contaminant (bioaccumulation).

L'approche écologique cherche à évaluer la qualité de l'air à partir de la présence/absence d'espèces clefs dans un relevé spécifique (espèces de lichens, par exemple). Les premières échelles mises en place pour évaluer la pollution soufrée (Hawksworth et Rose, 1970) ne sont plus adaptées en l'état depuis les changements de contaminants atmosphériques de ces dernières décennies. La sensibilité des espèces doit être régulièrement réactualisée, comme déjà réalisé par van Haluwyn et Lerond (1993) vers une contamination azotée dominante. L'analyse des contaminants présents dans les dépôts atmosphériques est facilitée par l'approche par bioaccumulation (Nieboer *et al.*, 1978). Le réseau français de Biosurveillance des Retombées Atmosphériques des Métaux par les Mousses (BRAMM), ainsi que son extension européenne *International Cooperative Programme – Vegetation (ICP Vegetation)*, évalue ces dépôts à travers plusieurs espèces de mousses sur l'ensemble du territoire français (Rausch de Traubenberg *et al.*, 2013). Cependant, les mécanismes relatifs à l'intégration des polluants par les lichens et les mousses et à leur possible libération ne sont pas encore tous compris.

### **Concordance des temps**

La contamination atmosphérique de fond fait preuve de variabilité, tant à l'échelle spatiale qu'à l'échelle temporelle. Étudier la pollution historique permet de mieux comprendre la contamination actuelle et de mieux prévoir les évolutions futures. En revanche, cette rétrospection s'avère complexe, en particulier avant les périodes de mise en place des réseaux de surveillance des dépôts atmosphériques. Les archives environnementales apparaissent les seuls recueils de données historiques pouvant pallier ce manque de données (Cubizolle, 2009). C'est le cas des couches sédimentaires, des accumulations de glace ou encore des tourbières. Ces dernières, milieux humides et fragiles, permettent de retracer de façon chronologique les environnements passés (van Geel, 1978), incluant les dépôts atmosphériques en analysant chaque couche de la carotte de tourbe (Shotyk *et al.*, 1998).

Les collections d'échantillons récoltés par des naturalistes et leur conservation depuis plusieurs décennies peuvent également constituer des archives environnementales. En effet, les herbiers de lichens et de mousses ont déjà été exploités afin d'évaluer les dépôts atmosphériques durant le XIX<sup>e</sup> et le XX<sup>e</sup> siècle *via* la bioaccumulation (Herpin *et al.*, 1997 ; Zschau *et al.*, 2003 ; Shotbolt *et al.*, 2007). Une telle utilisation nécessite de s'interroger sur l'état de la conservation de ces échantillons (traitement de conservation, empoussièrement, dégradation...).

### **Objectifs de la thèse et approche globale**

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet de recherche BIOMALIN (BIOaccumulation des Métaux et de l'Azote par les LicheN : évolution historique et comparaison avec les mousses et les écorces) financé par l'ADEME. Ce projet, inclus dans la thématique de recherche sur le suivi de la pollution longue distance comme l'est le réseau *ICP Vegetation*, vise à évaluer les dépôts atmosphériques actuels et historiques en métaux et en azote à l'échelle de la France loin des sources dominantes de contamination. La confrontation des différents résultats a pour but de valider les conclusions apportées par ces approches utilisant différents modèles d'études (mousses et lichens) et différents protocoles de prélèvements (sur écorce, au sol, sous couvert végétal...). Ainsi, 31 éléments traces (As, Al, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn et 14 terres rares) et l'azote ont été analysés à travers la biosurveillance par les lichens et les mousses au sein de six grands massifs forestiers français (Pyrénées, Massif central, Alpes, Vosges, Ardennes et Massif armoricain) pour répondre aux trois questions scientifiques suivantes :

- **Quel est le niveau de contamination métallique et azotée atmosphérique dans les différentes régions de France ?**
- **Quelle est l'origine de la contamination enregistrée dans ces régions ?**
- **Comment a évolué la contamination au cours des siècles passés ?**

Pour cela, les lichens ont été choisis comme organismes modèles dans le suivi de la contamination atmosphérique à travers deux approches de biosurveillance : la bioaccumulation et la bioindication. Trois espèces de mousses ont également été utilisées pour compléter le jeu de données. En parallèle, des échantillons d'herbiers de lichens et de mousses de l'Université Paul Sabatier datés de 1870 à 1998 ont été analysés et comparés aux échantillons actuels pour retracer l'historique de la contamination atmosphérique. Des expérimentations complémentaires ont été réalisées pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans la bioaccumulation des métaux par les lichens.

Le manuscrit se divise en quatre parties. La première fait un état des lieux des connaissances en matière de contamination atmosphérique et de l'utilisation des organismes vivants pour évaluer cette contamination. La deuxième partie a pour objectif de décrire la méthodologie suivie pour l'obtention des résultats décrits dans une troisième section. Enfin, la dernière partie, consacrée à la discussion de ce travail de thèse, est divisée en quatre volets distincts :

- **les facteurs influençant la bioaccumulation** : les effets des facteurs environnementaux (espèce considérée, écorce support et dépôts atmosphériques) sont simultanément testés, et les expérimentations relatives aux mécanismes d'accumulation (adsorption, désorption) discutées,
- **la répartition spatiale de la contamination atmosphérique** : une comparaison est réalisée entre les différentes régions de France, en s'appuyant sur divers outils géochimiques qui permettent le traçage des contaminants atmosphériques (isotopie du plomb et de l'azote, terres rares) ; le fond géochimique est calculé pour chaque élément afin d'établir une cartographie précise au niveau national,
- **l'évolution de la contamination atmosphérique** : la comparaison des échantillons d'herbiers du XIX<sup>e</sup> et XX<sup>e</sup> siècles avec leurs homologues actuels permet de retracer l'évolution de la contamination après validation du modèle « herbier » par la comparaison avec les tourbières,
- **la prise en compte de la contamination métallique dans les échelles de bioindication** : un couplage des deux approches de biosurveillance (bioaccumulation et bioindication) nous permet d'établir des listes des espèces sensibles et des espèces résistantes vis-à-vis de la contamination métallique dans le but de mettre à jour les échelles de bioindication.



# Partie I.

## Contexte général

---



*Physcia adscendens* (Fr.) H. Olivier



## I. La pollution atmosphérique

Le compartiment atmosphérique, comme tout autre compartiment naturel tel que l'hydrosphère, la lithosphère ou la biosphère, participe au stockage et au transfert des éléments chimiques au sein des grands cycles biogéochimiques (Pédro, 2007 ; Rauch et Pacyna, 2009). De nombreuses substances chimiques émises par les activités humaines – les contaminants – sont susceptibles d'y être introduites et peuvent altérer drastiquement le milieu dans lequel elles se trouvent : réactions chimiques néfastes, effets écotoxiques, perturbation des cycles biogéochimiques ; on parle alors de polluants. Il est communément admis que les émissions polluantes n'ont cessé de croître depuis plusieurs siècles, jusqu'à atteindre un paroxysme il y a une trentaine d'années.

### I. 1. Préoccupation en matière de pollution atmosphérique

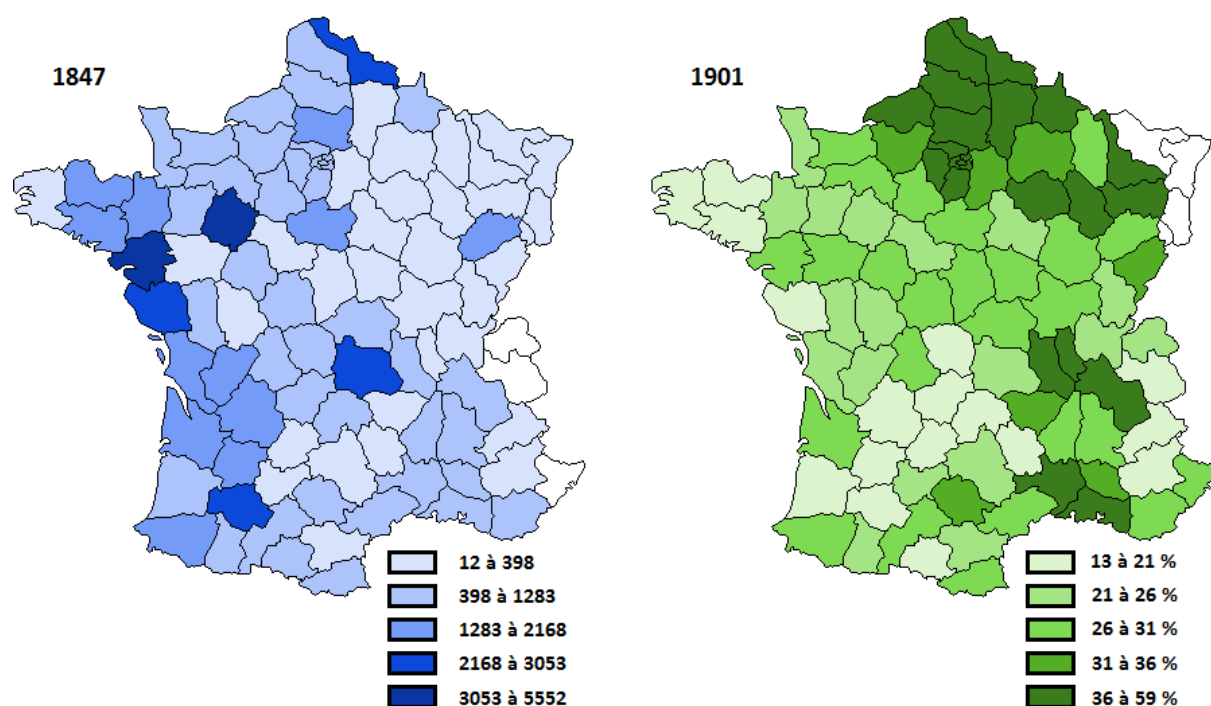
#### I. 1. 1. Polluants et conséquences environnementales

C'est au cours des années 1960 que les scientifiques ont fait le lien entre émissions anthropiques et conséquences environnementales. Les premières émissions suspectées ont été les émissions industrielles de  $\text{SO}_2$ , tenues pour responsables de l'acidification des précipitations et de celle des milieux lacustres aux effets délétères sur la biodiversité (Gorham, 1957 ; Odén, 1967). En ce sens, il est impératif de déterminer les niveaux de contamination auxquels sont soumis les populations et les écosystèmes et d'en réduire les sources principales. Seulement, la part locale n'est pas toujours la seule incriminée : le transport atmosphérique longue distance permet le déplacement de polluants des zones les plus contaminées des pays fortement industrialisés vers les régions les plus éloignées de toute source de pollution jusqu'en Antarctique (Rosman *et al.*, 1994 ; Wolff *et al.*, 1999 ; Lee *et al.*, 2008). Outre les paramètres météorologiques de dispersion horizontale et verticale, les contaminants atmosphériques sont entraînés sur les surfaces terrestres (continentales et océaniques) par les retombées sous forme de dépôts, ayant de nombreuses conséquences aiguës et chroniques pour la biosphère, une fois intégrés dans les écosystèmes. En effet, la contribution atmosphérique en azote et en éléments traces est une voie d'entrée non négligeable dans les réseaux trophiques (Ulrich et Pankrath, 1983). Une région donnée étant soumise à un ensemble de retombées atmosphériques provenant d'origines multiples, la discrimination de ces différentes sources en sera d'autant plus complexe.

#### I. 1. 2. Contexte historique et régional de la pollution en France

Déjà au Moyen Âge, les préoccupations relatives aux rejets polluants issus de l'artisanat émergent (Lequay, 1999). Mais c'est lors de l'avènement de la combustion de charbon au début du  $\text{xiv}^{\text{e}}$  siècle, avec l'apparition des premiers désagréments (principalement dus aux fumées), que semble débiter la question de pollution atmosphérique au niveau social (Halliday, 1963). La transition économique du  $\text{xviii}^{\text{e}}$  siècle constitue une accélération importante dans la « pollution industrielle » de nos sociétés, prenant son essor particulier au  $\text{xix}^{\text{e}}$  siècle avec l'industrialisation massive. En effet, après une période de guerres révolutionnaires, l'industrie s'est développée dès 1830 en France et en Grande-Bretagne. Après un flottement économique aux alentours de 1860, c'est à partir de 1905 qu'une reprise industrielle s'opéra.

Le contexte régional du développement industriel joue un rôle fondamental dans l'enregistrement actuel de la contamination. Au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, la côte atlantique semble la région française la plus industrialisée comme en témoigne le nombre d'établissements industriels en 1847 (**Figure 1**). En effet, le savoir-faire traditionnel (textile, forge...) reste très soutenu dans ces régions de l'Ouest, contrairement au développement industriel davantage ponctuel que l'on observe ailleurs en France. Au début du XX<sup>e</sup> siècle, ce sont les régions du Nord de la France et de la vallée du Rhône qui ont été le plus impactées par la révolution industrielle comme le montre la proportion du secteur secondaire au sein de la population active en 1901 (**Figure 1**). On assiste à un événement d'industrialisation mécanisée dans les divers domaines (textiles, métallurgie...) écrasant l'artisanat rural existant jusqu'alors. Cependant, hormis les grandes villes (Paris, Lille, Rouen, Lyon et Marseille) – à quelques exceptions portuaires près telles que Nantes ou Bordeaux – la France de l'Ouest reste dominée par la ruralité tout au long du XX<sup>e</sup> siècle.



**Figure 1.** État de l'industrialisation en France en 1847 (à gauche) avec le nombre d'établissements industriels (d'après la Statistique générale de la France) et 1901 (à droite) avec le pourcentage de la population active dans le secteur secondaire (d'après l'INSEE<sup>1</sup>)

Jusqu'aux années 1960, la pollution atmosphérique dominante en Europe occidentale est liée à l'industrialisation. C'est à partir des années 1980 – 1990 que le transport prend une place importante dans cette contamination, avec pour source principale les grands centres urbains (Impens *et al.*, 1981 ; Tonneijck et Posthumus, 1989). Il est cependant à noter l'existence d'un contexte régional lié aux activités plus locales (d'après l'iREP<sup>2</sup>). Ainsi, la moitié Nord de la France apparaît comme la plus affectée par les activités anthropiques diverses. Le quart Nord-Est est, par exemple, impacté par la métallurgie alors que le quart Nord-Ouest est davantage touché par les activités pétrochimiques. De façon plus précise, les régions Nord et limitrophes à la Belgique sont très actives dans de nombreux domaines (agroalimentaire, chimie, sidérurgie/métallurgie, énergie, industrie minière et textile), les Vosges dans la chimie et le textile et la pointe bretonne dans l'élevage intensif. Enfin, les Alpes et la vallée du Rhône ont une activité chimique et sidérurgique plus accrue. Les autres régions non citées ici sont, comparativement, moins impactées par les activités humaines. Avec l'avènement des nouvelles technologies, la contamination atmosphérique évolue actuellement vers une pollution plus sour-

<sup>1</sup> [www.insee.fr](http://www.insee.fr)

<sup>2</sup> [www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr](http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr)



noise car presque invisible : la micropollution aux effets néfastes à de très faibles concentrations (métaux, nanoparticules...).

L'une des problématique d'aujourd'hui en matière de contamination atmosphérique réside dans le transport longue distance de polluants impliqué dans la pollution de fond. Cette dernière est susceptible de contribuer de façon non négligeable à l'enregistrement actuel de contaminants, renforçant la nécessité d'une politique environnementale basée sur la concertation et le consensus international.

### I. 1. 3. Surveillance de la pollution atmosphérique

#### Cadre réglementaire

La conférence des Nations Unies de Stockholm en 1972 constitue le point de départ de la lutte contre l'acidification à l'échelle internationale, comprenant que les problèmes environnementaux n'avaient pas de frontière. C'est en 1979 qu'une convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance<sup>3</sup> est adoptée à Genève par 34 pays avec l'appui de la Commission Économique pour l'Europe des Nations Unies (CEE-NU), convention qui n'entrera en vigueur qu'en 1983. À l'aide de programmes d'action coopératifs, elle vise à réduire les émissions polluantes initialement soufrées, puis, peu à peu, élargies aux NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, POP et métaux. Au début des années 1990, le concept européen de « charge critique<sup>4</sup> » a été introduit dans le but de quantifier le dépôt acide maximal admissible pour les écosystèmes selon leur sensibilité sans qu'apparaissent d'effets néfastes mesurables, en l'état des connaissances (Nilsson et Grennfelt, 1988). La prise en compte de l'aspect multi-polluants / multi-effets voit le jour avec le protocole de Göteborg en 1999. Aujourd'hui, le cadre réglementaire européen lié aux rejets atmosphériques est basé sur les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) indiquant des valeurs à titre d'indication (valeurs guides) et des valeurs limites à ne pas dépasser pour une vingtaine de polluants. Seule une directive dite « Qualité de l'air » est mise en place à l'échelle européenne en 2008 ; elle a pour mission la réduction des émissions de particules fines (PM<sub>2,5</sub>). La réglementation concernant les polluants métalliques reste néanmoins insuffisante.

Bien que la réglementation française en matière de protection du voisinage des entreprises industrielles ait été initiée au début du XIX<sup>e</sup> siècle (décret impérial du 15 octobre 1810), la surveillance de la qualité de l'air est relativement récente. Longtemps dissimulée sous d'autres thèmes – l'utilisation énergétique (1948), urbanisme, installations classées pour la protection de l'environnement (1976) –, c'est le 30 décembre 1996 que la pollution atmosphérique fait l'objet d'une loi à part entière, Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Énergie (LAURE), tournant essentiel dans la surveillance de la qualité de l'air et reprise en 2000 dans le Code de l'Environnement. Il en découle une obligation de surveiller périodiquement la qualité de l'air à l'échelle nationale et d'en informer les citoyens. Ce sont les Associations Agréées de la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) qui sont en charge de cette mission au niveau régional (au total, 35 agences sur le territoire français, dont 30 en métropole), permettant la surveillance de 13 polluants majeurs (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, O<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CO, Pb, As, Cd, Ni, Hg et benzo(a)pyrène) sur une quarantaine de sites urbains. Le Réseau National de Surveillance Aérobiologique (RNSA) est, quant à lui, responsable du suivi des particules biologiques (pollens, moisissures...) dans l'air provoquant de nombreux risques allergiques. Ainsi, des plans de protection de qualité de l'air sont ainsi mis en place au niveau régional ou communal : il s'agit de Plans Régionaux pour la Qualité de l'Air (PRQA), de Plans de Protection de l'Atmosphère (PPA) ou de Plans de Déplacements Urbains (PDU). De plus, un indice ATMO, basé sur la mesure de quatre polluants majeurs (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et les particules en suspension), est calculé tous les jours pour les plus grandes agglomérations.

<sup>3</sup> *Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP)*

<sup>4</sup> *"A quantitative estimate of the exposure to one or more pollutants below which significant harmful effects on specified sensitive biological indicators of the environment do not occur according to present knowledge"*

## Réseaux de surveillance

Afin d'évaluer l'évolution de la pollution atmosphérique, des réseaux de surveillances s'avèrent nécessaires, mis en œuvre depuis plusieurs décennies tant au niveau national qu'international. Ils ont pour vocation de quantifier les retombées atmosphériques dans les zones éloignées de sources de contamination. Parmi eux, les réseaux nationaux principaux sont :

- le réseau **MERA**<sup>5</sup> : réseau visant à évaluer quantitativement la pollution atmosphérique de fond et longue distance, créé en 1984 et initialement piloté par l'ADEME et l'École des Mines de Douai ; il s'agit de la contribution nationale au réseau européen **EMEP**<sup>6</sup> (100 stations) mesurant sur 10 stations les principales caractéristiques physico-chimiques des dépôts humides (pH, conductivité, ions majeurs, métaux...) et gazeux (SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et NO<sub>x</sub>) au pas de temps journalier,
- le réseau **CATAENAT**<sup>7</sup> : dispositif de suivi des impacts des retombées atmosphériques sur les écosystèmes forestiers piloté par l'ONF, mis en place depuis 1992 dans 27 stations (14 aujourd'hui) incluses dans le réseau plus large **RENECOFOR**<sup>8</sup>, contribution nationale au réseau PIC Forêts (*ICP Forests*) du *Working Group on Effects* (WGE) de la CLRTAP ; il est en charge d'enregistrer et de mesurer des paramètres physico-chimiques des précipitations et des sols,
- le dispositif **BRAMM**<sup>9</sup> : contribution nationale du réseau européen PIC Végétation (*ICP Vegetation*) dans le cadre de la CLRTAP gérée depuis 1996 par le Muséum National d'Histoire Naturelle visant à estimer les dépôts métalliques sur 528 sites ruraux français au travers de cinq espèces de mousses différentes. Vingt-deux éléments métalliques sont ainsi analysés (pour 12 éléments au niveau européen) en complément d'éléments majeurs (Ca, Na, K...). Les deux dernières campagnes de mesure à l'échelle européenne (1995 et 2005) ont permis de suivre les disparités évolutives de la contamination métallique. Par exemple, pendant que As décroît en Europe du Nord, des tendances inverses s'observent dans la vallée rhodanienne française. *A contrario*, Cd présente une amélioration généralisée des teneurs enregistrées dans les mousses (**Figure 2**). Plus spécifiquement à l'échelle françaises, outre un ré-envolement de poussière terrigènes en région méditerranéenne, les derniers rapports font état de contamination plus ponctuelle en 2000 qu'en 1996, en particulier en As (régions Lorraine, Franche-Comté ou Languedoc-Roussillon), en Cd (Ardennes et Vosges) ou en Zn (Ardennes, Sarthe et Dordogne) (Gombert *et al.*, 2005).

Les données historiques, en particulier avant l'existence des réseaux de surveillance, sont malheureusement pauvres. Il s'avère donc nécessaire d'exploiter les archives environnementales. Les tourbières ombrotrophes, par exemple, enregistrent aisément les environnements passés, tant sur le plan climatique – la paléopalynologie – (van Geel, 1978 ; Woillard, 1978) que des retombées atmosphériques – la paléogéochimie – (Sholyk, 1996 ; Weiss *et al.*, 1999a). Cependant, relier les différentes archives n'est pas toujours aisé. Récemment, Pb a été étudié dans plusieurs compartiments montrant une parfaite corrélation : utilisation de ce métal en Europe, registres d'émission suisses, enregistrements atmosphérique de Paris, retombées enregistrées dans des tourbières du Danemark et concentrations dans le sang d'Allemands (**Figure 3**, Monna, 2008). Ces tendances évolutives montrent un paroxysme atteint dans les années 1970 lié à l'utilisation d'essences plombées en Europe. Les archives de ce type sont malheureusement peu nombreuses.

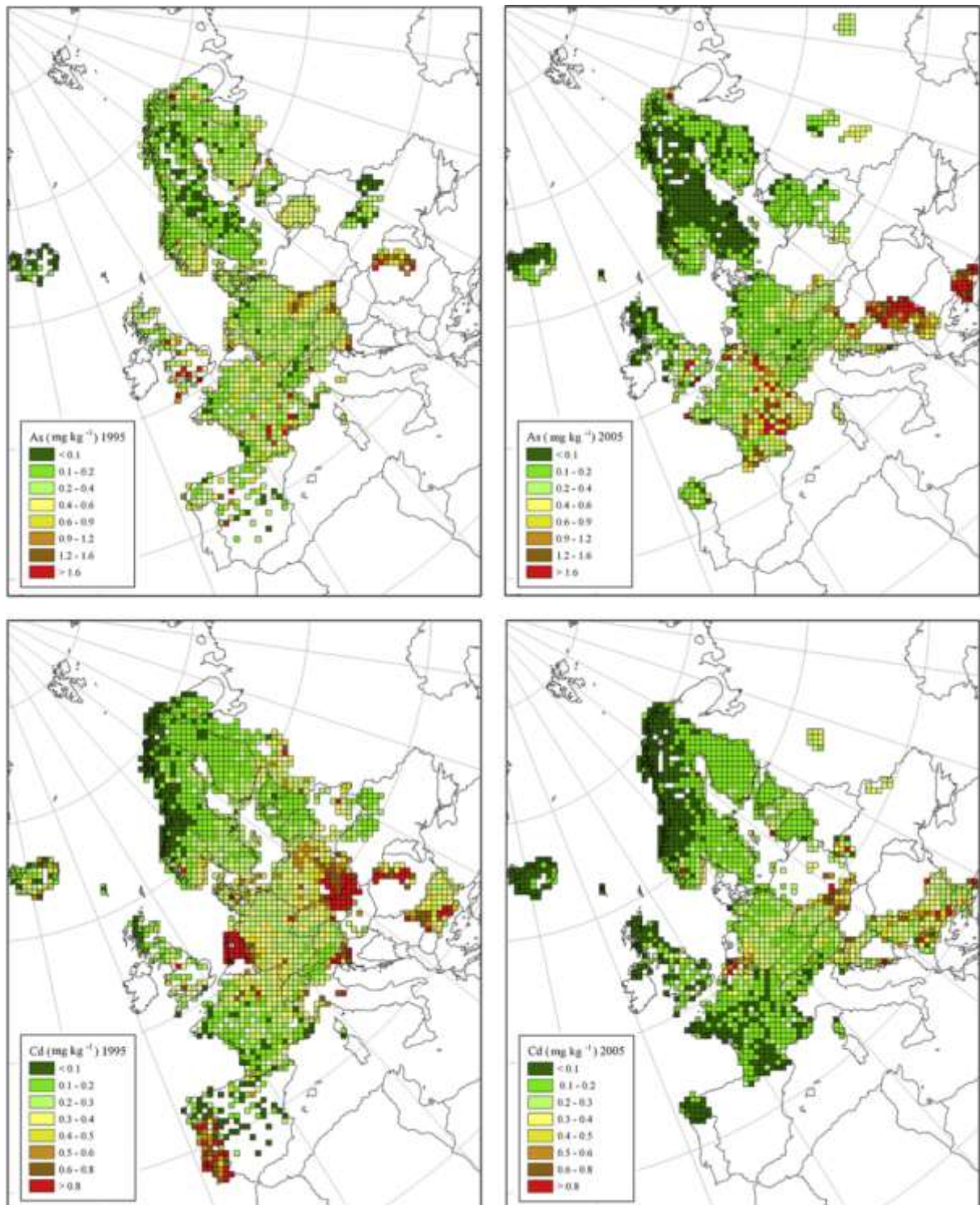
<sup>5</sup> MEsure des Retombées Atmosphériques

<sup>6</sup> *European Monitoring and Evaluation Programme*

<sup>7</sup> Charge d'Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes Naturels Terrestres

<sup>8</sup> REseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers

<sup>9</sup> Biosurveillance des Retombées Atmosphériques Métalliques par les Mousses



**Figure 2.** Concentrations moyennes en As (en haut) et Cd (en bas) dans les mousses du PIC Végétation calé sur la grille EMEP (50 km x 50 km) lors de la campagne de 1995 (à gauche) et de 2005 (à droite) (Harmens et al., 2010)

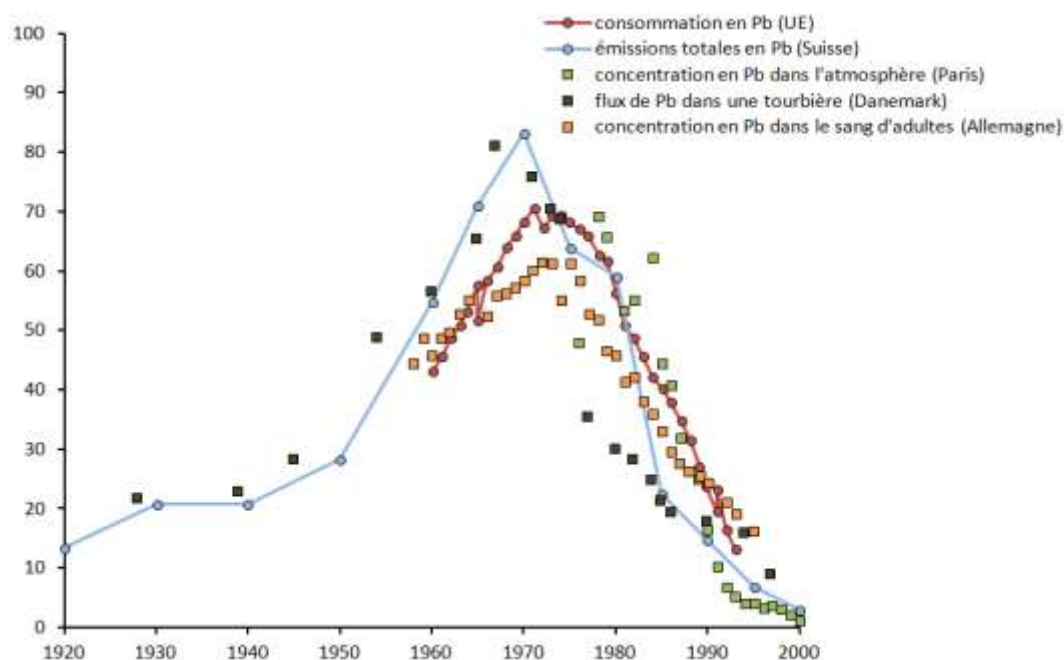


Figure 3. Corrélation entre les courbes d'évolution de la consommation, des émissions et de la contamination en Pb dans l'Union Européenne (UE) sur les dernières décennies (d'après Monna, 2008)

## I. 2. Transferts et stocks de contaminants dans l'atmosphère

Le transfert des contaminants au sein du compartiment atmosphérique s'opère à partir d'un équilibre entre entrées (émissions) et sorties (dépôts). Au sein de ce même compartiment, la diffusion est assurée par le transport atmosphérique et de nombreuses réactions participent aux transformations des polluants primaires vers des polluants secondaires (Delmas *et al.*, 2005).

### I. 2. 1. Émission atmosphérique

La présence de contaminants dans le compartiment atmosphérique nécessite obligatoirement l'émission de substances qui contribue à modifier localement (source ponctuelle) ou globalement (source diffuse) la composition chimique de l'atmosphère. Au sein de ces émissions, nous distinguons communément (Gombert *et al.*, 2005) :

- les **sources naturelles** : activité volcanique, érosion éolienne ou marine (embruns marins) sont autant de sources naturelles pouvant modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'atmosphère,
- les **sources anthropiques** : de nombreuses activités humaines sont capables d'émettre diverses substances, principalement au niveau des grands centres urbains (industrie, trafic routier, production énergétique...), des zones d'exploitation minière, d'extraction et des secteurs à forte productivité agricole.

Ces émissions concernent tant des molécules organiques que minérales, sous différentes formes (particulaire, gazeuse, liquide...). Il est classiquement admis que, bien que naturellement présents dans l'environnement à abondance variable – le fond géochimique – (Matschullat *et al.*, 2000 ; Reimann et Garrett, 2005), les activités anthropiques contribuent actuellement à modifier fortement les équilibres naturels des éléments chimiques au sein des cycles biogéochimiques, notamment pour les éléments dits métalliques comme Pb, Cu ou Zn (Adriano, 2001 ; De Vries *et al.*, 2002 ; Rauch et Pacyna, 2009). Pour nombre d'entre eux, les apports artificiels vont jusqu'à devenir très nettement majoritaires devant les sources naturelles (Nriagu, 1989b).

### I. 2. 2. Transport atmosphérique

Le compartiment atmosphérique joue un rôle primordial dans la dispersion des éléments chimiques sous les différentes formes possibles, gazeuses ou particulaires au travers d'aérosols (particule solide ou liquide en suspension dans l'atmosphère). Les contaminants étant principalement localisés dans la couche limite atmosphérique (trois premiers km), il faut qu'ils atteignent des masses d'air de haute altitude pour faciliter le transport. Lorsque les très hautes couches de l'atmosphère sont atteintes (> 10 000 m d'altitude pour accéder à la stratosphère), le transport horizontal peut atteindre les régions les plus reculées du globe (Rosman *et al.*, 1994 ; Wolff *et al.*, 1999 ; Lee *et al.*, 2008), en offrant une pollution de fond perceptible plus localement. Les conditions météorologiques conditionnent alors le transport atmosphérique : vent, température... Cette dernière agit à la fois sur la diffusion moléculaire et sur le gradient thermique, gradient jouant un rôle important dans le transport vertical des masses d'air.

L'atmosphère constitue également un réacteur chimiquement réactif. Les substances émises peuvent interagir avec les molécules naturellement présentes ( $N_2$ ,  $O_2$ , vapeur d'eau, et autres gaz rares, ainsi que les aérosols) ou entre elles. Il y a donc formation de composés secondaires aux propriétés physico-chimiques plus ou moins différentes de celles des molécules mères. Le  $N_2O$  est, par exemple, un précurseur de  $O_3$ .

L'ensemble de ces phénomènes agit par conséquent sur la durée durant laquelle séjournera une particule ou une substance chimique au sein de l'atmosphère : c'est le temps de séjour ( $\tau$ ). En effet, plus la diffusion est rapide, plus son temps de séjour sera diminué. De même, plus la réactivité est importante, plus la molécule est susceptible de se détruire rapidement. L'étude de la pollution atmosphérique nécessite de prendre en considération dans les bilans cette fraction nouvellement formée à l'intérieur de ce compartiment. Selon le temps de résidence de la substance chimique considérée, on distingue (Wayne, 2000 ; Seinfeld et Pandis, 2006) :

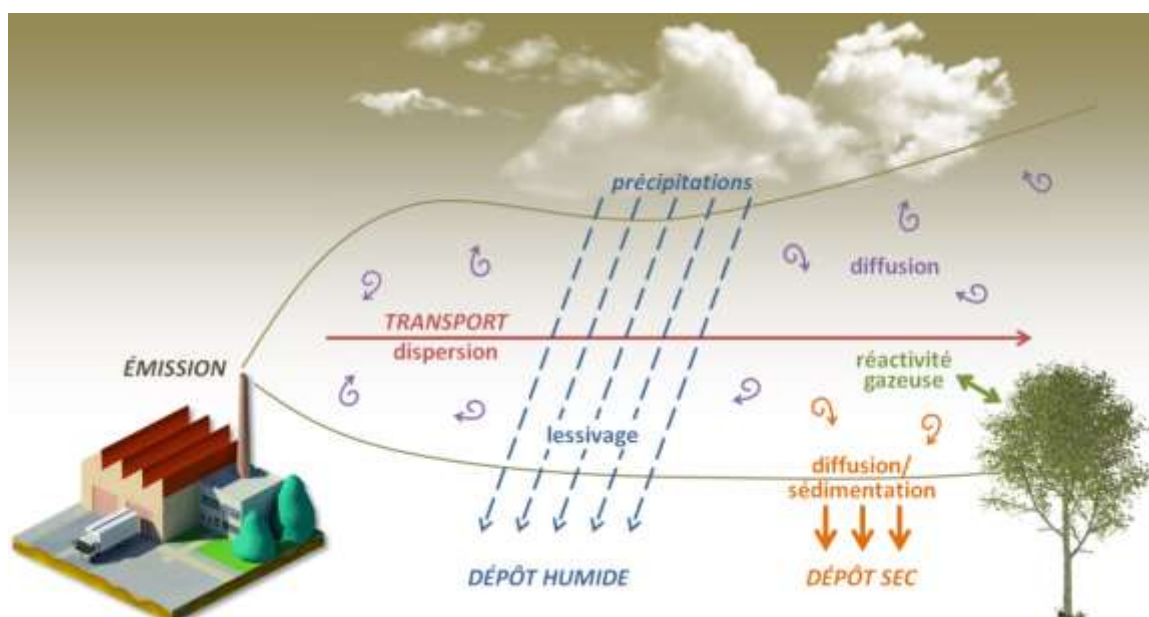
- des espèces à courte durée de vie si  $\tau < 100$  s,
- des espèces à durée de vie modérée si  $100 \text{ s} < \tau < 1 \text{ a}$  ; au-delà de 1 mois, le brassage intra-hémisphérique est rendu possible,
- des espèces à longue durée de vie si  $\tau > 1 \text{ a}$  ; avec un tel taux de résidence, le brassage inter-hémisphérique est possible.

### I. 2. 3. Dépôt atmosphérique

Mis à part la réactivité chimique, le dépôt constitue l'unique voie de sortie de la matière depuis l'atmosphère. Advection, courants atmosphériques ou présence d'obstacle au sol constituent autant de paramètres à prendre en compte dans les bilans des retombées. Selon la nature, nous pouvons citer deux formes majoritaires de dépôt (**Figure 4**) :

- le **dépôt sec** : il concerne l'ensemble des retombées sèches quotidiennes en absence de précipitation (particules, gaz...),
- le **dépôt humide** : dépôt en phase aqueuse, dissous ou particulaire, sous forme de pluie, neige ou grêle.

Intermédiaire à ces deux formes, il existe le dépôt dit « occulte » qui constitue en une mise en solution *a posteriori*, comme c'est le cas avec la rosée ou du brouillard, par exemple.



**Figure 4.** Mécanismes de dépôt atmosphérique depuis une source de contamination : le dépôt humide est issu du lessivage des précipitations alors que le dépôt sec provient de la sédimentation et de la diffusion

Selon les caractéristiques physico-chimiques des éléments transportés (solubilité, sorption, taille des aérosols...), voire certaines caractéristiques météorologiques locales (importance des précipitations, température...), l'affinité portera davantage sur le dépôt humide ou sur le dépôt sec. Ainsi, certains gaz, certains métaux fortement solubles vont préférer les voies humides, comme c'est le cas avec Cd et Cu. *A contrario*, d'autres éléments insolubles ou fortement liés aux oxydes auront une préférence pour la voie sèche et le dépôt particulaire, tels Fe et Al (Duce *et al.*, 1991 ; Gueu, 1991). Il est cependant important de distinguer, au sein du dépôt humide, la fraction dissoute de la fraction particulaire, n'apportant pas le même cortège d'éléments. Cependant, en régions fortement soumises aux précipitations, les particules en suspension dans l'air peuvent rapidement passer en phase aqueuse. Les conditions météorologiques importent donc dans le bilan global de dépôt.

### Dépôt sec

Le dépôt sec, dont l'intensité est dans le même ordre de grandeur que celle du dépôt humide, concerne plusieurs cas de figure (Delmas *et al.*, 2005), dépendant de nombreux paramètres aérologiques (comme la vitesse du vent ou la viscosité de l'air) et de caractéristiques de la particule (taille, densité, réactivité...) (Ruijgrok *et al.*, 1995) : la diffusion brownienne (mouvement aléatoire, particules de diamètre  $< 0,008 \mu\text{m}$ ), l'interception (mouvement suivant l'écoulement atmosphérique, particules de diamètre compris entre  $0,008$  et  $0,08 \mu\text{m}$ ), l'impaction (mouvement ne suivant plus l'écoulement atmosphérique, particules de diamètre compris entre  $0,08$  et  $0,8 \mu\text{m}$ ), et la sédimentation (mouvement soumis par l'attraction gravitationnelle, particules de diamètre  $> 0,8 \mu\text{m}$ ).

Concernant les molécules présentes à l'état de gaz dans l'atmosphère, telles que  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , la vapeur d'eau ou certains éléments métalliques volatiles (Hg), il est nécessaire de connaître leur teneur atmosphérique et leur réactivité face aux surfaces dans le but de modéliser leur dépôt (Hosker et Lindberg, 1982 ; Wesely, 1989). Cette dernière prend en compte de nombreuses résistances rencontrées (Wesely et Hicks, 2000) : il s'agit de la résistance atmosphérique, celle liée au sol, aux feuilles selon le type de végétation en place, ou encore aux stomates des feuilles (Fowler *et al.*, 1989). La végétation joue donc un rôle très important quant au dépôt de ces molécules gazeuses, qui peuvent être divisées en deux catégories :

- les molécules très réactives sans limitation des résistances de surface ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ...),
- les molécules contrôlées par de nombreuses résistances chimiques et biochimiques ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ...).

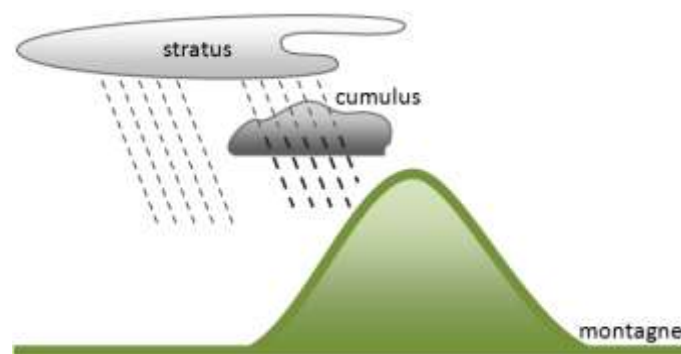


## Dépôt humide

Pluie, neige, brouillard et grêle sont autant d'hydrométéores capables de transférer de la matière depuis l'atmosphère jusqu'au sol. Il est important de dissocier, à l'intérieur même de la notion de « dépôt humide », les dépôts particuliers des dépôts dissous. En effet, les composés solubles pourront être transportés de façon exclusive par les précipitations, alors que le dépôt humide particulaire permet l'accélération du dépôt sec durant les périodes humides. Deux mécanismes distincts sont responsables de cette mise en suspension (Delmas *et al.*, 2005) :

- formation de noyau de condensation par les particules ou des molécules gazeuses dans un nuage (ou incorporation par impaction dans un noyau préexistant), point de départ des gouttelettes de précipitation qui tomberont ultérieurement au sol ; il s'agit des précipitations (*rainout* ou *within-cloud scavenging*), processus atmosphérique majoritaire,
- capture de particules ou de molécules gazeuses lors du lessivage de la pluie (*washout* ou *below-cloud scavenging*) ; celui-ci se produit en dehors du nuage et comprend impaction et interception de particules dans les gouttelettes aqueuses.

La topographie joue également un rôle important sur l'intensité et le type de dépôts provenant de l'atmosphère à travers l'altitude qui accentue la formation de nuage (effet orogénique), et donc la pluviosité (Fowler *et al.*, 1988). De plus, il peut y avoir, en montagne, superposition d'un nuage stratiforme et d'un nuage cumuliforme d'origine orographique. C'est l'effet *seeder-feeder* (Carruthers et Choularton, 1983) ; le nuage accumulateur (*feeder*) emmagasine davantage d'éléments (majeurs, mineurs et traces) au travers des apports du nuage fournisseur (*seeder*). Ainsi, ce processus conduit à augmenter, en altitude, la richesse des dépôts humides et particulaires en ces divers éléments (**Figure 5**).

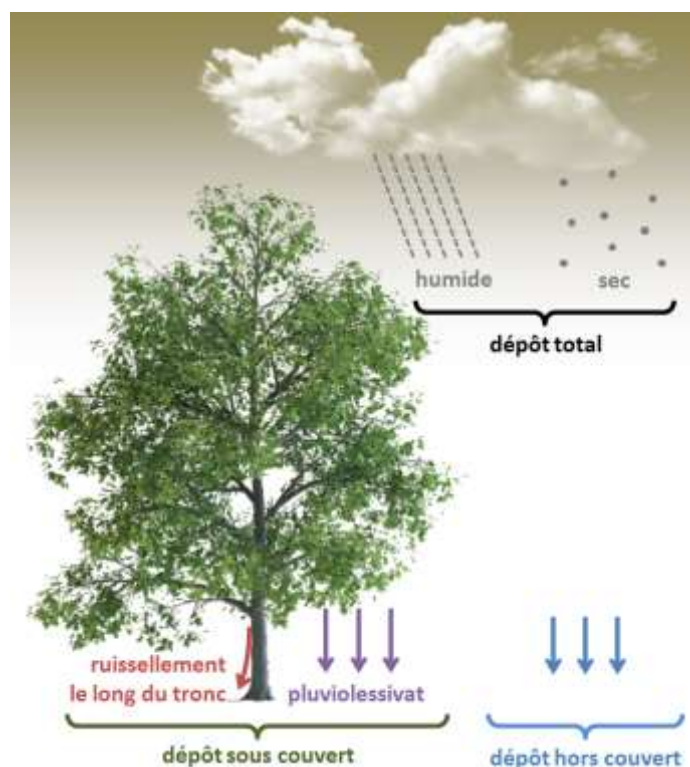


**Figure 5.** Effet seeder-feeder : intensification des dépôts humides en montagne par la superposition de nuages stratiforme et cumuliforme

### I. 2. 4. Relation avec la végétation

Le bilan de dépôt atmosphérique peut être considéré de deux façons : le bilan en sortie de l'atmosphère appelé dépôt total (*bulk deposition*) avec la fraction sèche et la fraction humide, et le dépôt en entrée du sol (**Figure 6**). Ce dernier prend en compte deux fractions : le dépôt sans interaction avec la végétation (dépôt hors couvert) et le dépôt interagissant avec la végétation (dépôt sous couvert). Cette interaction peut se faire exclusivement au travers du feuillage, ce que l'on appelle le pluviollessivat (*throughfall*) ou même ruisseler le long du tronc (*stemflow*) permettant des interactions avec le végétal (Ford et Deans, 1978 ; Ulrich, 1983), fortement dépendant de l'espèce végétale considérée (Bergkvist et Folkesson, 1995). Le pluviollessivat a une triple origine (Lindberg *et al.*, 1990) : les éléments issus du dépôt humide non absorbés par le feuillage, les éléments issus du dépôt sec en surface des feuilles remis en solution par les précipitations, et les éléments issus du feuillage par processus d'échange. Ce dépôt tient également compte de l'absorption d'une fraction d'éléments captés par la végétation lors d'un épisode pluvieux.

Si cette distinction entre hors et sous couvert est importante, c'est parce que l'interaction avec la végétation peut grandement modifier la composition chimique de la solution (Lovett et Lindberg, 1984). Il est montré que certains ions majeurs comme  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{K}^+$  sont plus riches dans les pluviollessivats et les ruissellements le long des troncs que dans les dépôts totaux (Stevens *et al.*, 1989 ; Dambrine *et al.*, 1995 ; Shen *et al.*, 2013). Malheureusement, très peu d'études se sont penchées sur les éléments métalliques (Heinrichs et Mayer, 1977 ; Mayer, 1983 ; Gandois *et al.*, 2010c). La végétation jouant un rôle considérable dans le relargage et l'adsorption d'éléments, en raison de la surface d'échange avec le feuillage, et par conséquent sur les bilans de masse.



**Figure 6.** Différentes définitions relatives au dépôt atmosphérique : le dépôt total représente les fractions sèche et humide, les dépôts sous et hors couvert végétal tiennent compte de l'interaction ou non avec la végétation. Le dépôt sous couvert inclut pluviollessivat et ruissellement le long du tronc

### I. 3. Contamination en éléments traces

Depuis longtemps, l'appellation « métaux lourds » est employée pour regrouper les éléments à caractère métallique – bons conducteurs thermiques et électriques capables de former des cations – et ayant une densité excédant les  $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Duffus, 2002 ; Bliefert et Perraud, 2008). Malheureusement, cette définition ne satisfait pas l'ensemble des éléments étudiés tels que des métaux de plus faible densité (Al, Sc ou Ti) ou des métalloïdes (As ou Sb). Le terme « élément trace » est donc préféré, faisant référence à leur abondance dans la croûte terrestre ( $< 1 \%$  en masse). Cependant, cette définition exclue certains éléments trop abondants tels que Al, Fe, Mn, Ti voire V. De ce fait, la dénomination « éléments traces métalliques » (ETM) combine à la fois le caractère métallique (en excluant les métalloïdes) au caractère de faible abondance. Dans la suite du manuscrit, le terme « élément trace » sera volontairement employé pour regrouper l'ensemble des éléments étudiés afin de faciliter le discours. Ce choix est justifié par le caractère de faible abondance de ces éléments, en opposition aux éléments majeurs, afin de souligner la notion de micropollution, que l'on retrouve notamment dans les apports atmosphériques éloignés de source directe de pollution.



Les éléments ainsi étudiés appartiennent donc à diverses familles chimiques (Newton, 2010) : les métaux de transition (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V et Zn), les métaux pauvres (Al, Pb et Sn), les métaux alcalins (Cs) et les métalloïdes (As et Sb). Le choix s'est porté sur la diversité des comportements physico-chimiques, de concentration dans l'environnement ou de dynamique avec la biosphère. Des fiches individuelles sont détaillées en **Annexe 1**, présentant les principaux caractères physico-chimiques, leur comportement environnemental et leur (éco)toxicité. Nous allons maintenant présenter ici, les mécanismes communs aux éléments traces mis en jeu dans la contamination atmosphérique et leurs risques associés.

### I. 3. 1. Sources en éléments traces

Bien que naturellement présents dans de nombreux compartiments, et en particulier le réservoir géologique, les éléments traces se retrouvent dans l'atmosphère depuis des sources variées. Nous pouvons cependant discerner quelques origines avec un cortège métallique associé, en distinguant toujours les sources naturelles des sources anthropiques (détaillées dans le **Tableau 1** pour chaque élément trace étudié).

#### Sources naturelles

Les émissions naturelles en éléments traces vers l'atmosphère ont diverses origines (Pacyna, 1986 ; Nriagu, 1989a ; Colbeck, 2008) :

- la **source terrigène** : l'altération des roches et l'érosion éolienne permettent l'envolement de poussières lithogéniques (Al, Co, Cr, Fe, Mn, Ni et V),
- la **source volcanique** : l'activité volcanique émet jusqu'à la stratosphère d'importantes quantités de métaux (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Sb) avec une forte variabilité temporelle,
- la **source marine** : la formation de vagues et d'embruns marins participent à près de 10 % de l'émission des métaux vers l'atmosphère (Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V et Zn),
- la **source biogénique** : les feux de biomasse sont responsables d'émissions ponctuelles (Cu, Pb et Zn),
- la **source météoritique** : diverses origines extra-terrestres contribuent plus marginalement.

Les métaux apportés par les roches concernent deux types de minéraux dont l'altérabilité varie fortement. Il s'agit, dans un premier temps, des carbonates (présents dans les roches sédimentaires) et des sulfures (comme la pyrite) oxydables pouvant être solubles, et par conséquent, facilement altérables. À l'opposé, les oxydes et les silicates présents dans les roches magmatiques sont peu altérables. Les différents métaux ne sont pas répartis également. À titre d'exemple, chez les roches magmatiques, les substrats basiques sont plus riches en Co, Cr, Fe et Ni et plus appauvris en Pb et Sn que les substrats acides. Les roches sédimentaires sont quant à elles appauvries en Co, Cr, Cu, Fe, Ni, V et Zn (Février-Vauleon, 2000).

#### Sources anthropiques

Les sources anthropiques sont majoritairement présentes en régions industrialisées et urbanisées. Ainsi, des éléments tels que As, Cd, Cu, Pb ou Zn peuvent y être fortement concentrés. On retrouve souvent les sources suivantes (Pacyna, 1986 ; Finlayson-Pitts et Pitts, 2000 ; Pacyna et Pacyna, 2001) :

- la **production énergétique** : la principale source de contaminants métalliques atmosphérique, incluant la combustion de bois, de charbon (As, Cd, Mn, Pb, Sb, Zn...) et de pétrole (Ni, V...) et la transformation énergétique (Pb, V...),
- l'**industrie métallurgique** : extraction, exploitation et utilisation du minerais (Cd, Cu, Ni, V, Zn...),
- les **procédés industriels** : processus de haute température, industrie manufacturière, industrie métallurgique (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn...),

- le **transport** : trafic automobile (Cd, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn), batterie automobile (Cd, Ni, Pb...), érosion des plaquettes de freins (Cu, Sb), érosion de caténaire (Cu),
- le **traitement des déchets** : combustion des déchets par les unités d'incinération des ordures ménagères (IUOM) (As, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn...), station d'épuration (Sb).

**Tableau 1.** Principales sources naturelles et anthropiques en éléments traces  
(d'après Pacyna et Pacyna, 2001 ; Rausch de Traubenberg et al., 2013)

élément	sources naturelles	sources anthropiques
<b>Al</b>	aérosols terrigènes	transport, énergie (charbon), sidérurgie, emballage
<b>As</b>	activités volcaniques, aérosols terrigènes, végétation	énergie, déchets, industrie (verre et métaux), transport, agriculture
<b>Cd</b>	activités volcaniques, aérosols terrigènes, végétation	métallurgie, énergie, déchets, transport, agriculture
<b>Co</b>	aérosols terrigènes	énergie (charbon), métallurgie, transport, déchets (batteries)
<b>Cr</b>	activités volcaniques, aérosols terrigènes	sidérurgie, industrie (verre, ciment et papier), transport, agriculture, énergie, déchets
<b>Cs</b>	aérosols terrigènes	métallurgie, nucléaire (essais et accidents)
<b>Cu</b>	aérosols terrigènes, aérosols marins, activités volcaniques, végétation	transport, industrie, métallurgie, énergie, déchets, agriculture
<b>Fe</b>	aérosols terrigènes, aérosols marins	sidérurgie, extraction, énergie (charbon)
<b>Mn</b>	aérosols terrigènes, végétation	métallurgie, énergie (charbon)
<b>Ni</b>	activités volcaniques, aérosols terrigènes, aérosols marins, végétation	énergie (pétrole), sidérurgie, agriculture, déchets, transport, extraction
<b>Pb</b>	aérosols terrigènes, aérosols marins, activités volcaniques, feux de forêt	industrie, énergie (transformation), transport, métallurgie, déchets
<b>Sb</b>	activités volcaniques, aérosols marins, végétation	énergie (charbon), industrie (métaux non ferreux), déchets (incinération et épuration)
<b>Sn</b>	aérosols terrigènes, biométhylation de composés inorganiques	énergie (pétrole, fioul et charbon), déchets
<b>Sr</b>	aérosols terrigènes	énergie (pétrole et charbon), déchets, nucléaire (essais et accidents)
<b>Ti</b>	aérosols terrigènes	métallurgie
<b>V</b>	activité volcanique, aérosols terrigènes, aérosols marins	énergie (transformation et pétrole), transport, déchets, extraction (Cu et Zn)
<b>Zn</b>	aérosols terrigènes, activités volcaniques, aérosols marins, végétation	industrie, métallurgie, énergie (charbon), déchets, transport, agriculture

D'autres métaux traces posent aujourd'hui de nombreuses questions environnementales : il s'agit des terres rares (*REE* pour *Rare Earth Elements*). Leur exploitation s'est fortement accélérée récemment leur donnant un rôle central dans le monde économique. En effet, ces éléments sont présents dans l'ensemble de nos appareils électroniques et utilisés dans divers procédés industriels (Arndt et Ganino, 2010) : Gd dans l'imagerie médicale (Kümmerer et Helmers, 2000), La et Ce pour l'industrie du verre, la métallurgie et la catalyse ou Nd et Pr dans

les aimants (Hirano et Suzuki, 1996 ; Goonan, 2011). L'impact environnemental se rencontre durant toutes les étapes industrielles, depuis l'extraction de ces éléments (en Chine pour la grande majorité depuis les années 2000, d'après l'USGS<sup>10</sup>) jusqu'à leur utilisation en passant par les procédés d'enrichissement (EPA, 2012).

### I. 3. 2. Comportement des éléments traces dans l'environnement

Bien que caractérisé par son affinité avec la phase aqueuse, le transport des éléments traces par voie atmosphérique est principalement réalisé par le biais d'aérosols. Avec leur faible taille pour certains (0,01–20 µm), ils peuvent être véhiculés sur de longues distances (Steinnes et Friedland, 2006), notamment au travers de nuages par capture dans les gouttelettes en cours de croissance *via* le phénomène de nucléation hétérogène fortement dépendant des conditions météorologiques (Desboeufs *et al.*, 2001). Un certain nombre de paramètres physico-chimiques vont influencer leur temps de séjour dans l'atmosphère, dont l'estimation varie de quelques jours à un mois au sein de la troposphère (jusqu'à 14 km d'altitude), et pouvant atteindre l'année dans la basse stratosphère vers les 14–30 km d'altitude (Flohner, 1973). Les paramètres jouant un rôle significatif dans le comportement peuvent être (Colbeck, 2008) :

- la **solubilité** : plus élevée pour les particules anthropiques que terrigènes (Jambon et Thomas, 2009) ; les aérosols anthropiques présentent donc un danger plus accru par la plus forte disponibilité des métaux pour l'environnement ; la solubilité permet de classer les éléments en trois catégories (Chester *et al.*, 1993) : insolubles (Fe, Al et en moindre mesure Pb), solubilité intermédiaire (Mn, Cd) et très solubles (Cu, Zn),
- le **pH** : joue directement sur l'adsorption et la solubilité (qui croît généralement en conditions acides) et donc sur le transport atmosphérique des métaux en inhibant leur adsorption sur les particules (Desboeufs *et al.*, 1999 ; Chester *et al.*, 2000) ; les cycles d'évapo-condensation dans le nuage tendent à acidifier l'aérosol (Deguillaume *et al.*, 2005),
- la **taille des particules** : la classe granulométrique majoritaire varie selon l'élément trace considéré (Chester *et al.*, 1993, 1994) ; les particules les plus fines comme celles transportant Cd, Pb ou Sn sont plus solubles que les particules plus grossières, cas de Fe ou Co (**Figure 7**),
- la **spéciation chimique** : définit la forme chimique et structurale dans laquelle se trouve un élément (sulfates, nitrates, chlorures, hydroxydes), les liaisons possibles avec la matière (comme la matière organique ou les carbonates, **Figure 8**) en tenant compte des diverses formes d'oxydoréduction ; à titre d'exemple, Pb se retrouve majoritairement sous forme organique ou halogénée (Lobinski *et al.*, 1993, 1994), alors que Cd est associé aux oxydes, hydroxydes et sulfures (Pacyna, 1987).
- la **réactivité** : interaction chimique avec des molécules organiques ou des carbonates (Zuo, 1995 ; Desboeufs *et al.*, 2005), voire être soumis aux réactions photoréductrices (Zhu *et al.*, 1993).

---

<sup>10</sup> <http://www.usgs.gov>

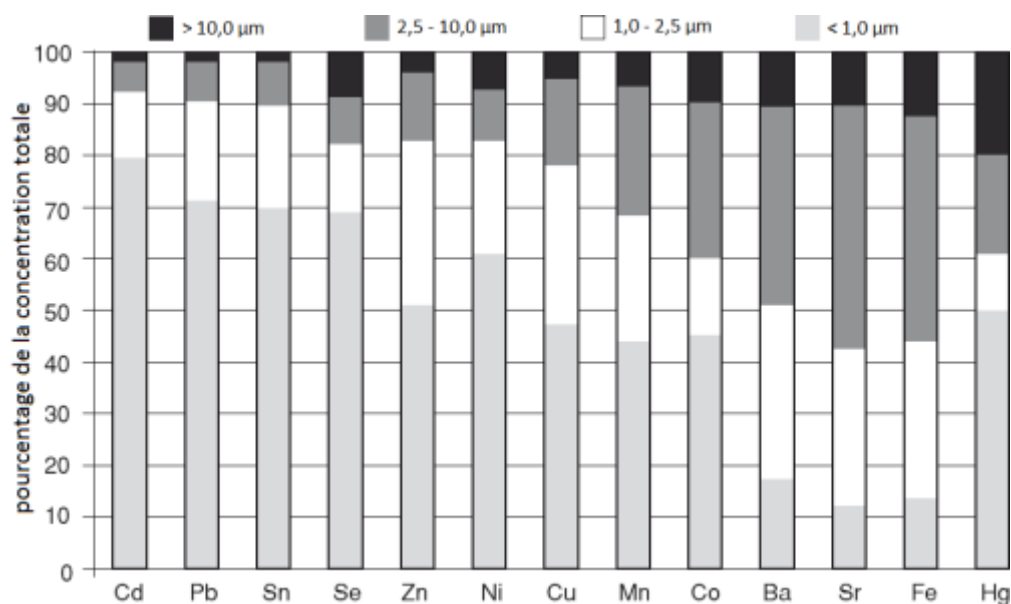


Figure 7. Distribution de chaque classe granulométrique des aérosols atmosphériques pour 13 éléments traces (d'après Colbeck, 2008)

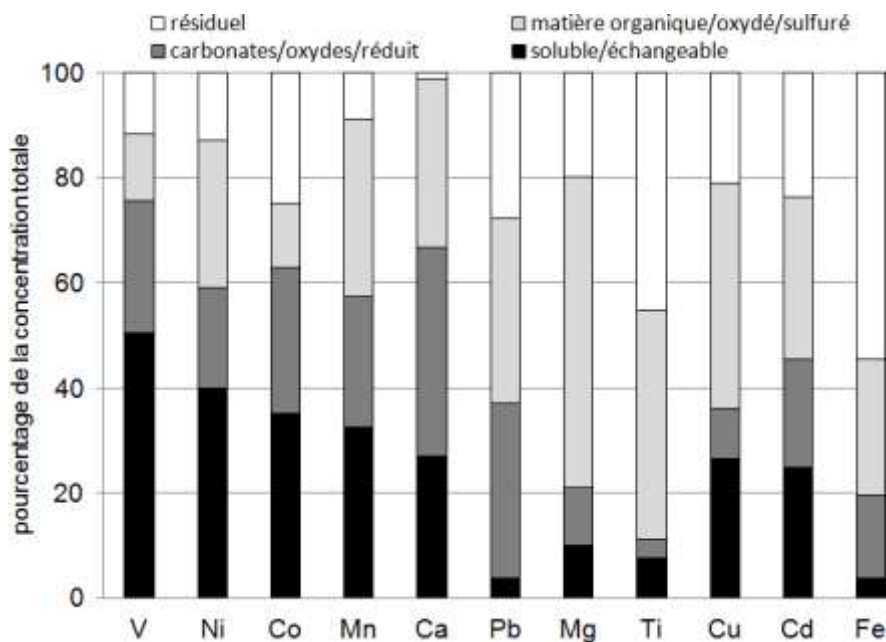


Figure 8. Partition des éléments traces entre les différents composants chimiques présents dans les aérosols atmosphériques (d'après Colbeck, 2008)

### I. 3. 3. (Éco)toxicité des éléments traces

Parmi tous ces éléments traces présents dans l'environnement, il est important d'en connaître les effets potentiels sur les organismes vivants pour déterminer leur impact. Certains d'entre eux sont dits « essentiels » en rapport avec les fonctions métaboliques de certains animaux et/ou végétaux, uniquement à faible dose : ils sont appelés oligoéléments. C'est le cas notamment de Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V et Zn ainsi que Cr et Sn chez les animaux (Adriano, 2001). Le cuivre et Fe, par exemple, interviennent au niveau sanguin, Co et Mn comme biocatalyseurs et Zn dans des fonctions endocriniennes. En revanche, les fonctions de Al ou encore de Ni ne sont pas encore clairement identifiées. Malgré ces fonctions indispensables, ces mêmes éléments peuvent, à forte concentration, présenter des effets néfastes pour la santé (Reichl et Perraud, 2010). C'est le cas notamment de

Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V ou Zn. *A contrario*, les éléments traces non cités précédemment ne présentent pas de caractère indispensable pour les organismes vivants et sont appelés éléments toxiques : ils entraînent, à tout niveau de concentration, des effets délétères pour la santé. On peut citer As, Cd, Cs, Hg, Pb, Sb ou Ti. Certains d'entre eux sont classés comme cancérigènes par le Centre International de Recherche sur le Cancer. C'est le cas notamment de As, Cd, ou Pb. Les troubles toxicologiques dépendent de l'élément considéré (Cornelis, 2005 ; Reichl et Perraud, 2010) : Cd et V sont responsables de troubles rénaux, Mn et Pb sont neurotoxiques... (d'après l'INRS<sup>11</sup> et l'INERIS<sup>12</sup>). Les intoxications aiguës (issues d'une exposition brève à forte concentration) sont à dissocier des intoxications chroniques (issues d'une exposition à faible concentration sur une longue période) (Ramade, 2007). De plus, la forme chimique de l'élément joue un rôle dans sa toxicité. Ainsi, la toxicité de As diminue avec son degré d'oxydation : As(V) est moins toxique que As(III), qui l'est encore moins que As(0) (Fowler, 1983). La spéciation des métaux émis doit donc être considérée pour en connaître l'impact réel. Il reste néanmoins de nombreuses interrogations quant aux effets de certains éléments trop faiblement concentrés dans l'environnement, comme pour les terres rares : la toxicité chronique met en avant des risques de pathologies pulmonaires (Schepers, 1955 ; Haley *et al.*, 1961 ; Peltier *et al.*, 1992 ; Zhang *et al.*, 2000). D'autre part, les effets croisés des métaux entre eux présentent encore trop d'inconnues.

L'absorption d'un élément chez un organisme entraîne son accumulation dans les différents niveaux du réseau trophique : c'est la **bioaccumulation**. D'un niveau hiérarchique à l'autre, on observe une amplification du phénomène due à l'alimentation : c'est le phénomène de **bioamplification** qui est d'autant plus important que l'organisme se situe en haut de ce réseau. C'est ainsi qu'au Canada dans les années 1960, la consommation de caribou a provoqué une accumulation de certains métaux (Cs et Sr) chez les Lapons par la contamination de l'aliment de base du caribou, le lichen (Liden et Gustafsson, 1967). Il est alors question d'écotoxicologie. Cependant, chaque compartiment de l'écosystème réagit différemment à la présence d'éléments traces dans le milieu.

## I. 4. Contamination azotée

Le terme azote – a-zote, « sans vie » en grec – provient de l'incapacité de la majorité des organismes vivants à assimiler l'azote atmosphérique, principal constituant du compartiment atmosphérique. La grande variété de degré d'oxydation de l'azote permet la constitution de nombreuses formes chimiques, toutes plus ou moins réactives, rendant ainsi le cycle biogéochimique de cet élément des plus complexes. Son recyclage se révèle être relativement rapide *via* le rôle central des organismes vivants.

### I. 4. 1. Cycle biogéochimique de l'azote

Le cycle biogéochimique de l'azote est l'un des cycles les plus complexes, en étroite relation avec ceux d'autres éléments majeurs, mettant en jeu de nombreuses molécules azotées (état d'oxydoréduction de -3 à +5) fortement réactives entre elles : oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), ammoniac (NH<sub>3</sub>). Les organismes vivants tiennent un rôle central dans les transformations chimiques au sein de ce cycle. Le compartiment atmosphérique constitue, de loin et en excluant les couches géologiques profondes (manteau et noyau), le réservoir principal d'azote avec ses 3,9·10<sup>9</sup> Mt d'azote, soit plus de 88,5 % du stock total d'azote. Cet élément est le constituant dominant de l'atmosphère (78 % en masse).

Les réactions chimiques faisant intervenir des molécules azotées sont nombreuses (**Figure 9**) : fixation (transformation du N<sub>2</sub> atmosphérique en formes assimilables), nitrification (conversion de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en deux étapes : nitrification et nitratation), ammonification (production de NH<sub>3</sub> / NH<sub>4</sub><sup>+</sup> à partir d'azote organique ou de la

<sup>11</sup> [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)

<sup>12</sup> [www.ineris.fr](http://www.ineris.fr)

réduction de  $\text{NO}_3^-$ ), dénitrification (réduction des  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{N}_2\text{O}$ , puis en  $\text{N}_2$  atmosphérique), assimilation (réduction des nitrates par les organismes vivants), recyclage de N organique (assuré par la décomposition microbienne au travers des réactions d'ammonification et de nitrification).

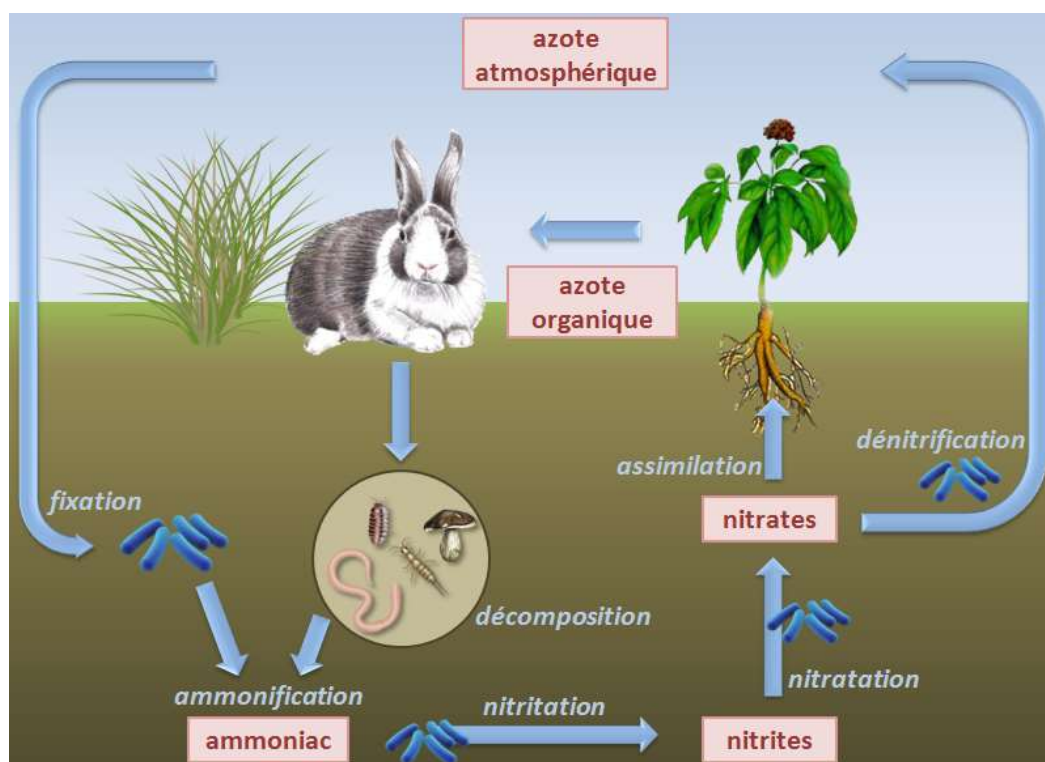


Figure 9. Principales réactions mises en jeu au cours du cycle biogéochimique de l'azote

#### I. 4. 2. Chimie de l'azote dans l'atmosphère

Avec 99,99 %, l'azote diatomique ( $\text{N}_2$ ) est la forme prépondérante de l'azote dans l'air devant  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}_3^-$  (Tableau 2). Les principaux échanges d'azote avec les autres réservoirs concernent la molécule la moins réactive,  $\text{N}_2$ , à travers les réactions de fixation et de dénitrification, dans lesquels les microorganismes jouent un rôle fondamental.

Les  $\text{NO}_x$  ont un rôle précurseur dans la nitrification et dans la formation de l'ozone ( $\text{O}_3$ ) au niveau de la troposphère (Bliefert et Perraud, 2008). En phase aqueuse, il y a formation d'ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  qui sont entraînés vers le sol par les précipitations ou fixés sur les aérosols (à partir de  $\text{NH}_3$  ou de  $\text{NO}_x$ ). De nombreuses réactions ont lieu entre les différents composés azotés, pouvant former des composés plus complexes comme les nitrates d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) ou des nitrates de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ). Les réactions photochimiques tiennent également un rôle central dans la chimie réactive de l'atmosphère par l'intervention des radicaux  $\text{OH}$ , entraînant par exemple la production de  $\text{NO}_x$  et  $\text{N}_2\text{O}$  à partir de  $\text{NH}_3$ .

**Tableau 2.** Principaux composés azotés dans l'atmosphère avec teneur et temps de résidence respectifs (d'après Delmas et al., 2005 ; Seinfeld et Pandis, 2006)

composé azoté	teneur volumique (%)	temps de résidence (τ)
N <sub>2</sub>	781	15 Ma
NO	5·10 <sup>-3</sup> –1·10 <sup>-1</sup>	1 j
NH <sub>3</sub>	10 <sup>-4</sup> –10 <sup>-3</sup>	20 j
N <sub>2</sub> O	3,1·10 <sup>-4</sup>	150 a
NO <sub>2</sub>	10 <sup>-5</sup> –10 <sup>-4</sup>	1 j
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ponctuel	10 s

#### I. 4. 3. Sources, dépôts et perturbations du cycle de l'azote

Les principales sources naturelles pour la partie atmosphérique du cycle biogéochimique de l'azote, synthétisées dans le **Tableau 3**, sont (Delmas *et al.*, 2005 ; Bliefert et Perraud, 2008) :

- les **océans**, en tant que producteurs de NH<sub>3</sub>, principalement au niveau côtier,
- les **sols**, avec ses microorganismes, dont les émissions sont liées au recyclage de l'azote (ammonification et dénitrification),
- les **animaux** sauvages, de façon marginale, sur la production de NO<sub>x</sub>,
- les **orages**, qui contribuent à la formation de NO et NO<sub>2</sub>, par les conditions de hautes pressions et hautes températures, à partir de N<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub> (productivité annuelle estimée entre 5 à 10 Tg d'azote selon les auteurs).

À ces sources naturelles, doivent être ajoutées les perturbations anthropiques qui tendent à modifier significativement la balance des flux d'azote au travers de diverses sources et puits supplémentaires (Pédro, 2007 ; Ramade, 2012) :

- la **combustion** (industrie, transport, chauffage...) est la cause prépondérante du dérèglement du cycle par l'émission de composés azotés fortement réactifs (NO<sub>x</sub>) pouvant former ozone et acide nitrique (20-32 Tg·a<sup>-1</sup>),
- l'**agriculture**, avec l'élevage et la culture, est un gros producteur de NH<sub>3</sub> (35 Tg·a<sup>-1</sup>),
- la **fixation industrielle** de N<sub>2</sub> atmosphérique depuis la seconde moitié du xx<sup>e</sup> siècle (procédé de Haber-Bosch) convertissant N<sub>2</sub> en NH<sub>3</sub> (80 Tg·a<sup>-1</sup>) à des fins agricoles,
- la **fixation biologique** d'azote par l'emploi de Fabaceae en agriculture (40 Tg·a<sup>-1</sup>),
- la **dénitrification** des terres agricoles émettant du N<sub>2</sub>O vers l'atmosphère.

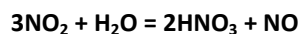
Du fait de ses nombreuses formes, l'estimation du dépôt total d'azote n'est pas chose aisée. La forme prépondérante d'azote dans les dépôts atmosphériques concerne NO<sub>3</sub><sup>-</sup> provenant des émissions de NO<sub>x</sub>, bien que NH<sub>3</sub> soit la principale émission atmosphérique par les activités humaines. Le dépôt atmosphérique particulaire d'azote est estimé entre 60 et 3 000 Tg·a<sup>-1</sup> (Duce, 1995).

**Tableau 3.** Sources atmosphériques naturelles et anthropiques des principaux composés azotés (d'après Delmas et al., 2005)

	source (Tg·a <sup>-1</sup> )	NOx	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>
naturelle	océans		2	8,2
	sols	6	4,5	2,4
	éclairs	5		
	animaux sauvages	4		0,1
	<b>total</b>	<b>15</b>	<b>6,5</b>	<b>10,7</b>
anthropique	combustibles fossiles	22	1,2	0,1
	combustion de biomasse	7	0,5	5,7
	fertilisation des sols	4	6,3	9
	plantes cultivées			3,6
	élevage			21,6
	<b>total</b>	<b>33</b>	<b>8</b>	<b>40</b>
<b>total global</b>		<b>44</b>	<b>14,5</b>	<b>50,7</b>

Les principales conséquences engendrées par ces dérèglements sur le plan écosystémique sont de deux types :

- l'**acidification** entraînant une diminution de la richesse spécifique des écosystèmes par les NOx précurseur de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) en milieu aqueux selon la réaction suivante :



Ce polluant est devenu le principal responsable des précipitations acides depuis la réduction drastique des émissions soufrées ces dernières décennies, en particulier dans les pays d'Europe Occidental (Smith et al., 2001) (**Tableau 4**),

- l'**eutrophisation**, voire la dystrophisation, des milieux naturels par les composés azotés dits eutrophisants (NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ce qui entraîne la prolifération d'espèces nitrophiles modifiant profondément les communautés.

**Tableau 4.** Émissions et dépôts de NOx et de SO<sub>2</sub> en France en 1990 et 1999 (d'après le MEDDE<sup>13</sup>)

	NOx (en 10 <sup>9</sup> g)			SO <sub>2</sub> (en 10 <sup>9</sup> g)		
	1990	1999	évolution	1990	1999	évolution
<b>émissions</b>	1 900	1 600	-16 %	1 200	800	-33 %
<b>dépôts</b>	720	850	+18 %	580	320	-45 %
<b>dépôts d'origine française</b>	440	600	+36 %	180	130	-28 %

<sup>13</sup> www.developpement-durable.gouv.fr



## I. 5. Les outils géochimiques dans le traçage environnemental

Plusieurs outils en géochimie offrent des informations en sciences de l'environnement, telles des signatures de processus ou encore de l'origine de polluants. Deux d'entre eux seront ici développés : les terres rares et l'isotopie.

### I. 5. 1. Les terres rares

Les terres rares, au sens le plus stricte du terme, incluent l'ensemble des éléments hautement électropositifs appartenant à la famille chimique des lanthanides, première ligne en aparté dans la classification périodique des éléments de Mendeleïev du lanthane (La) au lutécium (Lu). En effet, certaines études définissent les terres rares comme l'ensemble lanthanides (groupe IIIB), scandium (Sc) et yttrium (Y) (Ichihashi *et al.*, 1992 ; Pang *et al.*, 2002). Leur caractère incompatible (affinité avec les liquides résiduels donc incompatible avec les solides formés) a largement été exploité pour tracer le processus de cristallisation fractionnée aboutissant à la différenciation magmatique au sein du manteau terrestre (Banks *et al.*, 1994 ; Preston *et al.*, 2000). On les retrouve préférentiellement dans les roches magmatiques riches en minéraux carbonatés, et donc pauvres en silicates, telles que la carbonatite (gisements mondiaux principaux : Chine, États-Unis et Australie). Nous ne considérons, dans cette thèse, que la définition la plus stricte des terres rares, excluant ainsi Sc et Y.

#### Caractéristiques des terres rares

À l'exception du 61<sup>e</sup> élément – le prométhium (Pm) – n'existant pas sous forme stable, les terres rares rassemblent 14 éléments du lanthane au lutécium (**Tableau 5**) ayant des caractéristiques chimiques communes leur conférant un comportement environnemental similaire : six couches électroniques, rayon ionique important, état d'oxydation +3 dans la majorité des cas et électronégativité proche de celle de Ca, Na ou Sr (Henderson, 1984). Leur proximité physico-chimique réside dans leur structure électronique : les deux couches les plus externes sont identiques, seule la couche ( $n - 2$ ) diffère en nombre d'électrons. Deux éléments présentent cependant deux états d'oxydation : c'est le cas de Ce (+3 et +4) et de Eu (+2 et +3). Ces particularités permettent de caractériser les conditions d'oxydoréduction du milieu. De La à Lu, les rayons ioniques tendent à décroître avec l'augmentation du nombre d'électron sur la couche superficielle, pendant que l'électronégativité croît légèrement (de 1,10 à 1,27).

Ces 14 éléments sont usuellement divisés en trois groupes dont les limites varient selon les auteurs : terres rares légères (LREE pour *Light Rare Earth Elements*), moyennes (MREE pour *Medium Rare Earth Elements*) et lourdes (HREE pour *Heavy Rare Earth Elements*). Nous décidons de limiter ces groupes comme indiqué dans le **Tableau 5**.

**Tableau 5.** Symboles et numéros atomiques des 14 terres rares

	élément	symbole	numéro atomique		
LREE	lanthane	La	57	} terres cériques	
	cérium	Ce	58		
	praséodyme	Pr	59		
	néodyme	Nd	60		
MREE	samarium	Sm	62		
	europium	Eu	63		
	gadolinium	Gd	64		
	terbium	Tb	65		
HREE	dysprosium	Dy	66		} terres yttriques
	holmium	Ho	67		
	erbium	Er	68		
	thulium	Tm	69		
	ytterbium	Yb	70		
	lutécium	Lu	71		

### Traçage par les terres rares

Hormis la potentielle contamination en terres rares due à l'utilisation croissante de ces éléments, elles présentent en géochimie de l'environnement un intérêt tout particulier dans le traçage des sources et des processus environnementaux dans les systèmes géologiques (Preston *et al.*, 2000 ; Aubert *et al.*, 2001 ; Laveuf et Cornu, 2009) ou biologiques (Ichihashi *et al.*, 1992 ; Pang *et al.*, 2002). Elles sont fréquemment étudiées sous forme de profils normalisés pour effacer l'effet « dents de scie » des abondances naturelles en terres rares, résultat direct de l'effet Oddo-Harkins. Par convention, l'*Upper Continental Crust* (UCC) et le *Post-Archean Australian Shale* (PAAS) sont les deux matériaux de référence les plus couramment employées pour la normalisation (McLennan, 1994 ; Alibo et Nozaki, 1999 ; Aubert *et al.*, 2001). L'utilisation de l'un de ces deux matériaux modifie cependant que très peu le profil. Ainsi, une valeur inférieure à 1 montre un appauvrissement relatif au matériel de référence. À l'inverse, une valeur supérieure à 1 donne un enrichissement relatif. Il devient alors possible de déterminer les anomalies – naturelles ou anthropiques – permettant de caractériser des processus géochimiques ou des sources. C'est le cas notamment avec les éléments aux valences multiples : Eu et Ce. Dans le cas de Eu, il est incompatible sous forme trivalente. C'est sous sa forme divalente qu'il s'incorpore dans les minéraux calco-sodiques – les feldspaths plagioclases – par substitution de  $\text{Ca}^{2+}$  par  $\text{Eu}^{2+}$  (Weill et Drake, 1973 ; Vernières *et al.*, 1977). Les basaltes riches en anorthite (plagioclases calciques) sont donc affectés par une anomalie positive en Eu, alors qu'une roche granitique sera appauvrie en Eu à l'image de ses constituants minéraux (Aubert *et al.*, 2001), créant ainsi une anomalie négative en Eu (Gromet et Silver, 1983). De la même façon, Ce peut également présenter des anomalies en lien avec les conditions d'oxydoréduction du milieu. D'autres anomalies peuvent être uniquement dues à un apport anthropique.

Les terres rares peuvent également faire l'objet de traçage dans le domaine environnemental. Il est connu que la litière et la végétation jouent un rôle important dans le fractionnement et le recyclage de ces éléments dans le continuum atmosphère/végétation/sol/rivière (Stille *et al.*, 2006, 2009). Au niveau atmosphérique, l'étude des dépôts permet de retracer l'origine des éléments transportés. En effet, les sources anthropiques des grands centres urbains peuvent être enregistrés dans ces retombées (Zhang et Liu, 2004 ; Suzuki *et al.*, 2011), de même que les particules issues de l'altération des matériaux géologiques (Ferrat *et al.*, 2011). En revanche, ces traceurs ont très peu été étudiés chez les organismes intégrateurs de ces dépôts (*e. g.* mousses et lichens), souvent à l'échelle locale sans tenir compte des dissemblances possibles entre les espèces (Chiarenzelli *et al.*, 2001 ; Aubert *et al.*, 2006 ; Spickova *et al.*, 2010).

## I. 5. 2. Géochimie isotopique

C'est au début du  $xx^e$  siècle que Thomson et Aston découvrent l'existence des isotopes, éléments de numéro atomique semblables présentant des masses différentes. Cette diversité massique s'explique par le nombre de neutrons différent d'un isotope à l'autre. De cette caractéristique chimique, couplée aux différents compartiments biogéochimiques, est née la géochimie isotopique permettant de tracer des sources. En effet, la composition isotopique d'un compartiment donné (proportion de chacun des isotopes d'un même élément) peut présenter une signature spécifique issue du fractionnement isotopique, *i. e.* une préférence, lors de réactions physico-chimiques, pour certains isotopes. Trois éléments sont étudiés ici pour leur isotopie stable (N, C et Pb) ; les fractionnements isotopiques mis en jeu sont liés à la masse.

### Isotopes stables de C et de N

Les éléments majeurs présentent souvent divers isotopes. C'est le cas de C et de N, dont les proportions entre les isotopes varient (Berglund et Wieser, 2011) :

- le carbone :  $^{12}\text{C}$  (98,93 %) et  $^{13}\text{C}$  (1,07 %),
- l'azote :  $^{14}\text{N}$  (99,64 %) et  $^{15}\text{N}$  (0,36 %).

Les différents compartiments naturels sont caractérisés par des signatures isotopiques spécifiques en ces deux éléments. Celle-ci est définie par  $\delta$  (en ‰) qui compare le rapport isotopique R de l'échantillon par rapport à celui d'un matériel de référence (ici, PDB<sup>14</sup> pour C et l'air pour N) selon la relation suivante :

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{R_{\text{échantillon}} - R_{\text{PDB}}}{R_{\text{PDB}}} \times 1\,000 \quad R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$$

$$\delta^{15}\text{N} = \frac{R_{\text{échantillon}} - R_{\text{air}}}{R_{\text{air}}} \times 1\,000 \quad R = {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$$

Les applications environnementales de ces rapports isotopiques sont variées : le  $\delta^{13}\text{C}$  permet d'étudier l'évolution de la matière organique (Hayes *et al.*, 1999 ; Lehmann *et al.*, 2002), le  $\delta^{15}\text{N}$  pour mieux comprendre le cycle de N et les interactions avec la végétation (Davidson *et al.*, 1992). Plus spécifiquement, l'isotopie de N permet de déterminer l'origine des contaminants atmosphériques (**Figure 10**). L'azote accumulé par les organismes vivants dépendant des retombées atmosphériques gardent une signature isotopique permettant de caractériser l'origine de l'azote :  $\text{NO}_3^-$  apportent une signature  $\delta^{15}\text{N}$  négative aux mousses (-12 à -2 ‰) alors que les signatures positives (-1 à +6 ‰) sont associées aux  $\text{NO}_x$  (Pearson *et al.*, 2000) conformément aux signatures des différentes sources précédemment évoquées (**Figure 10**). Inversement, en s'intéressant uniquement à la fraction nitrate après dénitrification, la signature donne une valeur négative de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  en milieu urbain alors qu'elle devient positive en milieu montagnard (Liu *et al.*, 2012).

<sup>14</sup> Pee Dee Belemnite, coquille de *Belemnitella americana* du Crétacé (Caroline du Sud, USA)

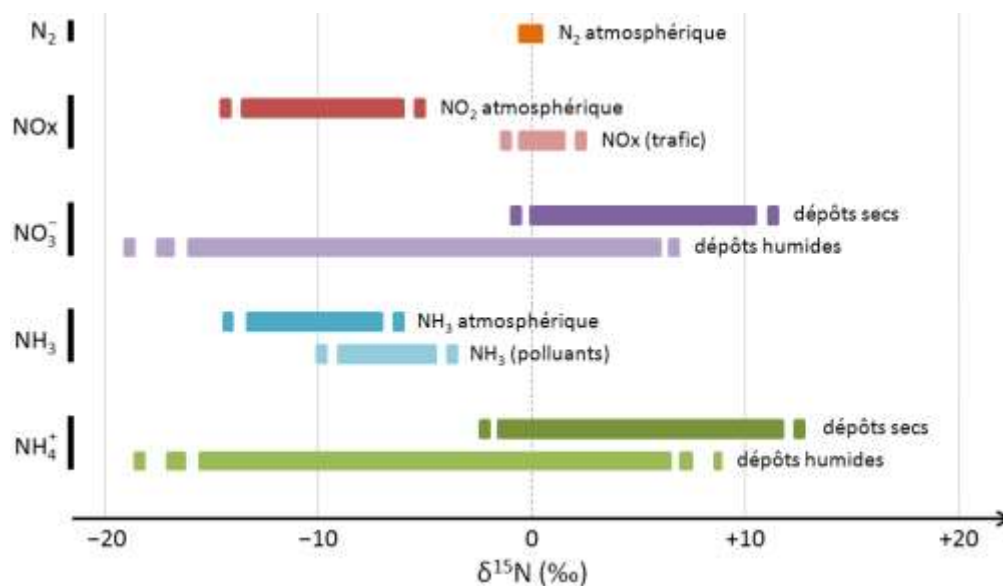


Figure 10. Distribution des signatures isotopiques  $\delta^{15}\text{N}$  des principales molécules azotées présentes dans l'atmosphère (d'après Moore, 1977 ; Heaton, 1986)

### Isotopes stables de Pb

Le plomb possède quatre isotopes stables :  $^{204}\text{Pb}$  (1,4 %),  $^{206}\text{Pb}$  (24,1 %),  $^{207}\text{Pb}$  (22,1 %) et  $^{208}\text{Pb}$  (52,4 %). Parmi eux,  $^{204}\text{Pb}$  est le seul isotope non radiogénique. Son abondance est donc identique depuis la formation de la Terre. Les trois autres isotopes ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ ) sont, quant à eux, produits de façon régulière au cours du temps (Doe, 1970) par désintégration radioactive  $\alpha$  de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ , respectivement.

En géochronologie, les rapports isotopiques sont fréquemment utilisés en fonction de l'isotope stable ( $^{204}\text{Pb}$ ) afin d'exprimer leur abondance. En revanche, dans les études environnementales, ce sont les isotopes  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$  qui sont les plus utilisés, la mesure analytique de l'isotope  $^{204}\text{Pb}$  étant souvent moins précise du fait de son abondance plus faible. Lors de la cristallisation d'un minéral, la composition isotopique est mémorisée ; il en va de même pour les minerais associés (Doe et Stacey, 1974). En effet, un massif ancien présentera moins d'éléments radiogéniques qu'un massif récent ; une signature est donc spécifiée selon l'âge du massif. Il est alors possible de distinguer les sources naturelles de Pb des sources anthropiques (Chow *et al.*, 1975 ; Bollhöfer et Rosman, 2000 ; Komárek *et al.*, 2008) car l'ensemble de Pb anthropique provient de sources précambriennes exogènes (les minerais de Pb exploités aux signatures propres), dont la signature isotopique diffère de celle des terrains géologiques français plus récents (Chiaradia et Cupelin, 2000). Il est donc possible de tracer l'origine anthropique dans les dépôts atmosphériques (particules, mousses, lichens, tourbières...) en déterminant les signatures isotopiques de Pb (Monna *et al.*, 1997 ; Véron *et al.*, 1999), d'autant que ces auteurs observent des différences dans les signatures selon qu'il s'agisse des émissions industrielles, automobiles ou issues du traitement des déchets. Ceci permet donc de distinguer l'origine des cortèges de polluants.

## II. La biosurveillance

Afin de suivre les contaminants et leurs impacts dans un environnement, un moyen simple et pertinent consiste à étudier les cibles principales de ces molécules néfastes, *i. e.* les êtres vivants et les écosystèmes. Il s'agit de la surveillance biologique ou biosurveillance. Depuis la moitié du XIX<sup>e</sup> siècle déjà, les lichens sont connus pour être sensibles aux changements de qualité de l'air, qualifiés d'« hygiomètre » (Nylander, 1866). Ce n'est que plus tard que le terme de « bioindicateur » fait son apparition. Plusieurs approches étant possibles selon le niveau d'observation – de la molécule à l'écosystème –, elle peut s'intéresser à l'humain (biosurveillance humaine) ou aux autres organismes vivants ou communautés de l'écosystème selon leur degré de sensibilité face à un contaminant dans l'eau, l'air ou les sols.

### II. 1. Généralités sur la biosurveillance

#### II. 1. 1. Différentes approches en biosurveillance

La biosurveillance concerne toute utilisation d'un organisme sensible à son milieu environnant pouvant faire état de ce dernier, soit par prélèvement direct depuis le milieu (biosurveillance passive), soit à travers la transplantation d'échantillons (biosurveillance active). Il devient donc important de définir, ici, les termes relatifs à la biosurveillance, en s'efforçant de différencier les mécanismes biologiques (bioaccumulation et bioamplification) des outils de diagnostic environnemental (biointégration, bioindication, biomarquage et bioaccumulation) (Garrec et van Haluwyn, 2002) :

- la **biointégration** : observation de changements structurels au niveau population/communauté en réponse à un stress environnemental sur la durée ; la biointégration peut être considérée comme de la bioindication à un niveau supérieur (il y a en effet souvent confusion entre ces deux termes),
- la **bioindication** : observation des réponses biologiques (morphologique, physiologique, tissulaire...) d'un organisme vivant (*i. e.* au niveau individuel) exposé à un contaminant,
- le **biomarquage** : utilisation de marqueurs aux niveaux de la biologie structurelle ou fonctionnelle (enzyme, physiologie, génétique...) indiquant une influence du milieu environnant sur les fonctions biologiques,
- la **bioaccumulation** : outre le mécanisme naturel par lequel une substance présente dans l'environnement s'accumule dans l'organisme (à ne pas confondre avec la bioamplification qui correspond à la concentration de ces substances d'un niveau trophique à l'autre), cette technique vise à déterminer les teneurs en éléments chimiques bioaccumulés depuis l'environnement (illustration de la qualité de l'environnement dans lequel croît cet organisme).

Depuis les premières études biologiques sur la qualité de l'air (Swieboda et Kalemba, 1978), plusieurs végétaux sensibles ont été développés pour la surveillance de divers polluants : SO<sub>2</sub> par les lichens (Hawksworth et Rose, 1970), O<sub>3</sub> par le tabac (Garrec et Livertoux, 1997), métaux par les mousses (Berg et Steinnes, 1997a), radionucléides par les lichens (Ellis et Smith, 1987), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par le chou (Kipopoulou *et al.*, 1999). Un intérêt tout particulier est porté sur les micropolluants pour lesquels la teneur atmosphérique est si faible qu'il devient presque impossible de les mesurer. La biosurveillance apparaît donc

comme nécessaire (Mersch et Claveri, 1998). Le principe de bioaccumulation est également mis en œuvre dans la question de dépollution de l'air intérieur (Wolverton *et al.*, 1984).

Seules les approches passives de bioaccumulation et biointégration seront développées ultérieurement. Par souci de clarté linguistique, nous nous efforcerons d'employer la notion de « bioindication » plus assimilée dans la communauté scientifique pour traiter la « biointégration ». Nous allons maintenant détailler les trois modèles d'étude nous intéressant dans cette thèse, à savoir les lichens, les mousses et les écorces.

## II. 1. 2. Biosurveillance par les lichens

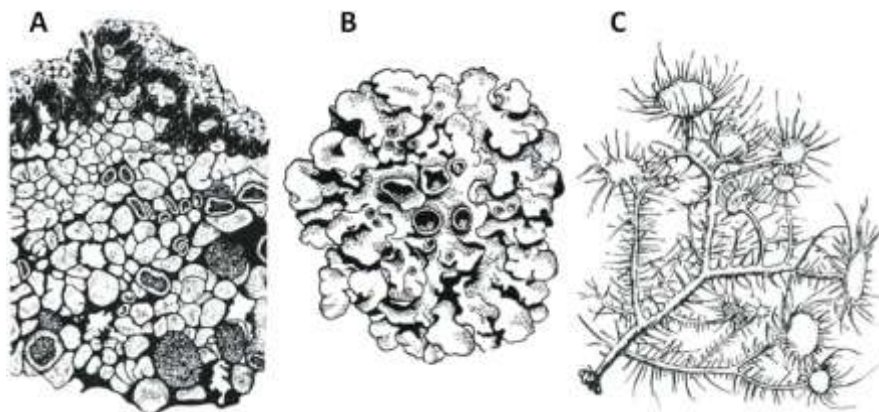
Avec 25 000 espèces différentes, les lichens représentent près de 6 % de la couverture terrestre (Nash, 2008b). Capables de coloniser des milieux biogéographiquement très variés, jusqu'à des conditions les plus extrêmes dans lesquels aucun des deux partenaires de la symbiose ne s'accommoderait isolément, ils jouent des rôles primordiaux pour les écosystèmes (comme la mise en place des sols). De ce fait, ils participent au transfert des éléments chimiques au sein des écosystèmes, et donc des cycles biogéochimiques, tant pour les éléments majeurs que pour les éléments traces.

### Biologie des lichens

Groupe polyphylétique, c'est en 1869 que les lichens ont été reconnus comme organismes doubles (van Haluwyn et Lerond, 1993), associations symbiotiques stable et indépendante entre deux partenaires :

- le **mycosymbiote** (champignon) : avec près de 20 000 espèces, les cellules du champignon sont appelées des hyphes, formant des filaments plus ou moins ramifiés,
- le **photosymbiote** ou phycosymbiote (algue *s. l.*) : avec une quarantaine d'espèces différentes, assurées soit par une Chlorophyceae (chlorolichen), soit par une Cyanophyceae (cyanolichen), les cellules algales sont appelées des gonidies.

La nomenclature de l'association est basée sur le partenaire fongique. Chaque espèce de lichen correspond à une espèce distincte de champignon (ce qui n'est pas le cas pour le partenaire algal). Ce dernier est également responsable de la morphologie du thalle lichénique (van Haluwyn et Lerond, 1993) : crustacée, foliacée, fruticuleux... (**Figure 11**). Les lichens sont connus pour leur croissance lente responsable de leur longévité : du mm au cm par an pour les espèces foliacés. Le taux de croissance varie selon l'espèce considérée et le milieu de vie. À l'exception des espèces rupicoles crustacées utilisées en paléoclimatologie, une même espèce peut présenter de larges gammes de croissance causées par divers effets environnementaux (climatologie, nature du substrat, compétition entre thalles...) rendant impossible la définition d'une loi de croissance (Armstrong et Bradwell, 2011).



**Figure 11.** Thalles de lichen : crustacé (A), foliacé (B) et fruticuleux (C) (Ozenda, 2006)

## Relations biochimiques

Le caractère photosynthétique qu'offre le partenaire algal permet une indépendance vis-à-vis de la source énergétique (nutrition carbonée). Le champignon participe à son tour dans cette association au travers des nutriments hydrique et minérale par simple prélèvement depuis son environnement. Ce dernier partenaire offre également une protection contre les agressions environnementales (UV ou dessiccation).

L'ensemble du thalle est capable de sustenter la **nutrition hydrique** par absorption de l'eau depuis le milieu environnant, soit directement par la pluie, soit au travers de l'humidité ambiante présente dans l'air. La rétention en eau est cependant relativement faible (environ 10 % de la masse), en particulier par temps sec, offrant la faculté de passer à l'état de vie ralentie (fonctions vitales réduites). Le retour à une activité biologique normale – reviviscence – est rapidement assuré par humidification du thalle.

La **nutrition carbonée** est généralement rendue possible par l'activité photosynthétique réalisée par le photosymbiote. Un transfert glucidique du partenaire algal vers le mycosymbiote se produit à travers des hydrates de carbones solubles (Richardson, 1985).

La **nutrition azotée** peut être réalisée au travers de substrats différant selon le partenaire algal :

- la fixation de  $N_2$  atmosphérique est uniquement assurée par les cyanobactéries chez les cyanolichens, permettant une plus grande accumulation d'azote (Palmqvist *et al.*, 2002),
- l'azote inorganique provenant de l'atmosphère correspond à la source dominante chez les chlorolichens, avec deux formes prélevées à parts égales (Hauck, 2010) :
  - $NH_4^+$ , fixé sur les sites d'échanges cationiques extracellulaires constitués de fonctions carboxyliques et hydroxyliques (Brown et Brown, 1991 ; Richardson, 1995), se prélève et se libère très facilement (Miller et Brown, 1999 ; Tozer *et al.*, 2005). Dans le compartiment intracellulaire,  $NH_4^+$  est rapidement converti en acide aminé, perdant ainsi son caractère cytotoxique (Neuhäuser *et al.*, 2007). Dans l'environnement,  $NH_4^+$  est la forme azotée majoritairement assimilée devant  $NO_3^-$  et N organique (Dahlman *et al.*, 2004),
  - $NO_3^-$ , apportés notamment par ruissellement le long du tronc (Levia, 2002), sont non négligeables dans la nutrition en azote inorganique. Ils sont également responsables de la limitation de l'abondance des espèces corticoles (Schmull *et al.*, 2002),
- les sources d'azote organique sont les acides aminés et, pour les lichens ornithocoprophiles, l'urée (Legaz et Brown, 1983 ; Pérez Urria et Vicente, 1985).

Enfin, la **nutrition minérale** concerne un certain nombre d'éléments chimiques non cités jusque-là. Parmi eux, il convient de dissocier :

- les macronutriments, indispensables à haute dose (plus de 100 mg par kg de matière sèche) : H, O, P, S, K, Ca et Mg,
- les micronutriments, également appelés oligoéléments, indispensables à faible dose (moins de 100 mg par kg de matière sèche) : B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Si et Zn.

Le caractère indispensable relève souvent d'association avec des protéines (métalloprotéines). Cependant, à trop forte dose, certains éléments deviennent toxiques. Les éléments non mentionnés ici sont, jusqu'à preuve du contraire, non indispensables pour les lichens et bien souvent toxiques quelle qu'en soit la teneur (As, Cd, Pb, Sb, Sn...). Le prélèvement de tous ces éléments minéraux s'effectue majoritairement depuis les dépôts atmosphériques par l'intermédiaire de la surface du thalle (Nieboer *et al.*, 1978).

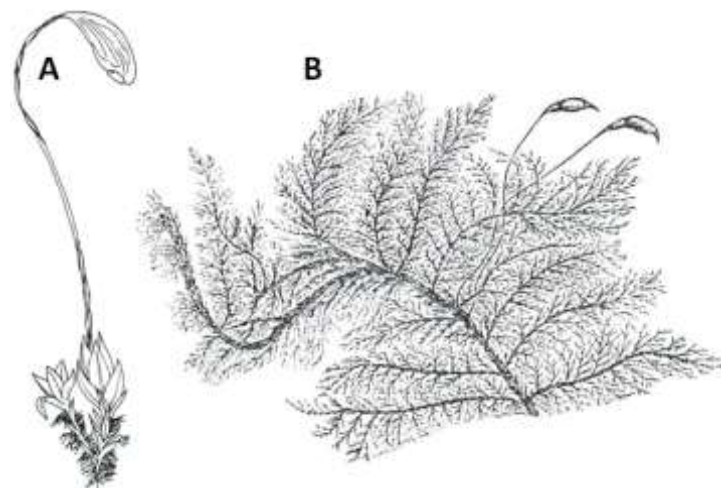
## Sensibilité face à la pollution atmosphérique

Certaines caractéristiques biologiques des lichens rendent ces organismes sensibles aux polluants atmosphériques, et ainsi, permettent leur utilisation en biosurveillance de la qualité de l'air (van Haluwyn et Legendre, 1993 ; Conti et Cecchetti, 2001). Contrairement aux plantes, ils n'ont ni cuticule, ni système racinaire, ni système d'excrétion et de régulation des échanges gazeux et constituent des populations stables et pérennes.

De plus leur longévité et leur activité biologique quasi-annuelle (en particulier pendant les périodes humides propices aux dépôts atmosphériques) les transforment en organismes capables d'accumuler trois fois plus de contaminants atmosphériques qu'une feuille d'arbre (Loppi *et al.*, 1997a) et deux fois plus que la partie végétative de plantes herbacées (Bargagli, 1993). Par conséquent, ils sont davantage soumis aux effets néfastes de ces polluants. Enfin, ces organismes ont la spécificité de synthétiser des acides lichéniques capables de complexer les éléments inorganiques (Hawksworth et Rose, 1976), ce qui favorise la capture des éléments présents dans l'atmosphère.

### II. 1. 3. Biosurveillance par les mousses

Le groupe des mousses *s.l.* (Bryophytes) appartient aux plantes à caractères rudimentaires sans tissus conducteurs et aux organes (tiges, feuilles et racines) relativement simplifiés (**Figure 12**). Ils descendent des premiers organismes ayant conquis le milieu terrestre à partir des algues vertes. Ils restent inféodés aux milieux humides et peu ensoleillés. On estime à 25 000 le nombre total d'espèces de Bryophytes sur Terre, dont 15 000 espèces de vraies mousses, les Bryopsidées (Ozenda, 2006).



**Figure 12.** Formes variées chez les mousses : les mousses des genres *Funaria* (A) et *Hypnum* (B) (Ozenda, 2006)

L'absence de système racinaire nécessite une absorption depuis l'atmosphère par le système feuillé. Cette absorption est facilitée par la perméabilité des tissus et la mince cuticule qui constitue la couche supérieure des « feuilles ». Ces organismes sont, de ce fait, très dépendants des dépôts humides capables d'apporter tant l'eau que les éléments minéraux nutritifs et tout élément présent dans l'atmosphère. Comme chez les lichens, certaines espèces sont douées de reviviscence sur plusieurs années (Jahns, 2011).

À partir des années 1960, les mousses font l'objet du suivi de la contamination atmosphérique telle que la contamination plombée (Rühling et Tyler, 1968). La biosurveillance par ce groupe végétal s'est, depuis, nettement développée. De nos jours, la surveillance par les mousses fait l'objet d'un réseau de suivi des retombées atmosphériques métalliques à partir de cinq espèces de Bryopsidées (*Hylocomium splendens*, *Hypnum cupressiforme*, *Pleurozium schreberi*, *Scleropodium purum*, *Thuidium tamariscinum*) par le réseau national BRAMM (Gombert *et al.*, 2005) et son extension européenne au sein du PIC végétation (Harmens *et al.*, 2013).

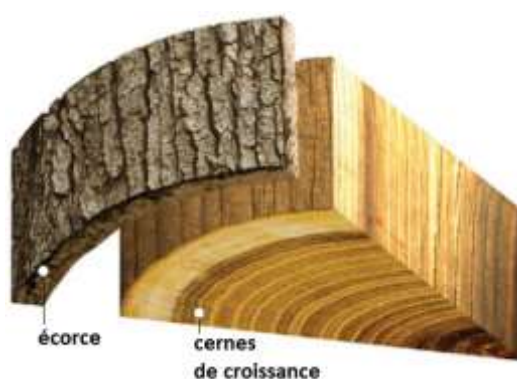
### II. 1. 4. Biosurveillance par les écorces

Tout arbre contient, en partie superficielle du tronc, des branches et des racines, une couche protectrice issue de l'accumulation de cellules produites par et en périphérie de l'assise cambiale incluant liber et rhyti-



dome. Il s'agit de l'écorce (**Figure 13**). Depuis que le lien direct entre acidité de l'écorce et teneur en SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère est connu (Staxäng, 1969 ; Grodzińska, 1977), les écorces ont fréquemment été employées en biosurveillance tant pour les éléments majeurs (Takala *et al.*, 1991 ; Schulz *et al.*, 1997, 2001) que pour les éléments traces (Barnes *et al.*, 1976 ; Laaksovirta *et al.*, 1976 ; Lötschert et Köhm, 1978 ; Swieboda et Kalem-ba, 1979 ; Huhn *et al.*, 1995 ; Berlizov *et al.*, 2007).

L'écorce présente un avantage non négligeable en matière de surveillance biologique du fait de sa grande disponibilité, notamment en zones fortement anthropisées dans lesquelles il devient difficile de trouver des matrices biologiques indicatrices. Plus de 40 espèces ont été utilisées à ces fins en Europe, dont les plus courantes sont : *Acer platanoides* L., *Fraxinus excelsior* L., *Quercus robur* L., *Tilia cordata* Mill., *Picea abies* (L.) H. Karst ou encore *Pinus sylvestris* L. (Catinon, 2010).



**Figure 13.** Coupe transversale d'un tronc d'arbre : la couche la plus externe représente l'écorce (d'après *Encyclopaedia Britannica*, 2008)

### II. 1. 5. Avantages et limites de la biosurveillance

Il apparaît pertinent de coupler les différentes méthodes de biosurveillance en s'intéressant aux apports de chacune d'entre elles. Par exemple, des études sur le long terme tendent à montrer une réponse plus lente de la flore lichénique (bioindication) face aux modifications des concentrations en polluants atmosphériques (bioaccumulation) (Loppi *et al.*, 1998). Les principaux avantages qu'offre la biosurveillance sont :

- une approche globale : en étudiant la réponse biologique, l'ensemble des contaminants du milieu est pris en considération, en intégrant à la fois la dimension temporelle et la dimension spatiale, approche complémentaire aux capteurs physico-chimiques,
- une simplification protocolaire : la biosurveillance passive ne nécessite pas d'anticipation particulière ; seule une récolte du matériel biologique ubiquiste est réalisée au moment souhaité, facilitant l'accessibilité des données.

En revanche, ces outils posent un certain nombre de questions à ce jour non résolues qu'il est impératif de limiter pour une meilleure interprétation :

- l'absence de précision sur l'enregistrement spatial : pollution locale ou pollution de fond,
- l'absence de précision sur l'enregistrement temporel : quelle intégration ? temps de résidence ?
- l'effet d'un polluant peut être masqué par le polluant dominant et/ou le plus néfaste,
- l'impossibilité de remonter à la concentration en polluant dans le milieu atmosphérique,
- la difficulté de trouver des matrices biologiques dans les environnements trop pollués,
- le manque de données sur les effets biologiques causées par les contaminants.

## II. 2. Bioaccumulation

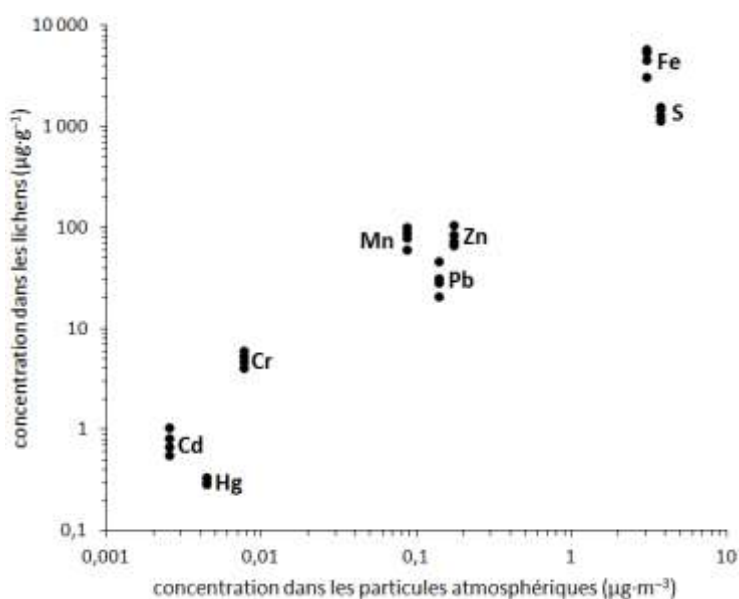
En tout premier lieu, et parce qu'il s'agit de l'outil de biosurveillance dominant dans cette thèse, il s'avère important de préciser le cheminement mis en jeu pour aboutir aux données issues de la bioaccumulation. L'ensemble des éléments présents dans l'atmosphère peuvent être accumulés par les organismes sensibles selon leur nature : azote et métaux à rôle physiologiques ou non.

### II. 2. 1. Concentration atmosphérique *versus* concentration bioaccumulée

Très tôt dans l'étude de la bioaccumulation, les chercheurs ont essayé de mettre en relation les concentrations élémentaires enregistrées dans les organismes modèles (masse de l'élément par unité de masse fraîche) avec celles présentes dans l'atmosphère. Des travaux menés sur les lichens (Saeki *et al.*, 1977 ; Rossbach *et al.*, 1999) ou les mousses (Ross, 1990 ; Berg *et al.*, 1995 ; Thöni *et al.*, 1996 ; Berg et Steinnes, 1997a ; Schintu *et al.*, 2005 ; Fowler *et al.*, 2006) ont permis de montrer plusieurs tendances concernant les éléments traces (Aboal *et al.*, 2010) :

- des corrélations sont toujours positives pour Cd et Pb, Pb étant l'élément le mieux enregistré (Rühling et Tyler, 2004),
- des corrélations sont souvent significatives pour As, Fe, V et Zn,
- pas de relation précise pour Cu, Mo et Ni,
- peu ou pas de significativité pour Cr et Mn.

Cependant, il n'est pas surprenant que ces deux types de teneurs soient linéairement liés, en particulier avec l'utilisation d'échelles logarithmiques (**Figure 14**) : cette relation illustre simplement l'abondance naturelle caractéristique de tout environnement (roches, sols, eaux...) qui se répercute sur les organismes vivants dont ceux utilisés en bioaccumulation. Il est donc difficile de définir la teneur atmosphérique, d'autant plus qu'elle est instantanée, à partir d'une simple concentration mesurée dans un lichen ou une mousse, elle-même le résultat d'une intégration dans le temps. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'il est question de comparer les espèces entre elles, leur capacité d'absorption élémentaire ne permettant pas d'établir une règle universelle (Bargagli *et al.*, 2002 ; Szczepaniak et Biziuk, 2003 ; Bergamaschi *et al.*, 2007).



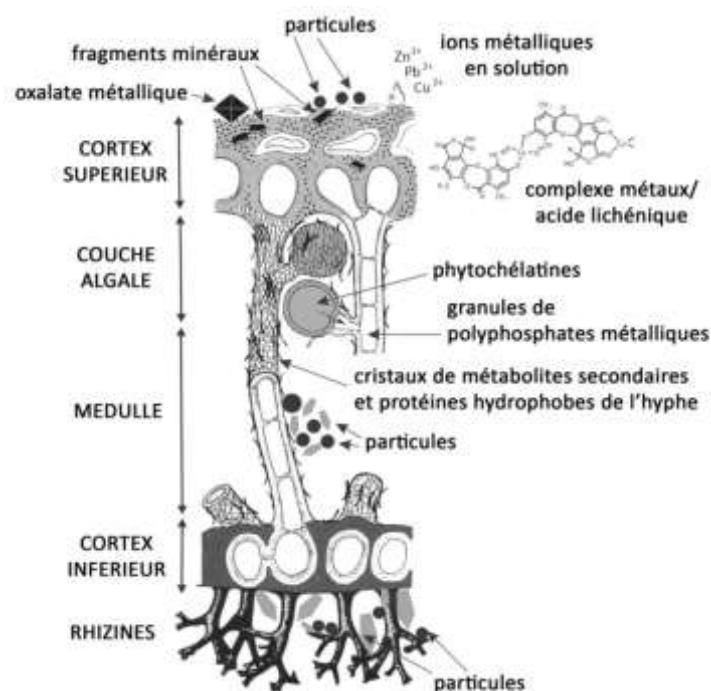
**Figure 14.** Relation entre les teneurs en métaux dans des lichens du genre *Parmelia* et dans les particules atmosphériques dans la ville de Sendai au Japon entre 1971 et 1974 (d'après Saeki *et al.*, 1977)

## II. 2. 2. Mécanismes d'accumulation des métaux

Les mécanismes d'accumulation des métaux sont listés ici pour les lichens, chez qui ces mécanismes sont *a priori* les mieux compris. Il s'agit, néanmoins, plus d'une compréhension moléculaire/atomique que d'influence sur l'enregistrement dans des conditions proches de la réalité. L'ensemble des éléments chimiques apporté par voie humide ou sèche – les dépôts particulaires pouvant être *a posteriori* remis en solution par une pluie par exemple –, vont être directement déposés sur la surface foliaire, le thalle lichénique ou le brin de mousse. Les particules contenant des métaux vont ensuite pouvoir être piégées (en particulier pour les oxydes, sulfates et sulfites insolubles), et mettre en jeu des mécanismes biologiques extra- et intracellulaires permettant l'accumulation de ces éléments (Nieboer *et al.*, 1978 ; Richardson, 1992 ; Sarret *et al.*, 1998) que nous allons détailler, en nous appuyant principalement sur les lichens (**Figure 15**). Il est cependant important de ne pas négliger les processus de désorption pouvant modifier la teneur résultant de la bioaccumulation.

### Le piégeage particulaire

Les particules atmosphériques riches en éléments traces sont souvent insolubles, à l'exception de l'adsorption gazeuse. De ce fait, l'accumulation s'effectue directement à l'intérieur de la matrice biologique (au niveau de la médulle centrale pour les lichens). À titre d'exemple, la structure en réseaux chez *Xanthoria parietina* présente 18 % d'espace libre (Collins et Farrar, 1978). Ce piégeage est néanmoins facilement lessivable par lavage acide (Richardson, 1992). Ce mécanisme est comparable à de la filtration passive de particules.

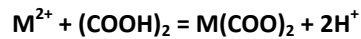


**Figure 15.** Différentes voies d'accumulation métallique dans le lichen : particules déposées à la surface du thalle, piégeage des particules dans la médulle, adsorption dans l'espace intercellulaire aux macromolécules des parois cellulaires, complexation extracellulaire avec les acides organiques comme les oxalates, complexation intracellulaire aux metalloprotéines (d'après Society, 2006)

### L'adsorption extracellulaire

Le principal mécanisme d'accumulation métallique par les lichens constitue l'adsorption, *i. e.* la fixation de surface par des liaisons chimiques plus ou moins fortes, au niveau extracellulaire (Nieboer *et al.*, 1978 ; Richard-

son, 1992). Ce processus passif met en jeu l'échange extracellulaire entre cations, ces derniers ayant pu être solubilisés depuis des particules, les mêmes mécanismes élaborés dans leur capacité à altérer les roches (Syers et Iskandar, 1973). Cet échange est réalisé par des liaisons de type Van der Waals (Ekmekyapar *et al.*, 2006) au niveau de sites protonés (acides carboxyliques, enzymes, chitine...) disponibles sur les parois cellulaires des deux partenaires lichéniques (Tyler, 1989). La déprotonation offre un site de liaison pour les cations métalliques  $M^{2+}$  selon la réaction suivante :



Il s'agit d'un processus rapide (Klos *et al.*, 2005 ; Ekmekyapar *et al.*, 2006) et réversible dont l'affinité dépend du pH, de la teneur de l'élément, de sa valence et de sa nature (Nieboer et Richardson, 1980). Par exemple, l'ordre d'affinité rencontré chez *Umbilicaria muhlenbergii* est  $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > K^+$ . Les métaux peuvent être groupés selon trois classes (Nieboer et Richardson, 1980) :

- les ions de classe A ( $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cs^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Sr^{2+}$ ) se liant davantage aux acides carboxyliques et autres composés oxygénés,
- les ions de la classe B ( $Cu^+$ ,  $Pb^{4+}$ ) se liant avec des composés oxygénés, azotés ou soufrés essentiels (type acides aminés ou enzymes) ce qui donne le caractère toxique à l'élément en question,
- les ions de la classe intermédiaire ( $As^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) avec des comportements intermédiaires.

### L'adsorption intracellulaire

À l'instar des éléments majeurs indispensables pour les fonctions métaboliques comme K ou Ca, les éléments traces peuvent également être internalisés à l'intérieur des cellules. Ce mécanisme passif est cependant plus lent et moins intense que l'adsorption extracellulaire (Beckett et Brown, 1984) avec une cinétique de type Michaelis-Menten jusqu'à saturation (Brown et Beckett, 1984) ; il dépend fortement de processus physiologiques. Cette adsorption ne concerne pas tous les métaux :  $Cu^{2+}$  est concerné par ces transferts, contrairement à  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ou  $Sr^{2+}$  (Nieboer *et al.*, 1978).

### La désorption

Bien qu'il n'existe pas de mécanisme d'excrétion à proprement parlé chez les lichens (van Haluwyn et Lerond, 1993), des échanges ioniques permettent le relargage d'éléments dans le milieu environnant. Deux mécanismes sont notables :

- la **compétition cationique** : l'adsorption extracellulaire faisant intervenir des liaisons réversibles, la désorption est donc inéluctable ; par exemple, en condition contrôlées, l'immersion d'une matrice biologique dans une solution concentrée permet l'échange d'éléments par d'autres (Richardson et Nieboer, 1981),
- la **solubilisation d'éléments solubles** (Prussia et Killingbeck, 1991 ; Bargagli, 1993) posant la question d'un potentiel effet de « lessivage » par les précipitations.

Cependant, peu de données sont accessibles en conditions naturelles du fait des niveaux de concentrations beaucoup plus faibles, alors qu'il s'avère indispensable de poser les questions relatives à la période d'intégration et à l'état d'équilibre pour interpréter correctement les données de bioaccumulation. Dans le cas de contamination chronique, il n'y a pas lieu de tenir compte du temps de résidence si l'on estime la mise en place d'un état d'équilibre entre les entrées et les sorties du système (Brown et Brumelis, 1996 ; Couto *et al.*, 2004). En revanche, lors d'une contamination de courte durée, il est important d'en tenir compte. Le temps de résidence est par exemple estimé à quelques années pour les métaux chez les lichens (Walther *et al.*, 1990).

### II. 2. 3. Mécanismes d'accumulation de l'azote

Contrairement aux éléments traces, l'azote est un élément constitutif de tout être vivant. L'accumulation azotée par les lichens a déjà été traitée précédemment (cf. § II.1.2 de cette présente partie). En dehors de la fixation de N<sub>2</sub> atmosphérique par les cyanolichens, la nutrition est assurée par deux types d'ions : NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Les premiers sont soit fixés sur sites d'échanges cationiques extracellulaires, soit transformés en acides aminés dans le milieu intracellulaire. Concernant les ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, les échanges sont effectués activement par gradient électro-chimique, comme tout autre anion, et sont donc moins intenses (Nieboer *et al.*, 1978).

### II. 2. 4. Facteurs d'influence

L'enregistrement de contaminants par le modèle biologique pose de nombreuses questions quant à l'origine des éléments enregistrés. La variabilité dans les concentrations enregistrées peut être élevée (Loppi *et al.*, 1997b ; Chiarenzelli *et al.*, 2001 ; Rizzio *et al.*, 2001) ayant pour causes l'âge, la morphologie du lichen ou encore les conditions microclimatiques (Chiarenzelli *et al.*, 2001). Cette variabilité est plus importante dans les parties internes du lichens probablement due au piégeage de particules minérales (Loppi *et al.*, 1997b ; Godinho *et al.*, 2009). De nombreux auteurs ont ainsi cherché à démontrer l'influence des différents paramètres (tronc d'arbre servant de support, espèce lichénique choisie, *etc.*) permettant de mieux interpréter les concentrations ainsi obtenues. Ces facteurs d'influences sont :

- la **nature du substrat** : des observations comparatives entre diverses natures du substrat (écorce ou roche, espèce de l'arbre support) suggèrent une influence potentielle sur les teneurs lichéniques pour les macronutriments (Prussia et Killingbeck, 1991) alors que la majorité des éléments traces semblent non influencés (Sloof et Wolterbeek, 1993a). La production d'acides lichéniques agissant sur l'absorption cationique du substrat (dissolution de la roche, chélation d'éléments par les acides...) peut laisser supposer une influence du substrat sur l'enregistrement (Markert et de Li, 1981 ; Debruin et Hackenitz, 1986 ; Sloof et Wolterbeek, 1993a). Il apparaît néanmoins une absence d'influence du pH de l'écorce sur la bioaccumulation en azote (Spier *et al.*, 2010),
- l'**espèce considérée** : des différences d'accumulation sont observées entre organismes, familles ou espèces, en particulier lorsqu'il est question de changement de type de thalle lichénique (Thöni *et al.*, 1996 ; Szczepaniak et Biziuk, 2003 ; Bergamaschi *et al.*, 2007 ; Basile *et al.*, 2008). Bien que les mousses aient une préférence pour les éléments dits lithophiles (Al, As, Cr, Fe, Mn, Ni et Ti) et les lichens pour les éléments atmosphériques (Cd, Cu, Hg, Pb, V et Zn) (Bargagli *et al.*, 2002) en lien avec la meilleure intégration des dépôts particuliers par les lichens (Reimann *et al.*, 1999), aucune généralisation n'est possible car trop fortement dépendante de l'élément considéré,
- les **conditions environnementales** : la température et le pH influencent la sorption/complexation (l'acidité tend à libérer les ions adsorbés), ainsi que la compétition des ions entre eux (Gjengedal et Steinnes, 1990),
- les **solutions liées à la végétation** : la composition du ruissellement le long du tronc est variable d'une espèce à l'autre (Patterson, 1975 ; Catinon *et al.*, 2012), ce qui peut influencer la bioaccumulation (Hauck et Gross, 2003). Il n'est pas exclu que le pluviollessivat, bien que moins concentré que le ruissellement le long du tronc, puisse également agir,
- la **saisonnalité** : il est connu que certains teneurs lichéniques en éléments majeurs et biogènes peuvent varier selon la saison ; c'est le cas, par exemple, de Mn (Prussia et Killingbeck, 1991).

## II. 3. Bioindication

La seconde méthode de biosurveillance qu'il est utile de détailler est la bioindication (biointégration selon la définition de van Haluwyn et Lerond (1993)). Elle est basée sur la présence et/ou l'absence d'espèces clefs au sein d'un écosystème. Cela nécessite de connaître les paramètres écologiques influençant la répartition de ces espèces clefs, ainsi que leur sensibilité face aux polluants recherchés. Seul l'exemple de la bioindication par les lichens sera développé ici, la seule utilisée dans ce travail de thèse.

### II. 3. 1. Écologie et sensibilité des lichens

En France on dénombre près de 2 500 espèces de lichens, dont la plupart sont plus ou moins cosmopolites (van Haluwyn et Lerond, 1993). Malgré leur forte plasticité, ces espèces ne se retrouvent pas dans tous les milieux, mais vont être répartis en fonction de divers facteurs écologiques : substrat, climat, interactions biologiques entre espèces ou avec les plantes et les animaux... Les différentes espèces vont ainsi se regrouper en fonction des conditions biotiques et abiotiques du milieu, sous forme de cortèges.

Les lichens sont aussi soumis à un facteur non négligeable, l'activité anthropique. Les paramètres associés agissent fortement sur leur répartition en fonction de leur tolérance/sensibilité face aux polluants en rapport avec l'effet qu'ils peuvent provoquer sur les fonctions physiologiques. Ainsi, certaines espèces vont éviter la contamination soufrée, d'autres la contamination azotée (nitrophobie), d'autres encore préféreront les environnements riches en azote (nitrophilie). Il en va de même avec tous les polluants (composés fluorés, ozone, métaux, radioactivité...).

### II. 3. 2. Méthodes de bioindication

Depuis les années 1970 durant lesquelles la pollution atmosphérique acide fait l'objet de surveillances particulières, des protocoles de bioindication se sont développés et succédés, tant qualitatif que quantitatif, avec leurs avantages et leurs inconvénients. Van Haluwyn et Lerond (1993) distinguent deux types d'approches : les méthodes qualitatives déterminant le degré de pollution à partir d'observation de terrain ou par une échelle de correspondance entre la flore lichénique et le taux de pollution, et les méthodes quantitatives calculant un indice de pollution à partir des espèces lichéniques sans critère de pollution.

#### Méthode Hawksworth et Rose (1970)

Le travail de Hawksworth et Rose en 1970 constitue une méthode qualitative pionnière faisant intervenir un lien entre les lichens épiphytes et la pollution soufrée. Cette approche, élaborée en Grande-Bretagne, classe près de 80 espèces dans 11 zones (de 0, pollution maximale, à 10, air pur) avec une correspondance de concentrations hivernales moyennes en SO<sub>2</sub>. Les cortèges, les abondances et d'autres caractéristiques biologiques comme les fructifications permettent de préciser la classe. Deux types de cortège sont distingués selon la nature de l'écorce : acide ou neutre (**Annexe 2**). Cette approche s'applique sur des arbres adultes en milieu ouvert (pour éviter les biais microclimatiques) en préconisant la représentativité naturelle.

Cette méthode ne concerne cependant que la pollution soufrée étalonnée en Grande Bretagne. Elle nécessite donc un réajustement pour deux raisons : l'utilisation dans d'autres pays est délicate et la pollution soufrée est aujourd'hui nettement plus faible que dans les années 1970 (van Haluwyn et Lerond, 1993).

### Méthode LeBlanc et Sloover (1970)

Dans la même année, une approche floristique quantitative est élaborée au Québec permettant la détermination d'un indice de pollution à partir de la flore lichénique épiphyte : l'indice de pureté atmosphérique (IPA<sup>15</sup>) (LeBlanc et Sloover, 1970). Il se calcule à partir de la fréquence des espèces rencontrées dans une station, selon la formule suivante :

$$IPA = \frac{1}{10} \times \sum_{i=1}^n (Q_i \times f_i)$$

avec  $i$ , espèce lichénique

$n$ , le nombre d'espèces dans la station

$Q_i$ , l'indice écologique de l'espèce  $i$

$f_i$ , le coefficient de recouvrement de l'espèce  $i$  (de 1, rare, à 5, abondante)

Le coefficient  $Q$  d'une espèce est déterminé empiriquement en additionnant le nombre d'espèces accompagnantes présentes sur tous les sites étudiés, puis en divisant par le nombre total de sites. L'échelle des valeurs d'IPA peut alors avoir une correspondance au niveau de la qualité de l'air (**Figure 16**). Le protocole préconise l'observation d'au moins 10 arbres isolés dans des stations les plus homogènes possible entre elles. Ceci est important pour permettre une comparaison entre les stations, d'autant que cette méthode n'admet pas de correspondance directe avec une teneur en polluants. Des variantes de cet indice ont été développées lors d'un projet suisse et validé en effectuant des comparaisons statistiques avec les teneurs en polluants atmosphériques (Herzig *et al.*, 1987 ; Kricke et Loppi, 2002). Le protocole nécessite l'utilisation d'une grille de 10 cases permettant de déterminer la fréquence de chaque espèce.



Figure 16. Échelle de correspondance entre l'IPA et la pollution atmosphérique

### Méthode van Haluwyn et Lerond (1986)

Cette approche phytosociologique française découle des deux méthodes précédentes en essayant de s'affranchir de leurs inconvénients. En effet, la méthode van Haluwyn et Lerond (1986) se veut multi-pollution, bien qu'initialement basée sur des espèces sensibles à la pollution acide. De même, contrairement à l'approche IPA, elle tente d'être applicable dans toute région, malgré sa validation dans la moitié nord de la France. Cette méthode est basée sur la présence/absence d'un nombre limité d'espèces lichéniques indicatrices (37 espèces au total) sur six arbres différents, permettant de définir sept zones de A (zone polluée) à G (zone pure) (liste des espèces présentées en **Annexe 2**).

### Méthode VDI (1995)

Afin de s'affranchir davantage de la pollution acide, une méthode allemande se base sur un indice pour évaluer la pollution globale : indice de la qualité de l'air (IQA). Cet indice repose sur la somme des fréquences moyennes rencontrées sur six arbres (VDI, 1995), reprise par Kirschbaum et Wirth (1997), en lien direct avec la pollution atmosphérique (**Figure 17**). Cette approche n'est pas spécifique d'une région donnée et complète ainsi la méthode van Haluwyn et Lerond (1986).

<sup>15</sup> IAP en anglais pour *Index of Atmospheric Purity*

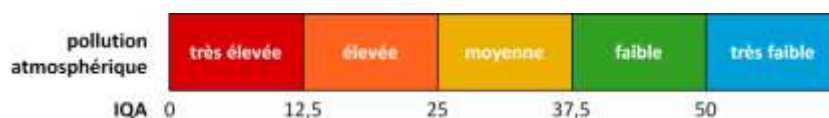


Figure 17. Échelle de correspondance entre l'IQA et la pollution atmosphérique

### Méthode Lallemand *et al.* (1996)

Depuis les années 1980–1990, la pollution soufrée laisse la première place à la pollution azotée. Les espèces lichéniques nitrophiles deviennent donc dominantes dans les zones fortement impactées, au détriment des espèces nitrophobes, nécessitant de profondes révisions dans les échelles de bioindication. Cette nouvelle méthode française a donc été mise au point pour illustrer la pollution par  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NO}_2^-$  (Lallemand *et al.*, 1996). Cette échelle comprend cinq zones, de 1 (forte charge en azote) à 5 (faible charge en azote) basée sur la présence/absence de 17 espèces clefs (nitrophiles ou non) (liste des espèces présentées en **Annexe 2**).

### Méthode Asta *et al.* (2002)

Cette approche a été retenue au niveau européen pour réaliser la cartographie de la diversité lichénique (Asta *et al.*, 2002). Elle élabore une valeur de diversité lichénique (VDL<sup>16</sup>) basée sur la somme des fréquences des espèces lichéniques. Utilisant les quatre faces de l'arbre, cette valeur correspond à l'IQA multipliée par deux, car deux fois plus de surface échantillonnée.

### Indice Biologique des Lichens Épiphytes

L'Indice Biologique des Lichens Épiphytes (IBLE) se base sur la diversité lichénique d'une station à partir de cinq arbres et d'un échantillonnage sur les quatre points cardinaux. Pour calculer l'IBLE, il faut déterminer le produit entre recouvrement et fréquence moyenne (par orientation) de chaque espèce lichénique. L'IBLE correspond à la somme des produits des espèces, moyennés sur les différents arbres.

<sup>16</sup> LDV en anglais pour *Lichen Diversity Value*



## Partie II.

# Matériels et méthodes

---



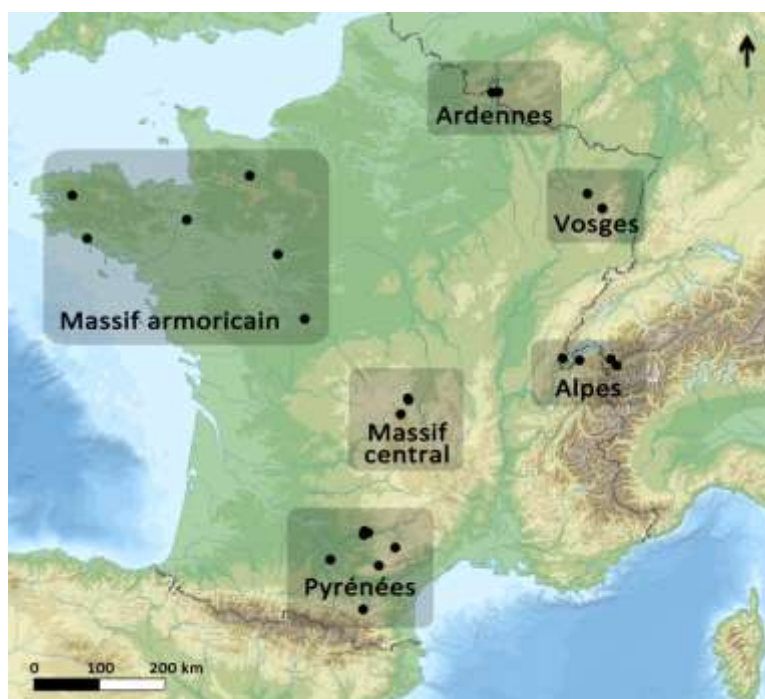
*Physcia leptalea* (Ach.) DC.



## I. Sites d'étude

Le point central de la thèse est d'évaluer la contamination atmosphérique à l'échelle nationale loin de sources directes d'émission. De façon à distinguer l'origine naturelle ou anthropique (influences locales et régionales) des éléments chimiques, nous avons choisi les différents sites d'études au sein des grands massifs forestiers français de régions diverses. Les prélèvements ont été réalisés en milieu ouvert pour s'affranchir du paramètre « obscurité » caractéristique de la forêt et pour s'assurer d'une diversification des espèces d'arbres supports pour une meilleure représentativité des stations. Quelques sites urbains sont également considérés pour une meilleure comparaison historique avec un plus nombre d'échantillons d'herbiers. Ainsi, 24 sites (la nomenclature correspond aux trois initiales ou au code RENECOFOR) dans six régions françaises et limitrophes (frontières suisse et belge) aux contextes environnementaux variés ont donc été échantillonnés (**Figure 18**). Ces massifs forestiers ont été choisis pour la pertinence des raisons évoquées ci-dessus et les nombreuses données acquises jusqu'ici permettant une meilleure interprétation environnementale, concernant (**Tableau 6**) :

- des **données de dépôt** : composition en éléments majeurs et traces de dépôts secs et humides par le RENECOFOR et les thèses et travaux de recherche relatifs (Gandois, 2009 ; Gandois *et al.*, 2010a ; c),
- des **données des sols** : composition en éléments métalliques des sols de placettes RENECOFOR (Hernandez, 2003 ; Gandois, 2009 ; Gandois *et al.*, 2010b),
- des **données de bioaccumulation** : accumulation métallique par les mousses (stations du réseau BRAMM) (Galsomies *et al.*, 2003 ; Gombert *et al.*, 2005 ; Harmens *et al.*, 2010),
- des **données historiques** : disponibilité d'échantillons historiques dans les herbiers universitaires et proximité de données paléoenvironnementales issues des tourbières (Weiss *et al.*, 1999a ; Forel *et al.*, 2010).



**Figure 18.** Localisation des stations de prélèvement regroupées en six régions d'étude

**Tableau 6.** Méthodologies suivies et données complémentaires accessibles pour chaque région étudiée

région/département	études		données		
	bioaccumulation	bioindication	dépôt	herbier	tourbière
<b>PYRÉNÉES</b>					
Haute-Garonne	✓				
Tarn	✓			✓	✓
Aude	✓	✓	SP 11		
<b>MASSIF CENTRAL</b>					
Puy-de-Dôme	✓	✓	EPC 63	✓	✓
<b>ALPES</b>					
Valais (Suisse)	✓	✓		✓	✓
Ain	✓			✓	
Haute-Savoie	✓	✓	EPC 74		
<b>VOSGES</b>					
Vosges	✓			✓	✓
Meurthe-et-Moselle	✓	✓	HET 54a		
<b>ARDENNES</b>					
Namur (Belgique)	✓			✓	
Ardennes	✓	✓	EPC 08		✓
<b>MASSIF ARMORICAIN</b>					
Indre-et-Loire	✓			✓	
Sarthe	✓	✓	PM 72		
Orne	✓			✓	
Ille-et-Vilaine	✓	✓	CHS 35		
Finistère	✓			✓	

## I. 1. Pyrénées

La première région d'étude échantillonnée concerne le sud-ouest français, incluant la région Midi-Pyrénées et une station des Pyrénées audoises. L'échantillonnage s'est étendu d'avril à décembre 2010 pour le Tarn et Toulouse et le 4 mai 2011 pour la station audoise. Nous utiliserons le terme « Pyrénées » pour qualifier cette première zone incluant sept sites d'étude (**Tableau 7** et **Figure 19**) :

- la station de **Toulouse**, correspondant aux rares stations urbaines, concerne deux sites de prélèvement : le campus de l'Université Paul Sabatier à Toulouse (450 000 habitants) et le campus de l'ENSAT à Auzerville (3 500 habitants). Ces deux sites sont localisés sur des alluvions limono-calcaires de l'Hers à 150 m d'altitude. La végétation est caractérisée dans les deux cas par des feuillus mixtes en milieu urbain anthropisé et sous un climat plutôt sec (650 mm de précipitations par an en moyenne),
- trois stations en région albigeoise avec **Albi** (50 000 habitants), lieu-dit « Les Planques », localisée à 175 m en plaine sur les alluvions carbonatés du Tarn, et **Le Séquestre** (1 500 habitants) et **Calstelnau-de-Lévis** (1 500 habitants) situés de part et d'autre de la rivière du Tarn sur les coteaux à 225 m d'altitude sur un mélange de calcaires et de molasses<sup>17</sup>. Les deux dernières stations sont caractérisées par un couvert forestier plus dense qu'à Toulouse ou à Albi. Le climat montre des précipitations moyennes de 750 mm·an<sup>-1</sup> et une

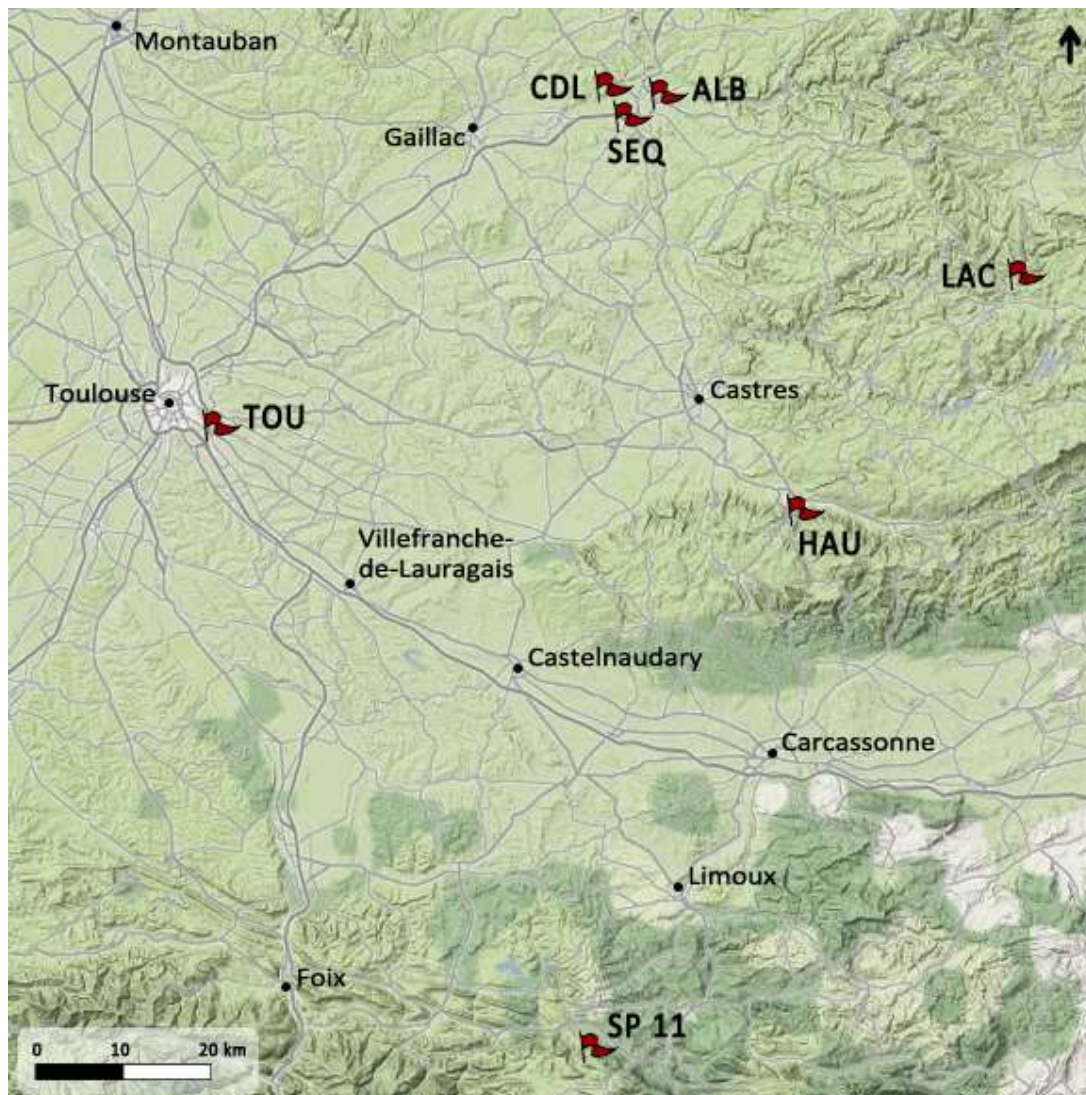
<sup>17</sup> la molasse toulousaine est une roche sédimentaire issue du démantèlement de la chaîne des Pyrénées ; elle est composée de calcaires, de grès et d'argiles à parts égales

orientation des vents dominants NO-SE, laissant bénéficier Le Séquestre et Castelnau-de-Lévis de l'influence d'Albi (3 km). La station du Séquestre domine un aérodrome mis en place à la fin des années 1930 supportant actuellement près de 15 000 vols par an,

- **Lacaune** se situe à l'ouest du département du Tarn, les prélèvements ont été effectués à 975 m d'altitude le long d'un chemin bordé de feuillus et de conifères donnant sur une ardoisière en activité au nord de cette commune de 2 500 habitants à la faible pluviométrie ( $650 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ). Cette ardoisière exploite les schistes entrelacés par des lits pyriteux, caractéristique de la lithologie locale,
- la station de **Hautpoul** est localisée à 2 km au sud de Mazamet (10 000 habitants) dans la Montagne Noire (pointe sud du Massif central). Ce village de 30 habitants culmine à 520 m d'altitude sur un massif hercynien de nature gneissique et granodioritique, qui a accueilli une activité textile importante aux XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles. La végétation dense de feuillus à dominante de châtaigniers est soumise à un climat plus humide que la moyenne nationale ( $1\,200 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ),
- enfin, la dernière station de l'est pyrénéen se situe dans le département de l'Aude à 950 m d'altitude proche de la commune de Belvis (180 habitants) : il s'agit de la station **SP 11** (RENECOFOR) localisée sur un massif calcaire dans la forêt domaniale de Callong-Mirailles. Cette sapinière (code SP) est agrémentée par plusieurs espèces de feuillus (alisier, sorbier, tilleul, orme, hêtre...). La pluviométrie atteint près de  $1\,200 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$  avec des vents dominants orientés NO-SE.

*Tableau 7. Description des stations pyrénéennes*

commune	code	localisation	altitude (m)	lithologie	végétation
<b>Toulouse</b>	TOU	1,472° E 43,558° N	150	alluvions limono-calcaires	mixte feuillus
<b>Albi</b>	ALB	2,172° E 43,930° N	175	alluvions carbonatées	mixte feuillus
<b>Le Séquestre</b>	SEQ	2,102° E 43,904° N	225	alluvions calcaires et marneuses	feuillus (chêne)
<b>Castelnau-de-Lévis</b>	CDL	2,108° E 43,949° N	225	calcaires à caractère molassique	mixte feuillus
<b>Hautpoul</b>	HAU	2,378° E 43,475° N	520	gneiss et granodiorites	feuillus (châtaignier)
<b>Lacaune</b>	LAC	2,689° E 43,724° N	975	schistes ardoisiers à nodules phosphatés	mélange feuillus et conifères
<b>Belvis</b>	SP 11	2,095° E 42,871° N	950	calcaires et marnes	sapin et feuillus



**Figure 19.** Localisation des stations pyrénéennes : Toulouse (TOU), Albi (ALB), Le Séquestre (SEQ), Castelnau-de-Lévis (CDL), Haulpoul (HAU), Lacaune (LAC) et la station RENECOFOR SP 11

## I. 2. Massif central

La région du Massif central, volontairement réduite à l'Auvergne pour éviter toute confusion avec la partie sud du Massif central géologique traitée précédemment (Hautpoul), est géologiquement marquée par une activité volcanique récente (fin du Cénozoïque) au sein d'un massif hercynien. Ce volcanisme s'est déroulé en deux étapes majeures :

- entre -4 et -1 Ma (cas du Mont-Dore) : substrat lité remaniant nappes de ponces et retombées de cendres locales, terminé vers -0,2 Ma,
- entre -50 et -4 ka (cas de la chaîne des Puys) : le long d'un axe nord-sud, donne naissance à un ensemble de roches magmatiques (trachytes à biotite au puy de Dôme appelée dômite, basaltes à phénocristaux d'augite et d'olivine à EPC 63).

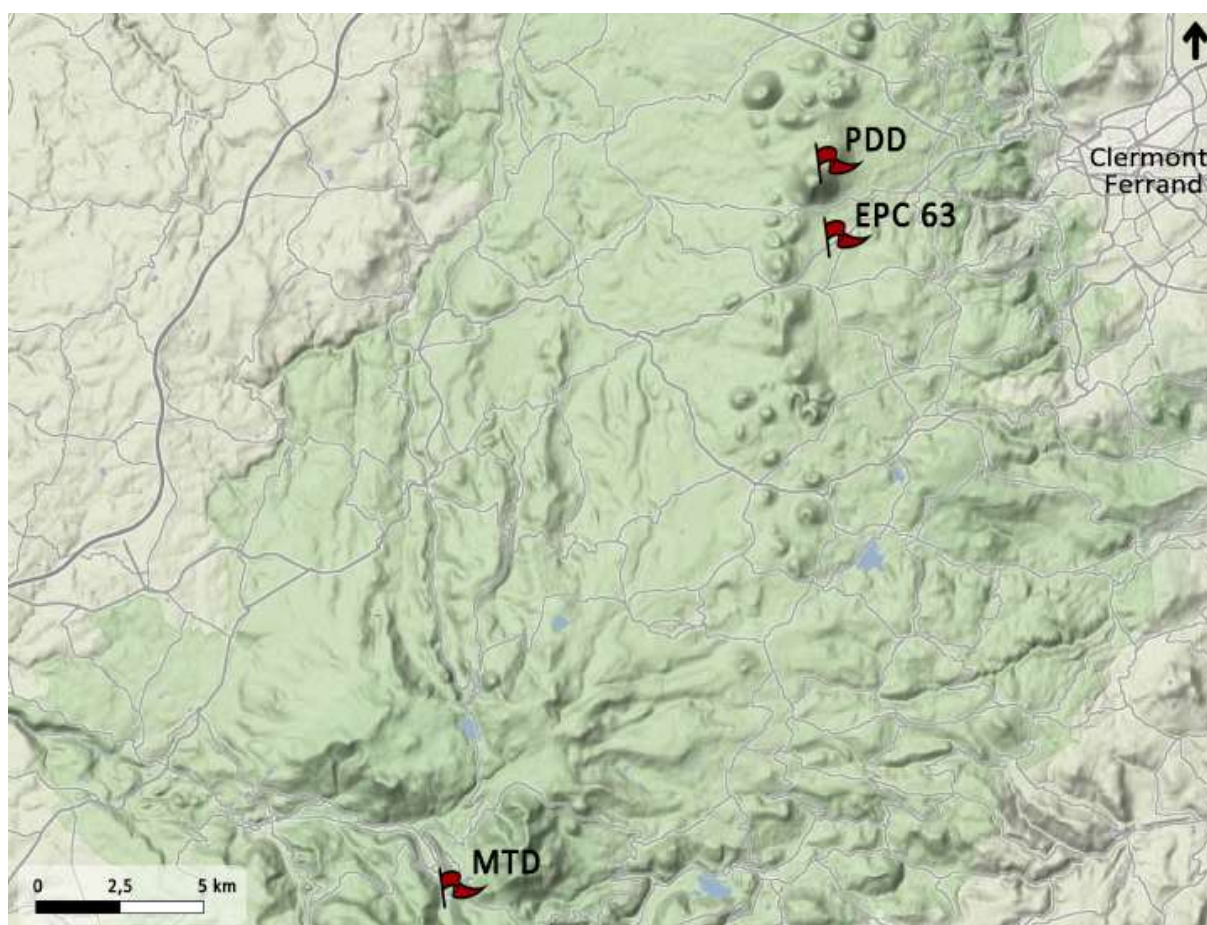
Le prélèvement comprend trois stations échantillonnées du 23 au 25 mai 2011, à l'ouest et au sud-ouest de Clermont-Ferrand, commune de 140 000 habitants (**Tableau 8** et **Figure 20**) :



- la station du **puy de Dôme** ayant permis la réalisation d'un transect altitudinal d'un dénivelé de 300 m (entre 1 100 et 1 400 m) le long du chemin des Muletiers sur le versant sud du puy de Dôme ; elle est constituée d'une forêt mixte s'étagant de feuillus à la base à des conifères en haut de sommet, sous l'influence climatique atlantico-continentale (précipitations moyennes de 1 300 mm·an<sup>-1</sup>),
- la station RENECOFOR **EPC 63** située au pied du puy de Dôme (950 m) ; elle est constituée d'une forêt d'épicéa (code EPC) dans la forêt sectionale de Manson de caractéristique climatique identique à la précédente station (précipitations moyennes de 1 100 mm·an<sup>-1</sup>),
- la station du **Mont-Dore** est, quant à elle, située au sud de la commune du Mont-Dore (1 400 habitants) connue pour ses activités thermales, à environ 30 km au sud-ouest de Clermont-Ferrand ; cette hêtraie-sapinière est positionnée sur le versant nord du puy de Sancy (1 220 m) dont les précipitations annuelles moyennes sont supérieures aux stations précédentes (1 600 à 2 000 mm·an<sup>-1</sup>).

**Tableau 8.** Description des stations du Massif central

commune	code	localisation	altitude (m)	lithologie	végétation
Ceyssat/Orcines	PDD	2,960° E 45,768° N	1 100 – 1 400	basalte	mélange feuillus et conifères
Laschamp	EPC 63	2,968° E 45,751° N	950	basalte	épicéa et feuillus
Le Mont-Dore	MTD	2,811° E 45,553° N	1 220	basalte	mélange feuillus et conifères



**Figure 20.** Localisation des stations du Massif central : puy de Dôme (PDD), la station RENECOFOR EPC 63 et Le Mont-Dore (MTD)

### I. 3. Alpes

Trois des quatre sites de cette région appartiennent à la zone nord-ouest des Alpes externes, la dernière station étant située sur la partie sud du Jura français. L'échantillonnage s'est déroulé pour toutes ces stations localisées à proximité du lac Léman, les 7 et 8 juillet 2011, incluant (**Tableau 9** et **Figure 21**) :

- la station de **Saint-Génis-Pouilly**, commune limitrophe à la Suisse à 10 km au nord de Genève (près de 200 000 habitants), située sur le versant sud du massif du Jura ; le climat est tempéré à influence atlantique (environ 950 mm de précipitations annuelles moyennes),
- la station RENECOFOR **EPC 74** à 1 210 m d'altitude dans une forêt domaniale de Voirons peuplée d'épicéa (code EPC) sur une formation de nature majoritairement gréseuse, elle est caractérisée par un climat tempéré et humide (1 300 mm·an<sup>-1</sup>),
- la station de **Bex**, première station rencontrée en remontant le Rhône en amont du lac Léman (canton du Valais), les prélèvements ont été effectués à l'ouest de Bex (commune de 6 500 habitants connue pour ses exploitations de sel) dans une forêt de feuillus sur un massif calcaire proche de Vérossaz (950 m d'altitude) dont la précipitation moyenne annuelle est autour de 1 000 mm,
- la station de **Martigny**, près de 20 km au sud de la précédente, située en direction de Fully, à 3 km du centre de la commune de Martigny (16 000 habitants) le long du Rhône ; la géologie de cette station complexe est essentiellement magmatique (gneiss, migmatites, granites et schistes).

**Tableau 9.** Description des stations alpines

commune	code	localisation	altitude (m)	lithologie	végétation
<b>Saint-Génis-Pouilly</b>	SGP	6,016° E 46,268° N	500	formation morainique	mixte feuillus
<b>Saxel</b>	EPC 74	6,350° E 46,226° N	1 210	flysch gréseux	épicéa et feuillus
<b>Bex</b>	BEX	6,976° E 46,216° N	950	calcaires et schistes	mixte feuillus
<b>Martigny</b>	MAR	6,085° E 46,124° N	460	gneiss, migmatites, granites et schistes	mixte feuillus



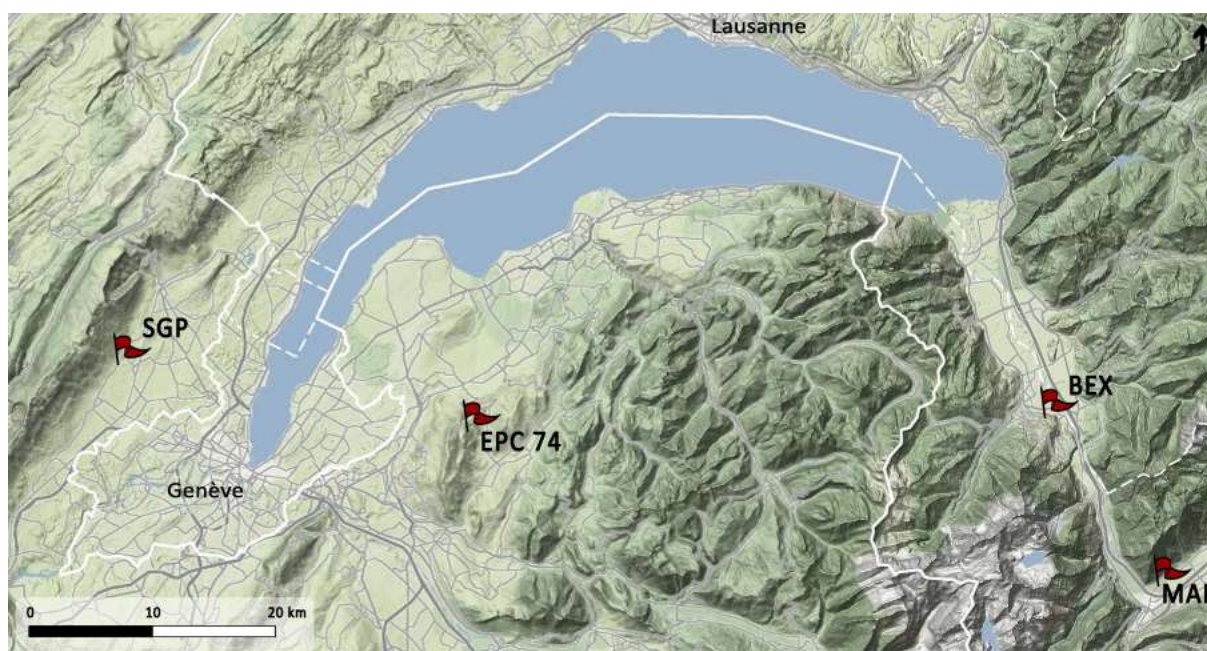


Figure 21. Localisation des stations alpines : Saint-G enis-Pouilly (SGP), la station RENECOFOR EPC 74, Bex (BEX) et Martigny (MAR)

#### I. 4. Vosges

La région de prélèvement des Vosges est localisée sur l'ouest du massif des Vosges et comprend deux sites en milieu forestier plus ou moins urbanisée échantillonnées le 14 septembre 2011 (**Tableau 10** et **Figure 22**) :

- la station de **Saint-Dié-des-Vosges** située à l'intérieur du massif des Vosges sur gr s schisteux, elle surplombe Saint-Dié-des-Vosges (commune de plus de 20 000 habitants à l'activité industrielle aujourd'hui réduite) sous l'influence climatique multiple (des Vosges, continental...) apportant de fortes amplitudes thermiques et pluviométriques (autour de  $1\,000\text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ),
- la station RENECOFOR **HET 54a** dans la forêt domaniale des Hauts Bois (hêtraie, code HET) située en plaine (320 m d'altitude)   l'ouest des Vosges, elle est moins influencée climatiquement par ce massif, expliquant des précipitations annuelles moyennes plus faibles que la station précédente ( $900\text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ).

Le massif vosgien a été sévèrement touché par l'acidification depuis les années 1980 (Kreiser *et al.*, 1995). Ce processus résulte principalement des dépôts atmosphériques acides qui s'ajoutent à la sensibilité naturelle vis-à-vis de l'acidification issue de la géologie locale.

Tableau 10. Description des stations vosgiennes

commune	code	localisation	altitude (m)	lithologie	végétation
Saint-Dié-des-Vosges	SDV	6,971° E 48,290° N	400	grès feldspathiques et schistes argileux	mélange feuillus et conifères
Hablainville	HET 54a	6,720° E 48,514° N	320	calcaires dolomitiques	mixte feuillus (frêne)

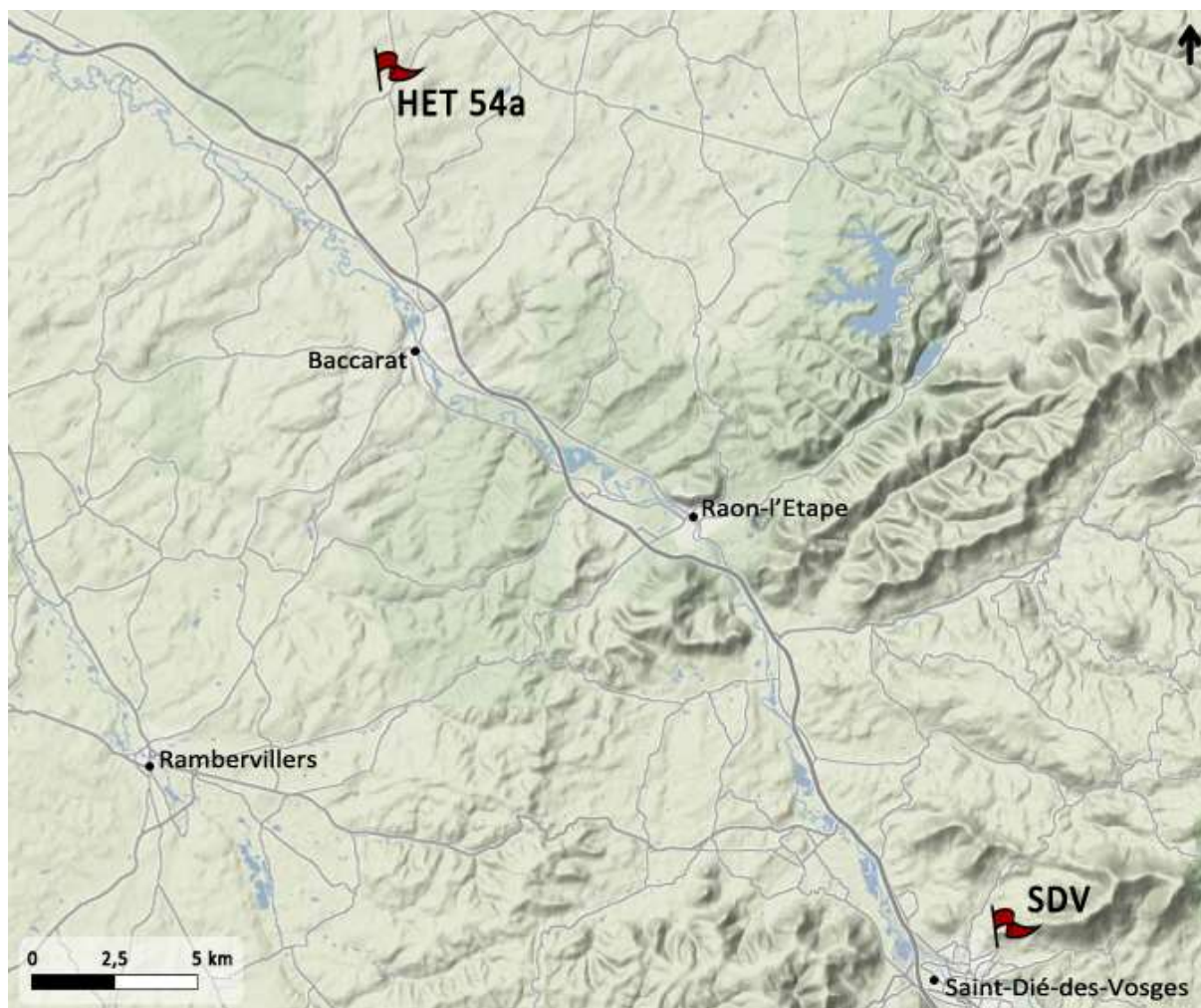


Figure 22. Localisation des stations vosgiennes : Saint-Dié-des-Vosges (SDV) et la station RENECOFOR HET 54a

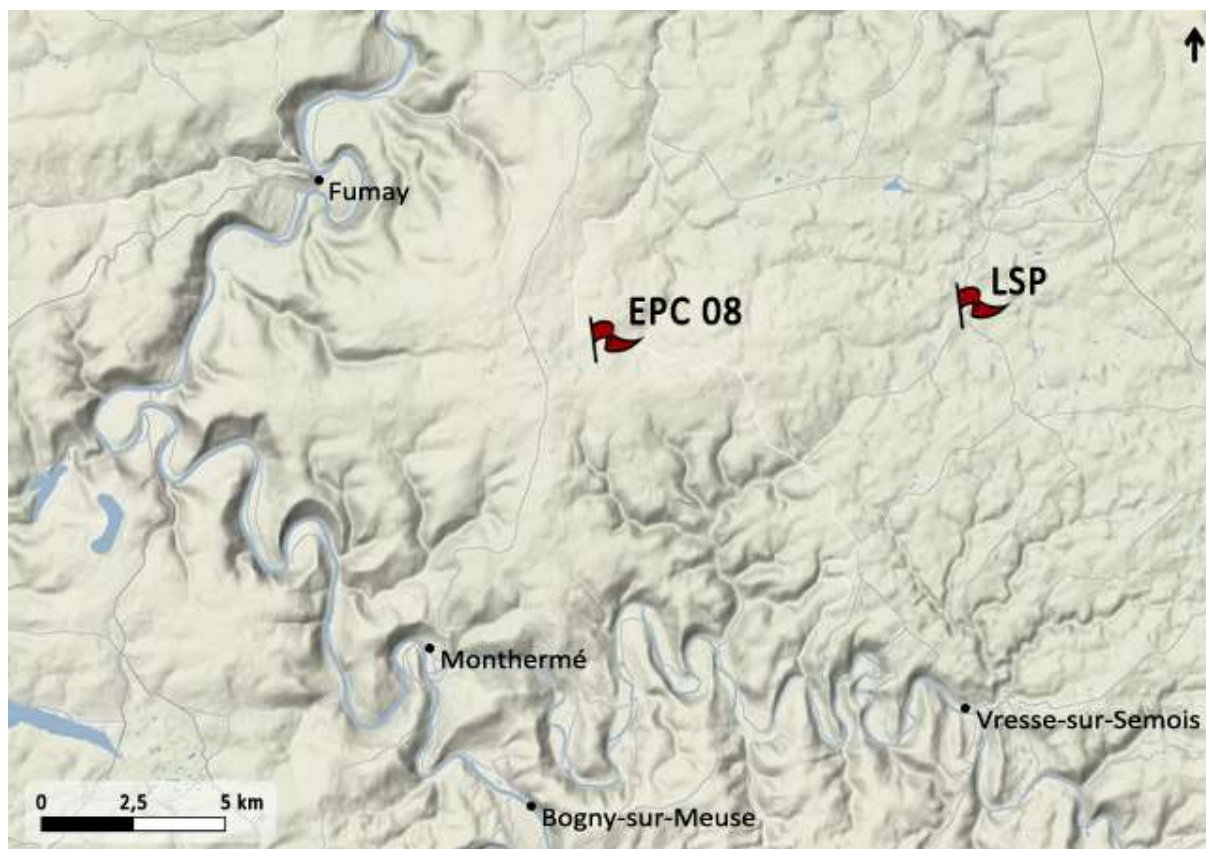
## I. 5. Ardennes

Les deux stations ardennaises sont situées de part et d'autre de la frontière belge à l'ouest du massif des Ardennes (sud de Givet), massif également touché par les dépôts atmosphériques acides comme les Vosges. Échantillonnées le 15 septembre 2011, il s'agit de :

- la station belge localisée dans le hameau de **Louette-Saint-Pierre** (commune de Gedinne, 4 500 habitants), à 360 m d'altitude avec une moyenne pluviométrique de 1 000 mm,
- la station française **EPC 08** (RENECOFOR) dans la forêt domaniale de la Croix-Scaille constituée d'épicéa (code EPC) sur limon argileux à 475 m d'altitude, 10 km au nord-est de la commune de Monthermé (2 500 habitants) ; sur le plan climatique, cette station est exposée aux vents d'axe NE-SO et les précipitations moyennes annuelles s'élèvent à 1 300 mm·an<sup>-1</sup>.

**Tableau 11.** Description des stations ardennaises

commune	code	localisation	altitude (m)	lithologie	végétation
Louette-Saint-Pierre	LSP	4,927° E 49,955° N	360	alluvions siliceuses et schistes gréseux	mixte feuillus
Monthermé	EPC 08	4,797° E 49,951° N	475	limons argileux	épicea et feuillus

**Figure 23.** Localisation des stations ardennaises : Louette-Saint-Pierre (LSP) et la station RENECOFOR EPC 08

## I. 6. Massif armoricain

La dernière région étudiée est celle du Massif armoricain pris dans sa définition géologique la plus large (terrains majoritairement granitiques). Sont donc inclus les départements du Finistère, de l'Ille-et-Vilaine, de l'Orne, de la Sarthe et de l'Indre-et-Loire. Les six stations échantillonnées du 25 au 27 avril 2012 sont les suivantes (**Tableau 12** et **Figure 24**) :

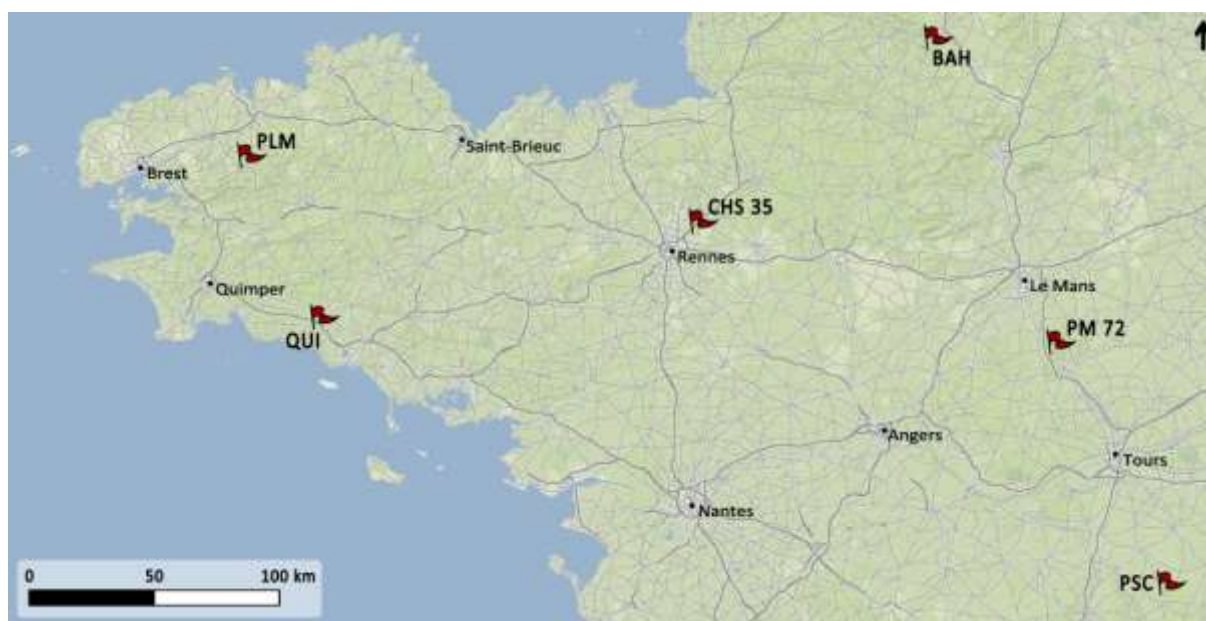
- **PreUILly-sur-Claise**, commune de 1 000 habitants située sur un massif crayeux à 50 km au sud de Tours sous l'influence d'un climat tempéré à tendance océanique ( $680 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ) ; les prélèvements ont été effectués le long de la Claise,
- la station RENECOFOR de **PM 72** entre Tours et le Mans dans la forêt domaniale de Bercé peuplée de pin maritime (code PM), elle est influencée majoritairement par des vents du sud-est et la précipitation moyenne annuelle est de  $800 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ,
- **Bazoches-au-Houlme**, commune de moins de 500 habitants à 7 km au sud de Falaise sur un massif calcaire, les prélèvements ont été réalisés de part et d'autre de Bazoches-au-Houlme,



- la station RENECOFOR **CHS 35** dans la forêt domaniale de Rennes (à l'est de Rennes) comportant des chênes et des hêtres, la précipitation enregistrée est de  $840 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ,
- la première station du Finistère correspond à la forêt de Carnoët au sud de **Quimperlé** (commune de 12 000 habitants) peuplée de douglas sur terrain granitique ; le climat est océanique avec des précipitations de  $1\,100 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ,
- la dernière station du Finistère se situe sur le Roc'h Trevezel (300 m d'altitude sur terrain magmatique et métamorphique), à 3 km au sud de la commune de **Plounéour-Ménez** (1 300 habitants), avec un climat davantage humide que la précédente station ( $1\,400 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ).

**Tableau 12.** Description des stations armoricaines

commune	code	localisation	altitude (m)	lithologie	végétation
<b>Preuilley-sur-Claise</b>	PSC	0,907° E 46,858° N	70	craies, calcaires et argiles	mixte feuillus
<b>Baraguay</b>	PM 72	0,333° E 47,740° N	155	argiles silteuses et sableuses	pin maritime et feuillus
<b>Bazoches-au-Houlme</b>	BAH	0,300° O 48,815° N	190	altérites et calcaires	mixte feuillus
<b>Thorigné-Fouillard</b>	CHS 35	1,547° O 48,169° N	80	altérites argilisées silty-gréseuses	mixte feuillus (chêne et hêtre)
<b>Quimperlé</b>	QUI	3,554° O 47,821° N	60	granites et orthogneiss	douglas et feuillus
<b>Plounéour-Ménez</b>	PLM	3,932° O 48,402° N	280 – 340	schistes phylliteux et quartzites	pin et feuillus

**Figure 24.** Localisation des stations armoricaines : Preuilley-sur-Claise (PSC), la station RENECOFOR PM 72, Bazoches-au-Houlme (BAH), la station RENECOFOR CHS 35, Quimperlé (QUI) et Plounéour-Ménez (PLM)

## II. Bioaccumulation par les lichens et les mousses

La détermination des teneurs en éléments accumulés dans les lichens, les mousses et les écorces, est rendue possible *via* une méthodologie principalement basée sur un ouvrage de référence (Nimis *et al.*, 2002). Deux normes lichens et deux normes mousses ont été mises en place par la suite pour homogénéiser l'étude de la bioaccumulation : les normes françaises (AFNOR) et leur analogue européen (CEN) :

- normes lichens : NF X43-904 (AFNOR) et prEN 16413 (CEN)
- normes mousses : NF X43-902 (AFNOR) et prEN 16414 (CEN)

Dans la suite de ce chapitre, nous détaillerons les différentes étapes du protocole depuis le prélèvement des lichens et des mousses jusqu'aux analyses en se basant sur ces quatre normes, adaptées par des modifications jugées nécessaires dans le contexte de la thèse (en particulier sur la zone d'échantillonnage représentative).

### II. 1. Procédure de prélèvement

Hormis quelques échantillons de mousses terricoles (à Saint-Dié-des-Vosges, pour renforcer la base de données historique), les échantillons de lichens et de mousses sont prélevés sur troncs d'arbres pour s'affranchir de l'influence du sol. Le choix de travailler sur des espèces corticoles se justifie dans la volonté de s'éloigner au maximum du sol, environnement pouvant potentiellement influencer la composition de l'échantillon, notamment en métaux (*e. g.* éclaboussement potentiel de poussières terrigènes lors des précipitations) (Bargagli et Nimis, 2002).

#### II. 1. 1. Zone d'échantillonnage

Chaque station d'étude (zone d'échantillonnage) représente une superficie moyenne de 250 000 m<sup>2</sup>. Le prélèvement est, quant à lui, concentré sur environ 50 000 m<sup>2</sup> (zone de sous-échantillonnage), répété spatialement entre 3 et 6 fois pour augmenter la représentativité de la station (**Figure 25**). Cette aire d'étude doit tenir compte d'une certaine homogénéité selon plusieurs critères : écologie, occupation des sols, topographie, microclimat, géologie...

Bien que les normes préconisent une superficie maximale de 1 000 m<sup>2</sup> pour les lichens (2 000 m<sup>2</sup> dans le cas des mousses), une étude préalable visant à évaluer la variabilité des teneurs en métaux a été réalisée entre les zones de sous-échantillonnage et à l'intérieur de l'une d'entre-elle sur la station du Séquestre (Tarn). Les résultats montrent une variabilité moyenne des principaux métaux identique, soit un coefficient de variation proche de 25 % dans les deux cas (**Tableau 13**), et proche de la variabilité déjà observée dans la littérature (Loppi *et al.*, 2004 ; Adams et Gottardo, 2012). Ainsi, il apparaît une variabilité stationnelle identique à celle de la zone de sous-échantillonnage que l'on peut considérer comme variabilité naturelle probablement induite par l'hétérogénéité intrinsèque des échantillons (parties plus ou moins jeunes, densité d'apothécies...).

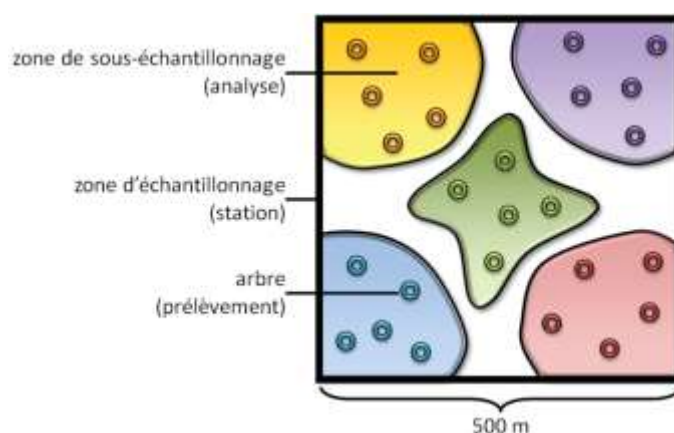


Figure 25. Protocole de sous-échantillonnage d'une station

Tableau 13. Comparaison des coefficients de variabilité de chaque élément analysé pour les lichens de la station du Séquestre (Tarn) et sur une zone de sous échantillonnage

	Al	As	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn	$\mu$
variabilité d'une sous station (%)	33	33	10	30	32	36	16	31	28	29	24	15	23	25	35	29	9	26
variabilité entre sous stations (%)	26	22	17	24	54	25	25	23	22	25	28	23	23	19	28	24	15	25

## II. 1. 2. Choix des phorophytes

L'arbre support sur lequel sont collectées les espèces corticoles est appelé phorophyte. La question concernant la potentielle influence de l'espèce de phorophyte sur la bioaccumulation par les lichens reste encore ouverte : elle se révèle importante pour certains éléments majeurs et quelques éléments plus mineurs tels que Mn ou Zn (Prussia et Killingbeck, 1991). Les normes précédemment citées préconisent le prélèvement sur une même espèce de phorophyte. Cependant, trouver une espèce unique à l'échelle nationale se révélant peu probable, et afin de faciliter l'inter-comparaison entre sites ne comportant pas le même cortège végétal ou avec les échantillons historiques, nous avons opté pour un prélèvement sur espèces de phorophyte variées selon la diversité arboricole *in situ* (frêne, hêtre, érable, chêne, saule, peuplier, sapin,...). Ce choix permet d'augmenter la représentativité naturelle du milieu en s'affranchissant de la possible dépendance due à l'espèce considérée (Deruelle et Garcia Schaeffer, 1983).

## II. 1. 3. Choix des espèces échantillonnées

Le groupe biologique des lichens a été choisi pour son intérêt dans la bioaccumulation. Les analyses étant réalisées sur l'individu entier, les lichens se révèlent plus appropriés par leurs teneurs plus homogènes le long d'un thalle lichénique fruticuleux comparé à un gamétophyte de mousse (Amblard-Gross *et al.*, 2002 ; Ayrault *et al.*, 2007). On peut donc supposer l'utilisation du lichen plus adéquate dans l'intégration temporelle des polluants atmosphériques.

Le choix des espèces de lichen étudiées tient compte de plusieurs critères. En particulier, il faut qu'elles soient :

- accumulatrices de métaux et/ou d'azote,
- cosmopolites : cela permet de les rencontrer dans toutes les régions,

- bien documentées : cela permet une meilleure comparaison,
- présentes dans les herbiers : cela permet la comparaison de données dans le temps.

Afin de compléter les données historiques et pour comparer nos données avec les cartographies réalisées à l'échelle européenne dans le cadre du réseau PIC Végétation, des mousses ont également été étudiées, en particulier dans le nord-est de la France.

## Lichens

Les six espèces lichéniques choisies sont des à Chlorophyceae corticoles, exclusives ou non, dont les caractéristiques sont détaillées dans le **Tableau 14**, incluant :

- trois espèces foliacées : *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. (Hissler *et al.*, 2008 ; Olsen *et al.*, 2010), *Parmelia sulcata* Taylor (Bennett et Wetmore, 2003 ; Purvis *et al.*, 2007) et *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. (Purvis *et al.*, 2006 ; Hauck *et al.*, 2013),
- trois espèces fruticuleuses : *Evernia prunastri* (L.) Ach. (Ayrault *et al.*, 2007), *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf (Basile *et al.*, 2008) et *Usnea dasypoga* (Ach.) Nyl. (anciennement *Usnea filipendula* Stirt., Rossbach *et al.*, 1999).

Toutes sont communes, à l'exception de *U. dasypoga*, se trouvant majoritairement en région froide. *X. parietina* est une espèce nitrophile et est peu sensible à la pollution, tout comme les deux autres espèces foliacées. *A contrario*, les trois espèces fruticuleuses sont davantage sensibles à la pollution (Kirschbaum et Wirth, 1997).

Nous regroupons sous les noms de *P. sulcata* et *U. dasypoga* d'autres espèces du même genre (ou du moins anciennement classées comme tel) en cas d'absence de l'une des deux espèces :

- *P. sulcata* à CHS 35 (remplacée par *Flavoparmelia caperata* (L.) Hale, *Parmelina tiliacea* (Hoffm.) Hale et *Punctelia borrieri* (Sm.) Krog), à Quimperlé (remplacée par *Hypotrachyna revoluta* (Flörke) Hale), à Preuilly-sur-Claise (accompagnée par *P. borrieri*) et à Plounéour-Ménez (accompagnée par *H. revoluta*),
- *U. dasypoga* à Quimperlé (remplacée par *Usnea subfloridana* Stirt et *U. rubicunda* Stirt) et à Plounéour-Ménez (*U. florida* (L.) Ach. et *U. ceratina* Ach.).

**Tableau 14.** Espèces lichéniques utilisées pour la bioaccumulation

espèce	code	thalle	écologie	sensibilité à la pollution
<i>Xanthoria parietina</i> (L.) Th. Fr.	Xp	foliacé	corticole, saxicole, cosmopolite, nitrophile	polluotolérant
<i>Parmelia sulcata</i> Taylor	Ps	foliacé	corticole, cosmopolite	polluotolérant
<i>Hypogymnia physodes</i> (L.) Nyl.	Hp	foliacé	corticole, cosmopolite	polluotolérant
<i>Evernia prunastri</i> (L.) Ach.	Ep	fruticuleux	corticole, commun	polluosensible
<i>Pseudevernia furfuracea</i> (L.) Zopf	Pf	fruticuleux	corticole, commun	polluosensible
<i>Usnea dasypoga</i> (Ach.) Nyl.	Ud	fruticuleux	corticole, régions froides	polluosensible

## Mousses

L'utilisation complémentaire des mousses est effectuée pour accroître les données historiques à travers la comparaison avec les herbiers. Seules des espèces connues pour leur bioaccumulation ont été collectées (Amblard-Gross *et al.*, 2002 ; Bargagli *et al.*, 2002 ; Galsomies *et al.*, 2003), par ailleurs utilisées au sein des réseaux BRAMM et PIC Végétation (Harmens *et al.*, 2010) : *Hypnum cupressiforme* Hedw., *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr. et *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. Ces trois espèces terricoles sont caractéristiques du milieu forestier dont les caractères écologiques sont donnés dans le **Tableau 15**.

**Tableau 15.** Espèces de mousses utilisées pour la bioaccumulation

espèce	code	écologie
<i>Hypnum cupressiforme</i> Hedw.	Hc	sciaphile, corticole, saxicole, terricole, cosmopolite
<i>Scleropodium purum</i> (Hedw.) Limpr.	Sp	photophile, terricole, cosmopolite
<i>Pleurozium schreberi</i> (Brid.) Mitt.	Psc	héliophile, saxicole, terricole, cosmopolite

### II. 1. 4. Prélèvement

Toutes les étapes de prélèvement étant communes pour déterminer les teneurs en éléments traces et en azote, il est important de prendre en considération toute contamination possible. Ainsi, le matériel non métallique utilisé est lavé à l'eau distillée entre chaque utilisation. Les échantillons sont récoltés à l'aide d'une pince en plastique et d'un couteau en céramique muni de gants en latex. Les échantillons composites représentatifs de la zone d'étude sont ensuite conservés jusqu'au laboratoire dans des sachets en plastique préalablement étiquetés.

Le prélèvement lichénique est effectué sur le tronc d'un arbre sain dont l'inclinaison est inférieure à 10 °, à 1,5 m de haut (afin d'éviter toute contamination du sol ou animale) au niveau d'une surface plane exempte de mousse. L'ensemble des orientations du tronc sont échantillonnées sans préférence pour éviter l'influence micro-météorologique. Du fait de l'incapacité à dater tout ou partie du thalle *via* des taux de croissance variant de plusieurs ordres de grandeur au sein d'une même espèce (Armstrong et Bradwell, 2011), la totalité du thalle lichénique est prélevée. En effet, Purvis *et al.* (2007) différencient les parties externes récentes (*healthy*) des parties internes plus âgées (*dead*), montrant que des différences sont mesurables sans généralisation pour l'ensemble des éléments. Les éléments traces sont cependant plus concentrés dans les parties centrales du thalle dû à divers mécanismes de translocation, alors que les parties périphériques sont plus sensibles aux changements environnementaux (Godinho *et al.*, 2009). Pour être représentatif, les échantillons composites analysés sont constitués de plusieurs prélèvements sur différents arbres. Sur chaque arbre, près d'une dizaine de thalles lichéniques au minimum sont prélevés.

Le protocole de prélèvement des mousses est comparable à celui des lichens : prélèvement sur tronc à 1 m du sol avec du matériel non contaminé. Une seule exception concerne Saint-Dié-des-Vosges pour laquelle l'absence d'échantillon corticole a nécessité un prélèvement au sol pour cette station.

Pour tester l'influence du support sur la bioaccumulation par les lichens, 10 échantillons d'écorces ont été prélevés en parallèle, sur une espèce unique connue pour sa capacité à répondre à la qualité atmosphérique (Catinon, 2010) : le frêne (*Fraxinus excelsior* L.). Seules les couches superficielles du tronc sont prises en compte, soit 2 mm de profondeur maximum, présentes sous un échantillon de lichen (n = 3) ou sur de l'écorce nue (n = 7). Six sites sont considérés (Le Séquestre, Castelnau-de-Lévis, EPC 63, Saint-Génis-Pouilly, Bex et Preuilley-sur-Claise).



## II. 1. 5. Archives environnementales

Les archives environnementales utilisées dans cette thèse sont de deux types : les herbiers (lichens et mousses) et les tourbières.

### Herbiers

Des travaux de recherche utilisant les herbiers ont déjà été publiés pour suivre la contamination historique en métaux chez les lichens (Zschau *et al.*, 2003 ; Purvis *et al.*, 2007) et les mousses (Herpin *et al.*, 1997 ; Weiss *et al.*, 1999b ; Shotbolt *et al.*, 2007), en azote (Solga *et al.*, 2006 ; Wilson *et al.*, 2009) ou en composés organiques tels que les HAP (Foan *et al.*, 2010). Les échantillons utilisés dans cette étude, à l'exception d'un échantillon alpin généreusement donné par M. Sussey, appartiennent aux herbiers des collections de l'Université Paul Sabatier (Index Herbariorum : TL), soit six herbiers de lichens et de mousses couvrant notre zone d'étude (**Tableau 16**).

Les 26 échantillons historiques considérés incluent 12 espèces de lichens et 3 espèces de mousses récoltés entre 1870 et 1998 que l'on regroupe en quatre périodes (1870–1880, 1900–1916, 1964 et 1998, **Figure 26**). Quinze stations sont couvertes, incluant les six régions d'étude : Tarn, Auvergne, Alpes suisses, Vosges, Belgique, Normandie, Bretagne... L'ensemble des informations concernant ces échantillons est résumé dans le **Tableau 17**. Ces échantillons sont soigneusement décollés des planches (en évitant de prélever les points de colle) et dépoussiérés au pinceau en cas d'empoussièrément des thalles.

**Tableau 16.** Herbiers échantillonnés (Université Paul Sabatier, excepté \* : don de M. Sussey)

nom de l'herbier	date	groupes	localité	fascicules	parts
<b>Herbier Sudre</b>	début xx <sup>e</sup> siècle	lichens	Midi- Pyrénées	56	1 680
<b>Herbier Husnot</b>	1870–1876	mousses	France	16	800
<b>Herbier Thomas</b>	xix <sup>e</sup> siècle	lichens, mousses	Suisse	9	520
<b>Herbier Olivier</b>	1880	mousses	Orne	6	295
<b>Herbier Des Abbayes</b>	1964	lichens	Bretagne	–	–
<b>Herbier Sussey*</b>	1998	lichens	Genève	–	–

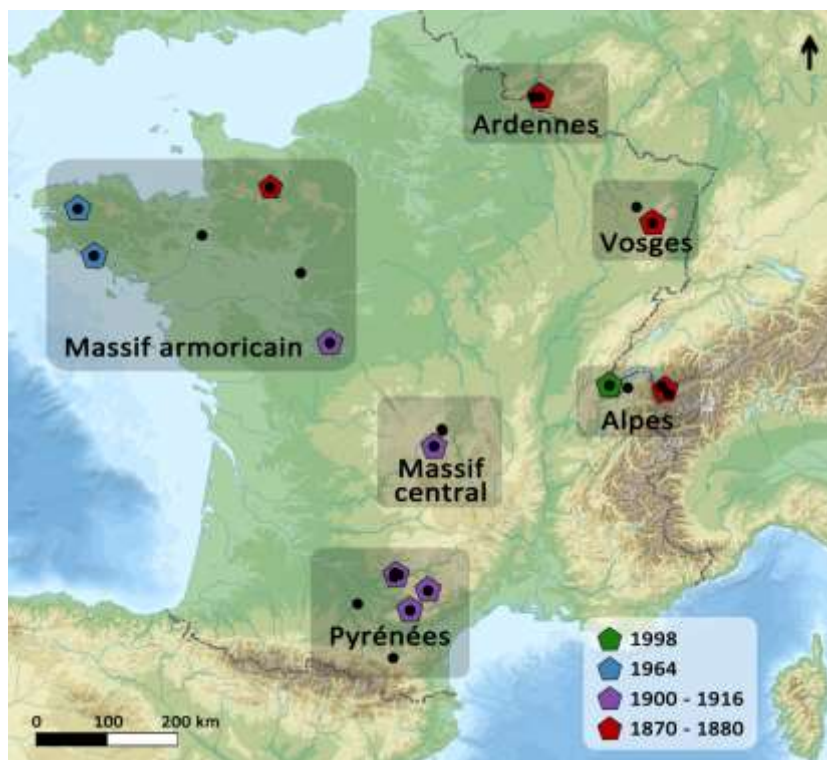


Figure 26. Localisation des stations présentant des échantillons d'herbier classées par date de prélèvement : 1870–1880 (rouge), 1900–1916 (violet), 1964 (bleu) et 1998 (vert)

Tableau 17. Informations concernant les 26 échantillons d'herbiers

région	station	espèce	date	herbier	indications sur les planches
Pyrénées	ALB	<i>Xanthoria parietina</i>	fév. 1900	Sudre	aux Planques, sur peuplier
	SEQ	<i>Xanthoria parietina</i>	1900	Sudre	au Séquestre
	CAS	<i>Xanthoria parietina</i>	1900/1909	Sudre	sur noyer
		<i>Xanthoria parietina</i>	06/04/1909	Sudre	sur gneiss
	HAU	<i>Parmelia sulcata</i>	06/04/1909	Sudre	sur gneiss
		<i>Parmelia sulcata</i>	06/04/1909	Sudre	sur gneiss
Massif central	LAC	<i>Parmelia sulcata</i>	08/08/1904	Sudre	aux Ardoisières, sur pin
	MTD	<i>Pseudevernia furfuracea</i>	août 1901	Sudre	–
		<i>Usnea dasypoga</i>	août 1901	Sudre	–
Alpes	SGP	<i>Xanthoria parietina</i>	28/04/1998	Sussey	lieu-dit : Pregnin, sur noyer
	BEX	<i>Evernia prunastri</i>	1870	Thomas	à Devens
		<i>Pseudevernia furfuracea</i>	1870	Thomas	–
Vosges	SDV	<i>Scleropodium purum</i>	avr. 1871	Husnot	haie et pâturage
		<i>Pleurozium schreberi</i>	mars 1871	Husnot	sur terre, dans les bois secs
Ardennes	LSP	<i>Hypnum cupressiforme</i>	sept. 1873	Husnot	sur hêtre

**Tableau 17 (suite).** Informations concernant les 26 échantillons d'herbiers

région	station	espèce	date	herbier	indications sur les planches
Massif ar-moricain	PSC	<i>Xanthoria parietina</i>	03/01/1916	Sudre	–
	BAH	<i>Evernia prunastri</i>	1880	Olivier	–
		<i>Hypnum cupressiforme</i>	1873	Husnot	face à la gare de Berjou-Cachan
	QUI	<i>Hypogymnia physodes</i>	30/06/1964	Des Abbayes	forêt de Carnoët, écorce
		<i>Usnea subfloridana</i>	30/06/1964	Des Abbayes	forêt de Carnoët, écorce
		<i>Usnea rubicunda</i>	30/06/1964	Des Abbayes	forêt de Carnoët, écorce
	PLM	<i>Parmelia saxatilis</i>	04/07/1964	Des Abbayes	au Roc Trevezel, rocher
		<i>Parmelia omphalodes</i>	04/07/1964	Des Abbayes	au Roc Trevezel, rocher
		<i>Usnea florida</i>	1964	Des Abbayes	forêt de Cranou
		<i>Usnea ceratina</i>	04/07/1964	Des Abbayes	forêt de Cranou, écorce

## Tourbières

Afin de valider le modèle « herbier » comme archive environnementale robuste, une comparaison avec des données paléoenvironnementales de tourbières est réalisée. Seules les tourbières ombrotrophes sont exploitées pour évaluer la contamination exclusivement atmosphérique (Shotyk, 1996 ; Krachler *et al.*, 2003). Les résultats exploités sont extraits de la littérature (**Tableau 18**) à l'exception d'une tourbière – la tourbière des Pansières du Tarn – échantillonnée par Didier Galop (laboratoire GEODE, UMR 5602 CNRS/UT2) et analysée durant la thèse. Le prélèvement des couches superficielles de la tourbière (couches nous intéressant car temporellement proches des herbiers) est effectué à l'aide d'un carottier « Wardenaar » (section carrée de 10 cm de diamètre sur une profondeur maximale de 2 m). Les carottes sont emballées de film plastique et conservées au congélateur lors du retour au laboratoire.

**Tableau 18.** Données relatives aux tourbières disponibles

station	tourbière	commune	département	altitude (m)	référence
Laucune/ Hautpoul	tourbière des Pansières	Lacaune	Tarn	1 060	non publié (Galop)
SP 11	tourbière du Pinet	Roquefeuil/ Bélesta	Aude	880	non publié (Le Roux)
Mont-Dore	tourbière du Chastelet	la Godivelle	Puy-de-Dôme	1 210	non publié (Le Roux)
Bex/Martigny/ Saint-Génis-Pouilly	tourbière du Pré Rodet	le Brassus	Vaud (Suisse)	1 035	Weiss <i>et al.</i> , 1999a
Saint-Dié- des-Vosges	tourbière de Gazon-du-Faing	Gérardmer	Vosges	1 220	Forel <i>et al.</i> , 2010
Louette- Saint-Pierre	tourbière du Misten	Eupen	Liège (Belgique)	620	De Vleeschouwer <i>et al.</i> , 2007

## II. 2. Préparation des échantillons

### II. 2. 1. Conditionnement

Au laboratoire, les échantillons actuels et historiques de lichen, de mousse et d'écorces sont d'abord triés avec du matériel non métallique préalablement lavés à l'eau distillée (pince en plastique et couteau en céramique), en retirant délicatement les débris végétaux, les espèces non souhaitées et les écorces (Rusu, 2002). Aucun lavage n'est appliqué pour éviter tout lessivage potentiel d'éléments mobiles (Richardson, 1992 ; Bergamaschi *et al.*, 2007). Seules les portions vivantes et en bon état biologique sont conservées. Au minimum, 1 g d'échantillon est trié à partir des divers prélèvements afin de rendre la station homogène. Les échantillons sont ensuite séchés à l'étuve à 30 °C pendant 3 h ; la limitation de la température permet d'éviter la perte d'éléments volatiles (comme As). Un broyage à l'azote liquide (-196 °C) est réalisé dans un mortier en agate afin de rendre l'échantillon le plus homogène possible sans influence sur les dosages en N total et en  $\delta^{15}\text{N}$  (Beck et Mayr, 2012). Les lavages successifs du mortier entre deux broyages étant susceptibles d'ajouter de l'eau à l'échantillon sous forme de glace, un second séchage à l'étuve est réalisé à 30 °C pendant 3 h.

Concernant les échantillons de tourbe, des découpes sont réalisées tous les cm et une partie des échantillons de chaque profondeur est conservée pour des analyses supplémentaires (paléopalynologie, datation...) La fraction restante permet l'analyse en éléments majeurs et traces après lyophilisation (-55 °C / 0,01 mbar) pour obtenir une poudre homogène.

### II. 2. 2. Mise en solution

La mise en solution est une étape nécessaire pour l'analyse en éléments majeurs et traces, à l'exception de l'azote. Une dissolution acide a été réalisée en salle blanche classée ISO 7 (EcoLab, Toulouse). Elle se déroule sur une durée de deux semaines environ à partir d'une prise d'essai proche de 100 mg quel que soit le matériel (lichen, mousse, écorce ou tourbe). En parallèle de cette mise en solution, et dans chaque série d'analyse, deux minéralisations sont réalisées sans échantillon (dits échantillons « blancs ») pour vérifier toute contamination potentielle. De même, trois matériaux de référence (lichen IAEA-336, aiguille de pin SRM-1575a et feuille de pêcher SRM-1547) sont également préparés dans chaque série d'analyse pour vérifier la qualité des mise en solution et analyse. Toutes les étapes sont effectuées dans des savillex de 7 mL (vaisselle en téflon) préalablement lavés selon un protocole utilisant Extran et eau régale ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ) et rincés deux fois à l'eau Milli-Q (18,2 M $\Omega$ ·cm).

Une solution de 0,5 mL d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 68 % et de 0,5 mL d'acide fluorhydrique (HF) 50 % est ajoutée dans chaque savillex, puis passée 10 min aux ultrasons pour homogénéiser avant de chauffer à 90 °C pendant 48 h sur plaque chauffante. Après évaporation, 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est ajouté puis homogénéisé 10 min aux ultrasons avant de laisser réagir 5 h bouchon ouvert. Après évaporation, une seconde dissolution est réalisée en ajoutant 1 mL de  $\text{HNO}_3$  68 % chauffé à 90 °C pendant 48 h après homogénéisation (10 min aux ultrasons). Après évaporation, 1 mL de  $\text{HNO}_3$  68 % est ajouté avant une dernière homogénéisation, puis remis en solution sur plaque chauffante à 90 °C pendant 24 h. Les échantillons sont ensuite dilués au  $\text{HNO}_3$  2 % :  $1/_{120}$  pour l'ICP-OES et  $1/_{1200}$  pour l'ICP-MS.

## II. 3. Analyses chimiques

### II. 3. 1. Analyse des éléments majeurs

Les cations majeurs sont analysés par spectrométrie atomique ICP–OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*) Thermo Iris Intrepid II XDL (EcoLab, Toulouse). La calibration est réalisée à partir de 6 points (différentes concentrations selon les éléments chimiques), un contrôle qualité permet de vérifier la stabilité des mesures tous les 25–30 échantillons. La limite de détection varie selon l'élément considéré (autour de 10–50 ng·g<sup>-1</sup>). Cette analyse permet également de définir la charge totale pour obtenir la dilution idéale pour l'analyse des éléments traces. Les concentrations élémentaires obtenues sont exprimées en masse d'élément par masse d'échantillon (lichen, mousse, écorce ou tourbe) sec.

L'incertitude se détermine à deux niveaux : l'erreur analytique liée à l'appareil de mesure (*precision*) et l'erreur liée à la préparation des échantillons (*accuracy*). Les concentrations en éléments majeurs des blancs sont inférieures à 1 % de celles des lichens sauf pour Na plus élevées en moyenne (5 %). L'analyse des trois matériaux de référence permet de déterminer le recouvrement (%) selon la relation suivante :

$$\text{recouvrement} = \frac{\text{valeur observée}}{\text{valeur attendue}} \times 100$$

Les recouvrements sont donnés dans le **Tableau 19** pour les six éléments majeurs étudiés. Il convient néanmoins de s'attacher en priorité aux recouvrements des standards aux matrices proches des échantillons (en l'occurrence, le lichen IAEA–336). Par exemple, Na est mal analysé chez SRM–1547 du fait d'une concentration trop éloignée de celles rencontrées dans nos échantillons (en moyenne, 420 µg·g<sup>-1</sup>). Sont pris en considération, pour chaque série d'analyse, les éléments de cette liste dont le recouvrement d'au moins un des standards est contenu entre 80 et 120 % (tolérance de ±20 %), en considérant prioritairement le type de matrice et les teneurs les plus proches des échantillons étudiés.

Bien qu'une légère sous-estimation soit observée pour tous les éléments, seul S ne respecte pas la tolérance imposée avec une forte surestimation (352 %) probablement dû à une minéralisation inadaptée pour cet élément. Nous décidons donc de ne pas prendre en compte les valeurs en S. Une bonne homogénéité entre les différentes séries d'analyses est observable pour les cinq autres éléments.

**Tableau 19.** Moyennes ( $\mu$ ) et écart type ( $\sigma$ ) des pourcentages de recouvrement et valeurs certifiées (certif.) des éléments majeurs et traces dosés par ICP–OES

élément	lichen IAEA–336 (n = 20)			pine needle SRM–1575a (n = 20)			peach leaves SRM–1547 (n = 14)		
	$\mu$ (%)	$\sigma$	certif. (µg·g <sup>-1</sup> )	$\mu$ (%)	$\sigma$	certif. (µg·g <sup>-1</sup> )	$\mu$ (%)	$\sigma$	certif. (µg·g <sup>-1</sup> )
Ca	82	11	2 823,1	89	5	2 500	92	4	15 600
K	88	10	1 835,8	86	3	4 170	90	3	24 300
Mg	94	13	583,5	84	3	1 060	88	3	4 320
Na	95	12	323,4	109	22	63	212	57	24
P	87	13	608,1	98	8	1 070	102	5	1 370
S	352	43	167,8	–	–	–	–	–	–

### II. 3. 2. Analyse des éléments traces

Les éléments traces sont analysés au spectromètre de masse ICP–MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) Agilent Technologies 7500ce de la plateforme spectrométrique de l'OMP (GET, Toulouse). Il s'agit d'un quadripôle équipé d'une cellule de collision. Un flux d'hélium peut être ajouté au plasma pour éviter certaines interférences. La calibration est réalisée sur chaque série de 8 échantillons par quatre concentrations massiques (1, 30, 60 et 100 ng·g<sup>-1</sup>) des différents éléments mesurés. Un standard de référence (SLRS5M) est utilisé sur ces mêmes séries de mesure de ces éléments. Un standard interne constitué de <sup>115</sup>In et de <sup>187</sup>Re est ajouté dans chaque échantillon à une concentration connue pour corriger toute dérive potentielle du spectromètre durant l'analyse. Les limites de détection sont en moyenne < 5 pg·g<sup>-1</sup> pour Cu, Cs, Pb, Sb, Sr, V et les terres rares, < 50 pg·g<sup>-1</sup> pour Al, As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Sn et Zn et < 100 pg·g<sup>-1</sup> pour Fe et Ti. Les échantillons de Castelnau-de-Lévis (Tarn), des Vosges et des Ardennes ont été dosés sur le spectromètre haute résolution Thermo Scientific Element XR de ce même service (GET, Toulouse) et les échantillons du Massif central et des Alpes sur le quadripôle Thermo Scientific Element X-II du laboratoire HydroSciences Montpellier pour cause d'indisponibilité du quadripôle du service de l'OMP durant une année. La méthode, la calibration utilisée et le traitement des données restent cependant identiques, n'ajoutant *a priori* aucun biais analytique. Les concentrations élémentaires obtenues sont également exprimées en masse d'élément par masse d'échantillon (lichen, mousse, écorce ou tourbe) sec.

#### Précision liée à la procédure et à l'analyse

L'analyse des blancs montre des concentrations inférieures à 1 % des teneurs lichéniques pour Al, Cd, Co, Cs, Fe, Mn, Pb, Sb et Ti, de 1 à 3 % pour Sr, V et Zn, et de 3 à 4 % pour As, Cr et Cu. Seuls Ni et Sn présentent des concentrations ponctuellement plus élevées. Concernant les terres rares, toutes représentent au maximum 1 % des concentrations lichéniques, à l'exception de Eu et Ho (entre 1 et 2 %) et de Tb et Lu (4 à 5 %). Les recouvrements des éléments traces, ainsi que des terres rares, sont respectivement donnés dans le **Tableau 20** et le **Tableau 21**, à partir des trois mêmes standards de référence : IAEA–336, SRM–1575a et SRM–1547. La tolérance appliquée est toujours de ±20 % (entre 80 et 120 %). La forte variabilité des recouvrements observée d'un standard à l'autre est essentiellement due à la différence d'ordre de grandeur des concentrations en ces éléments. L'ensemble des éléments étudiés sont compris dans l'intervalle de confiance (sous-estimation des résultats pour la plupart des éléments), avec de faibles écarts types indiquant une bonne répétabilité entre les séries d'analyses (comme observé pour l'analyse ICP–OES). Seuls Ni, Sb, La, Tm et Lu montrent une sous-estimation plus importante (en moyenne 80 % pour Ni pour son meilleur recouvrement avec SRM–1575a, près de 70 % pour Sb avec IAEA–336, et respectivement 78, 71 et 76 % pour les trois terres rares avec IAEA–336). Ceci est particulièrement vrai pour Ni dans le Massif armoricain. Cette reproductibilité inter-série nous autorise donc à utiliser ces deux éléments en marge de tolérance que nous nous sommes imposée (recouvrement de 100 ±20 %) pour des comparaisons inter-stations. Il en va de même pour Sn dont peu de données sont accessibles dans la littérature ne permettant pas de vérifier sa validité.

**Tableau 20.** Moyennes ( $\mu$ ) et écart type ( $\sigma$ ) des pourcentages de recouvrement et valeurs certifiées (certif.) des éléments traces dosés par ICP-MS

élément	lichen IAEA-336 (n = 20)			pine needle SRM-1575a (n = 20)			peach leaves SRM-1547 (n = 14)		
	$\mu$ (%)	$\sigma$	certif. ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\mu$ (%)	$\sigma$	certif. ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\mu$ (%)	$\sigma$	certif. ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Al	96	5	<b>675</b>	89	4	<b>580</b>	94	2	<b>249</b>
As	88	6	<b>0,634</b>	155	53	<b>0,039</b>	379	133	<b>0,06</b>
Cd	84	8	<b>0,117</b>	90	8	<b>0,233</b>	84	11	<b>0,026</b>
Co	81	7	<b>0,294</b>	83	18	<b>0,061</b>	–	–	–
Cr	83	14	<b>1,056</b>	80	32	<b>0,4</b>	–	–	–
Cs	87	6	<b>0,110</b>	90	10	<b>0,283</b>	–	–	–
Cu	83	6	<b>3,63</b>	102	9	<b>2,8</b>	95	5	<b>3,7</b>
Fe	91	4	<b>427,8</b>	95	10	<b>46</b>	95	4	<b>218</b>
Mn	91	6	<b>63,4</b>	93	6	<b>488</b>	93	3	<b>98</b>
Ni	59	35	<b>1,651</b>	80	26	<b>1,47</b>	160	51	<b>0,69</b>
Pb	81	9	<b>4,9</b>	92	38	<b>0,167</b>	80	9	<b>0,87</b>
Sb	66	20	<b>0,074</b>	–	–	–	–	–	–
Sn	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Sr	82	5	<b>9,3</b>	–	–	–	98	4	<b>53</b>
Ti	102	5	<b>50,1</b>	–	–	–	–	–	–
V	90	5	<b>1,471</b>	–	–	–	94	4	<b>0,37</b>
Zn	88	5	<b>30,36</b>	89	6	<b>38</b>	92	5	<b>17,9</b>

**Tableau 21.** Moyennes ( $\mu$ ) et écart type ( $\sigma$ ) des pourcentages de recouvrement et valeurs certifiées (certif.) des terres rares dosées par ICP-MS

élément	lichen IAEA-336 (n = 20)			pine needle SRM-1575a (n = 20)		
	$\mu$ (%)	$\sigma$	certif. ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\mu$ (%)	$\sigma$	certif. ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
La	78	9	<b>0,663</b>	–	–	–
Ce	82	9	<b>1,275</b>	87	10	<b>0,11</b>
Pr	–	–	–	–	–	–
Nd	82	9	<b>0,6</b>	–	–	–
Sm	91	10	<b>0,106</b>	–	–	–
Eu	91	7	<b>0,023</b>	–	–	–
Gd	–	–	–	–	–	–
Tb	85	0	<b>0,014</b>	–	–	–
Dy	–	–	–	–	–	–
Ho	–	–	–	–	–	–
Er	–	–	–	–	–	–
Tm	71	8	<b>0,007</b>	–	–	–
Yb	85	9	<b>0,037</b>	–	–	–
Lu	76	11	<b>0,007</b>	–	–	–

## Isotopie de Pb

L'isotopie étant un outil robuste pour déterminer les différentes sources de Pb et leur importance respective (Komárek *et al.*, 2008), l'analyse isotopique de cet élément est réalisée sur 83 échantillons de lichens incluant 16 échantillons d'herbier. Elles sont réalisées à l'ICP-MS quadripolaire (Agilent Technologies 7500ce de l'OMP et Thermo Scientific Element X-II du laboratoire HydroSciences Montpellier). Pour déterminer les différents rapports isotopiques, une correction de biais de masse est réalisée à l'aide de l'encadrement du standard SRM 981 (tous les 5 ou 7 échantillons, incluant deux solutions de HNO<sub>3</sub> 2 %). Le biais de masse B<sub>M</sub> se détermine *via* la formule suivante :

$$B_M = \left( \frac{\text{valeur attendue}}{\text{valeur mesurée}} \right) - 1$$

Ce biais de masse se calcule pour les trois rapports isotopiques <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb et <sup>204</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb, en prenant comme valeurs de référence attendues dans le SRM981 les rapports isotopiques suivants (Galer et Abouchami, 1998) :

- <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb = 16,940 5,
- <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb = 15,496 3,
- <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb = 0,914 750,
- <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb = 36,721 9,
- <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb = 2,167 71.

La contribution (en %) de chaque source (naturelle ou anthropique) peut être déterminée à partir de l'emplacement de l'échantillon sur la droite reliant deux signatures isotopiques connues dans la littérature (Monna *et al.*, 1995 ; Chiaradia et Cupelin, 2000) au sein d'un diagramme de rapports isotopiques.

### II. 3. 3. Analyses de l'azote et du carbone

Pour évaluer la contamination atmosphérique azotée et pour comparer la composition entre les échantillons actuels et historiques, une analyse complémentaire aux éléments majeurs est réalisée en parallèle pour C et N (teneurs et isotopie). Ainsi, 77 échantillons de lichens, dont 20 échantillons d'herbiers, sont analysés sur l'IsoPrime vario Micro cube (EcoLab, Toulouse) fonctionnant sur la combustion (> 1 200 °C) de l'échantillon organique préalablement réduit en poudre. La prise d'essai introduite dans une capsule en étain est comprise entre 0,5 et 0,8 mg pour mesurer simultanément C (pas trop concentré) et N (pas trop dilué). Les gaz ainsi produits (respectivement CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>) sont séparés par chromatographie en phase gazeuse après réaction avec différents catalyseurs dans un courant d'hélium. Couplé à cet analyseur élémentaire, l'analyse isotopique est réalisée avec l'appareil IsoPrime 100 IRMS (EcoLab, Toulouse), spectromètre de masse basé sur les rapports des différents isotopes stables.

### II. 3. 4. Taux de cendre

Afin de vérifier l'intégrité des échantillons d'herbiers utilisés, une analyse complémentaire de la matière organique est réalisée *via* la détermination du taux de cendre (ou perte au feu) permettant de donner les proportions de matières organique et minérale. Cette technique réside en une minéralisation par combustion de la matière organique présente dans l'échantillon, entraînant un dégagement gazeux de CO<sub>2</sub>. Les échantillons secs, préalablement pesés, sont introduits dans un four pour un traitement thermique selon différents paliers : premier palier à 200 °C pendant 2 h, puis second palier à 550 °C pendant 10 h. Les échantillons sont ensuite pesés



après combustion. Le taux de cendre ( $\tau$ ) représente le rapport (en %) entre les deux masses, selon la formule suivante :

$$\tau (\%) = \frac{\text{masse après combustion}}{\text{masse avant combustion}} \times 100$$

### II. 3. 5. Datation des échantillons de tourbières

La détermination de l'âge des différentes couches de la tourbière est réalisée par la datation au radiocarbone –  $^{14}\text{C}$  – à l'aide de la méthode de *bomb-pulse dating* (Buchholz, 2009a). Le  $^{14}\text{C}$ , élément radioactif dont la demi-vie est de 5 730 ans, est naturellement produit par le rayonnement cosmique interagissant avec l'azote atmosphérique, et est rapidement oxydé sous forme de  $\text{CO}_2$  atmosphérique. On estime le rapport  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  dans l'atmosphère aux alentours de  $1,2 \cdot 10^{-12}$ , valeur relativement stable à travers les derniers millénaires. Ce carbone radioactif s'incorpore ensuite dans la matière organique à partir de la réaction photosynthétique en équilibre jusqu'à la mort de l'organisme, période à laquelle la décroissance radioactive débute. La datation est donc rendue possible en étudiant la loi de décroissance radioactive du  $^{14}\text{C}$  :

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$t = - \frac{\ln \left( \frac{N_t}{N_0} \right)}{\lambda}$$

avec  $N_t$ , l'activité en  $^{14}\text{C}$  à l'instant  $t$   
 $N_0$ , l'activité en  $^{14}\text{C}$  à l'instant initial  
 $t$ , la période parcourue depuis l'instant initial

Cependant, dans les années 1950 et le début des années 1960, les essais nucléaires ont modifié le rapport atmosphérique  $^{14}\text{C}/\text{C}$ , jusqu'à doubler le rapport initial (**Figure 27**). Depuis 1963, la proportion de  $^{14}\text{C}$  diminue en laissant une signature annuelle spécifique. Il devient alors possible de dater les échantillons récents, notamment les couches superficielles de tourbe, en tenant compte de la variabilité du rapport  $^{14}\text{C}/\text{C}$  initial, méthode bien corrélée avec celle de  $^{210}\text{Pb}$  (Piotrowska *et al.*, 2010).

La datation est réalisée sur les macrofossiles organiques. Après un tamisage à 250  $\mu\text{m}$  sous l'eau, les échantillons sont lavés pour éliminer le maximum de sédiment, puis récupérés dans une boîte de Pétri dans de l'eau déminéralisée. Ils sont ensuite triés sous loupe binoculaire pour récupérer les débris végétaux (branches, feuilles, graines...) dans un microtube rempli d'eau déminéralisée, en évitant les charbons. L'analyse de  $^{14}\text{C}$  se fait *via* un spectromètre de masse Tandem AMS (Beta Analytic, Miami, États-Unis). Les résultats sont donnés directement (âge mesuré) ou après correction du fractionnement isotopique (âge conventionnel) en pourcentage de carbone moderne (pMC, 100 correspondant au ratio avant les essais nucléaires) ou en  $F_{14}$  (pMC/100). La densité de probabilité de chaque résultat, selon les multiples analyses sur le même échantillon, est prise en compte. Il est nécessaire cependant de faire attention aux potentielles contaminations, notamment par l'incorporation du carbone plus récent dans des échantillons de plantes plus anciens.

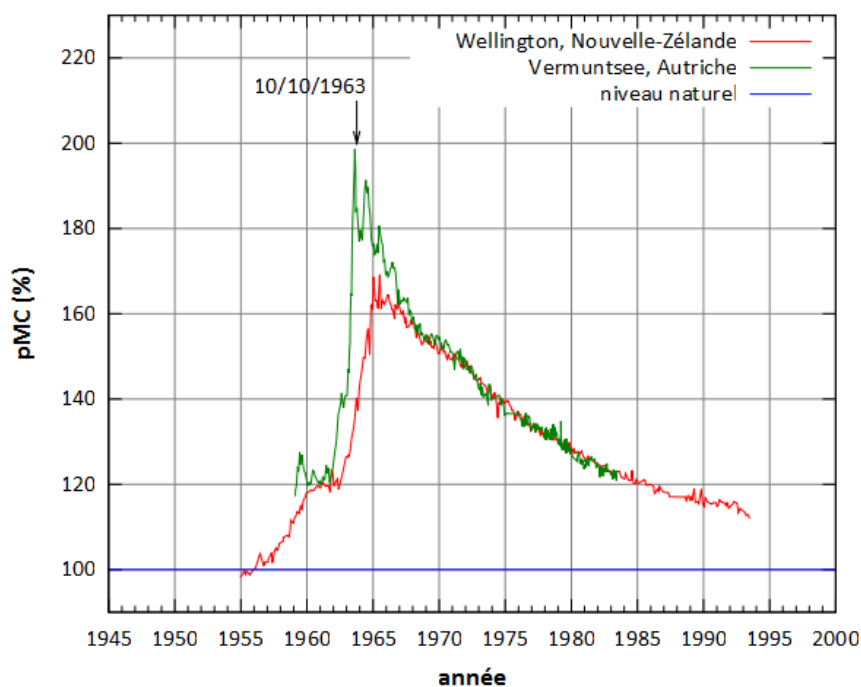


Figure 27. Évolution du rapport  $^{14}\text{C}/\text{C}$  en pMC (%) en comparaison au niveau préindustriel (d'après Buchholz, 2009)

## II. 4. Analyses des données

### II. 4. 1. Analyses statistiques

L'ensemble des traitements statistiques a été réalisé à l'aide du logiciel libre R<sup>18</sup>, et des modules complémentaires ggplot2 (Wickham, 2009) pour les représentations graphiques (diagrammes binaires, diagrammes en boîtes...), et ade4 (Dray et Dufour, 2007) pour les analyses multivariées.

#### Coefficient de variation

Le coefficient de variation (CV) ou écart type relatif (en %), utilisé pour déterminer la variabilité d'un jeu de données, correspond au rapport prenant en compte l'écart type ( $\sigma$ ) et la moyenne ( $\mu$ ) :

$$\text{CV} = \frac{\sigma}{\mu} \times 100$$

#### Tests statistiques

La normalité des données est vérifiée par le test de Shapiro-Wilk ( $\alpha = 0,05$ ). Lorsque la distribution normale est vérifiée, la comparaison entre les différentes populations de données non appariées est réalisée *via* le test de Student (test t d'indépendance,  $\alpha = 0,05$ ). Dans le cas contraire, le test non paramétrique de Kruskal-Wallis est employé ( $\alpha = 0,05$ ). La matrice de corrélation entre les éléments chimiques est basée sur le coefficient non paramétrique de Spearman (la normalité n'étant pas vérifiée sur la population considérant l'ensemble des données). Les seuils de significativité sont : significatif (\*) pour  $p < 0,05$ , très significatif (\*\*) pour  $p < 0,01$  et hautement significatif (\*\*\*) pour  $p < 0,001$ .

<sup>18</sup> <http://www.r-project.org>

## Analyses multivariées

Pour une meilleure exploitation des données, une série d'analyses multivariées a été réalisée (Conti *et al.*, 2007) : classification hiérarchique (dendrogramme réalisé sur la distance euclidienne et la méthode d'agrégation de Ward entre les différentes classes) et analyses factorielles (basées sur des variables synthétiques appelées facteurs expliquant le mieux la variabilité des échantillons). L'analyse factorielle utilisée est l'Analyse en Composantes Principales (ACP), tests paramétriques réalisés sur des variables (concentrations en éléments traces) préalablement centrées et réduites. Seules les ACP réalisées sur les concentrations des terres rares nécessitent une seconde normalisation appliquée dans un premier temps : division par la somme des terres rares (sans Tb, non analysé dans certaines stations) pour ne prendre en compte que les similarités de profils.

### II. 4. 2. Facteur d'enrichissement

Le facteur d'enrichissement (FE) permet de déterminer le niveau de contamination élément par élément. Celui-ci compare le rapport d'un élément trace relativement à un élément supposé invariant ( $E_{ref}$ ) à ce même rapport dans un matériel de référence ( $M_{ref}$ ) selon la relation suivante :

$$FE = \frac{\left(\frac{X}{E_{ref}}\right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{X}{E_{ref}}\right)_{M_{ref}}}$$

Certaines études indiquent l'influence du matériel et de l'élément de référence sur l'interprétation du facteur d'enrichissement (Reimann et de Caritat, 2005 ; N'Guessan *et al.*, 2009). Cependant pour pouvoir comparer avec les autres études, nous choisissons l'UCC (Taylor et McLennan, 1985) comme matériel de référence représentatif de l'origine lithologique au niveau global. De même, l'élément de référence choisi est Al, élément terrigène faiblement soluble sans rôle biologique et déjà utilisé dans la littérature, notamment pour évaluer les contaminations d'origine atmosphérique (Doucet et Carignan, 2001 ; Gao *et al.*, 2002 ; Vieira *et al.*, 2004 ; Gandois *et al.*, 2010c). Ainsi, un facteur d'enrichissement proche de 1 indique une origine exclusivement naturelle (lithologique) de cet élément. En revanche, un facteur d'enrichissement supérieur à 2 indique une origine mixte (sources naturelles et anthropiques) devenant important à partir de 10, en particulier dans les milieux dilués comme l'atmosphère (Gandois *et al.*, 2010c) : 90 % de part anthropique contre 10 % de part naturelle. Nous choisirons donc cette limite à 10. Cependant, ceci suppose l'absence de source anthropique en Al et une lithologie proche de l'UCC, ce qui n'est pas toujours vérifié (Hernandez, 2003). Nous utiliserons ainsi également, selon l'objectif recherché, des roches locales comme matériels de référence.

### II. 4. 3. Normalisation des terres rares

Afin d'analyser les terres rares sous forme de profils, une normalisation à un matériel de référence est nécessaire pour gommer l'effet d'Oddo-Harkins. Pour comparer aisément ces profils avec la littérature (Chiarenzelli *et al.*, 2001 ; Aubert *et al.*, 2002), une normalisation au PAAS (Taylor et McLennan, 1985) nous a paru la plus opportune. Les profils laissent apparaître des anomalies quantifiables en comparant la valeur normalisée d'un élément (*e. g.*  $Eu_N$ ) avec sa valeur potentielle (*e. g.*  $Eu_N^*$ ). La détermination de cette dernière peut être réalisée par diverses formules (Lawrence *et al.*, 2006). Nous avons choisi la formule la plus simple, en tenant compte des teneurs des éléments précédant et suivant cet élément dans l'ordre atomique. À titre d'exemple, l'anomalie en Eu se calcule selon la formule suivante :

$$\text{anomalie en Eu} = \frac{Eu_N}{Eu_N^*} = \frac{Eu_N}{(Sm_N + Gd_N)^{1/2}}$$



### III. Expérimentations de bioaccumulation par les lichens

Afin de mieux interpréter les données relatives à la bioaccumulation, des expérimentations d'accumulation sont réalisées en parallèle pour comprendre les influences environnementales sur l'enregistrement en éléments traces par les lichens. Ainsi, nous avons voulu tester trois influences potentielles : la réponse d'accumulation par les lichens face à l'exposition d'un élément métallique en solution (expérience d'exposition), la réponse comportementale lors d'expositions successives à différents métaux (expérimentation de compétition), et les capacités de désorption après un lessivage des thalles lichéniques (expérimentation de désorption). L'expérimentation d'exposition est complétée par des observations aux microscopes électroniques à balayage et à transmission pour localiser les particules exposées dans les différentes structures du lichen.

#### III. 1. Expérimentations d'exposition

La première expérimentation mise en place s'intéresse donc à la bioaccumulation des métaux et à la compétition des éléments entre eux au travers l'exposition d'échantillons de lichens à des solutions métalliques en conditions contrôlées. De nombreuses recherches sur l'exposition de thalles lichéniques ont déjà été réalisées, toutes à partir d'immersion dans des solutions riches en métaux (Ekmekyapar *et al.*, 2006 ; Carreras et Pignata, 2007 ; Tay *et al.*, 2009 ; Uluozlu *et al.*, 2010). Cette expérimentation a donc cherché à se pencher sur des conditions plus proches de la réalité, à savoir une exposition humide sous forme de fin brouillard, réalisée au laboratoire Chrono-Environnement (UMR 6249, CNRS/UFC) sur le site de Montbéliard.

##### III. 1. 1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué de trois chambres de nébulisation sous hotte aspirante déjà utilisées pour certains travaux réalisés au laboratoire Chrono-Environnement (Meyer, 2010), et tripliqué en parallèle. Chaque chambre se compose des quatre modules suivants (**Figure 28**) :

- l'**enceinte**, colonne en polyméthacrylate de méthyle fermée de 25 cm de diamètre par 1 m de hauteur dans laquelle sont placés les échantillons,
- un **nébuliseur**, module en plastique contenant la solution et permettant sa mise en suspension sous forme de fin brouillard par effet Venturi,
- un **ventilateur** dispersant de façon homogène cette suspension dans l'enceinte,
- une **pompe** actionnant la nébulisation et reliée au nébuliseur par un tuyau en plastique.

Les échantillons sont constitués de branches de peuplier (*Populus nigra* L.) de 20 cm de long et de 2–3 cm de diamètre recouvertes de thalles lichéniques (*X. parietina*) récupérées en zone éloignée de toute contamination (3 km à l'est de la commune de Lavour, Tarn). Les branches (de 1 à 3 selon l'exposition) sont disposées en surélévation sur des tubes à essais pour éviter tout contact avec la paillasse.

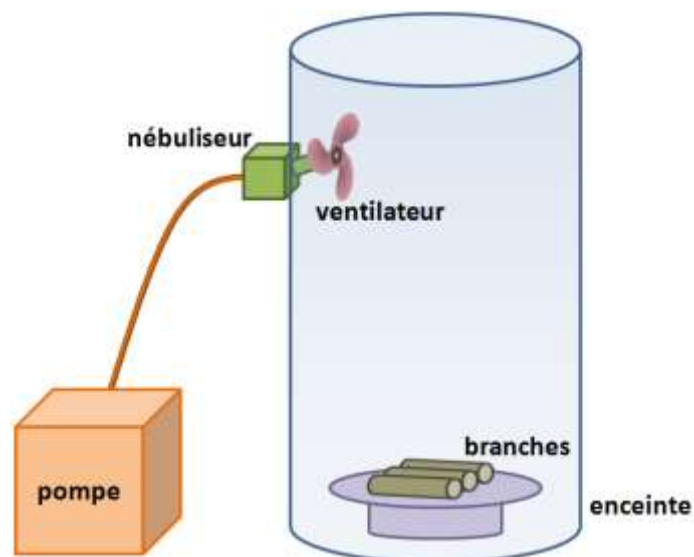


Figure 28. Dispositif expérimental d'une chambre de nébulisation

### III. 1. 2. Choix des traitements

En observant les effets physiologiques des métaux sur les lichens, Carreras et Pignata (2007) ont mis en évidence des courbes de cinétique d'absorption en milieu liquide depuis des solutions concentrées en quatre métaux : Cu, Ni, Pb et Zn. Il apparaît une réponse linéaire de Pb par rapport aux trois autres éléments sans montrer de saturation pour de telles concentrations. Cet élément est donc choisi pour l'expérience de saturation métallique, exposé sous forme de nitrate de Pb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) à des concentrations croissantes. La seconde expérimentation – compétition métallique – a pour but d'exposer les lichens à un second métal (après une phase de pré-exposition à Pb). Le choix s'est porté vers un autre métal souvent associé dans les émissions anthropiques : Cd, exposé sous forme de chlorure de Cd ( $\text{CdCl}_2$ ). Sa toxicité avérée à de très faibles concentrations et sa présence dans les dépôts atmosphériques (Gandois *et al.*, 2010c) font de lui un bon candidat.

Les dépôts atmosphériques totaux estimés pour les métaux en zone urbaine à partir de quatre sites (Paris, Créteil, Chatou et Fontainebleau) de 1994 à 1997 (Garnaud *et al.*, 1999) donnent les ordres de grandeur suivants : de 0,1 à 4,5  $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  pour Cd, de 1 à 100  $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  pour Cu, de 5 à 160  $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  pour Pb, et de 10 à 500  $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  pour Zn. En arrondissant la surface d'exposition au diamètre de l'enceinte, soit  $\frac{1}{20}$   $\text{m}^2$  environ, et en tenant compte de 10 mL de volume exposé pendant 5 j (50 mL), il faudrait des concentrations d'environ 30–40  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Pb et 0,3–0,4  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd pour se rapprocher des dépôts moyens annuels en zone urbaine. Ces valeurs servent donc de références pour le choix de la gamme d'exposition (de 1 à 1 000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Pb et de 0,1 à 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd) de façon à mimer un dépôt annuel réaliste. Deux rapports de concentration Cd/Pb réalistes ont donc été choisis :  $\frac{1}{100}$  et  $\frac{1}{10}$ .

Les solutions sont exposées dans l'ordre des concentrations croissantes en Pb et en Cd. À la fin de chaque journée d'exposition, la totalité des chambres (enceinte, ventilateur, nébuliseur) est entièrement nettoyée à l'acide (HCl), puis rincée à l'eau distillée. Les nébuliseurs sont également nettoyés à l'eau distillée entre chaque exposition ; des nébuliseurs destinés aux témoins (eau distillée) sont identifiés séparément afin d'éviter toute contamination. La première expérience s'est déroulée sur une durée de 5 j à raison d'une exposition sur chaque triplicat de 10 mL environ par jour aux concentrations de Pb croissantes (de 1 à 1 000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). La seconde expérience nécessitant deux expositions successives, une durée totale de deux semaines est nécessaire, incluant 5 j d'exposition à Pb (environ 10  $\text{mL}\cdot\text{j}^{-1}$ ) et 5 j d'exposition à Cd (environ 10  $\text{mL}\cdot\text{j}^{-1}$ ). Les différents traitements sont indiqués dans le **Tableau 22**.

**Tableau 22.** Traitements réalisés pour la saturation en Pb (A, B, C et D) et pour la compétition métallique Pb + Cd (E, F, G et H)

traitement	concentration en Pb (mg·L <sup>-1</sup> )	concentration en Cd (mg·L <sup>-1</sup> )	rapport Cd/Pb
T-	0	-	-
A	1	-	-
B	10	-	-
C	100	-	-
D	1 000	-	-
T-	0	0	-
E	10	0,1	1/100
F	10	1	1/10
G	100	1	1/100
H	100	10	1/10

### III. 1. 3. Tests d'exposition

Des tests préalables ont été réalisés pour vérifier les quantités exposées et les variabilités liées à l'expérimentation. Pour ce faire, trois cylindres en papier comparables aux branches exposées (20 cm de long et 3 cm de diamètre) ont été placés dans chacune des enceintes. Dans chaque nébuliseur, 10 mL d'eau distillée ont été introduits puis exposés sur une durée totale de 60 min. Le volume moyen de solution d'exposition est de 7,1 mL. Dans le but de nébuliser 10 mL de solution, il s'avère donc préférable d'augmenter la durée d'exposition à 75 min. La différence de masse entre avant et après l'exposition donne une information sur la masse de solution captée par le cylindre, avec en moyenne 0,32 g (**Tableau 23**). En estimant la surface du cylindre soumise à l'exposition (283 cm<sup>2</sup> en ne tenant compte que des <sup>3</sup>/<sub>4</sub> inférieurs de la surface de la colonne, seule surface exposée à la solution), il devient possible d'évaluer la vitesse d'absorption, ou dépôt, située aux alentours de 0,16 mg·h<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. Les variations entre les trois enceintes, dues à l'ensemble de l'installation (pompes et nébuliseurs), restent relativement faibles : moins de 7 % sur le débit, un peu plus de 4 % sur la masse de solution captée par le cylindre et moins de 3 % sur le dépôt. La variabilité de débit induit une variabilité sur la masse et le dépôt.

**Tableau 23.** Débit, masse captée et dépôt de chaque chambre et variabilité inter-enceinte

chambre	débit (mg·h <sup>-1</sup> )	masse captée (g)	dépôt (mg·h <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> )
1	6,592	0,308	0,165
2	7,563	0,334	0,156
3	7,237	0,327	0,160
$\mu \pm \sigma$	7,131 ± 0,494	0,323 ± 0,014	0,160 ± 0,004
CV	6,93 %	4,27 %	2,73 %

Pour vérifier l'homogénéité au sein de chaque chambre de nébulisation, un second test est effectué. Il consiste en une comparaison des masses de solution captées par chacun des trois cylindres exposés dans la même

enceinte (**Tableau 24**). La variabilité intra-enceinte ainsi montrée montre une moyenne de 4,25 % expliquée par l'emplacement, restant cependant relativement faible. Malgré les faibles différences observées entre les traitements, nous choisissons de nous affranchir au maximum de la variabilité inter-enceinte en alternant les réplicats entre les trois enceintes. L'homogénéité de la bioaccumulation après exposition a été vérifiée en comparant les teneurs issues de prélèvements d'échantillons sur la face supérieure des troncs et sur la face latérale (**Tableau 25**).

**Tableau 24.** Masse captée (g) par chaque cylindre des différentes chambres et variabilité intra-enceinte

cylindre	chambre 1	chambre 2	chambre 3
1	0,297	0,324	0,307
2	0,312	0,328	0,336
3	0,314	0,351	0,339
$\mu \pm \sigma$	0,308 $\pm$ 0,009	0,334 $\pm$ 0,015	0,327 $\pm$ 0,018
CV	3,02 %	4,35 %	5,39 %

**Tableau 25.** Comparaison des teneurs en Cd ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) entre les lichens présents sur la face supérieure des branches et sur la face latérale

réplicat	teneur en Cd en face supérieure ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	teneur en Cd en face latérale ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
1	2,10	1,93
2	2,24	2,02
3	1,93	2,10
$\mu \pm \sigma$	2,09 $\pm$ 0,15	2,02 $\pm$ 0,09
CV	7,34 %	4,30 %

## III. 2. Observations microscopiques

En parallèle de ces deux expérimentations, des observations au microscope électronique ont été réalisées pour localiser les métaux assimilés lors de l'expérimentation d'exposition.

### III. 2. 1. Microscopie électronique à balayage

Après un test d'observation après fixation et de dessiccation (point critique) non concluant (perte probable des éléments chimiques fixés en surface du thalle), l'observation au microscope électronique à balayage (MEB<sup>19</sup>) est effectuée sur des échantillons secs directement disposés dans l'enceinte après métallisation au platine (5 nm) ou non sans déstructuration des tissus. Trois capteurs sont utilisés (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et analyse X) en mode de vide élevé (*high vacuum*,  $10^{-3}$  Pa) ou faible (*low vacuum*, 160 Pa) entre 5–10 kV (électrons secondaires) et 30 kV (électrons rétrodiffusés et analyse X). L'appareil utilisé est un FEI

<sup>19</sup> SEM en anglais pour *Scanning Electron Microscopy*



ESEM Quanta 250 FEG (CMEAB, Toulouse). Son pouvoir de résolution est de 1 à 3 nm pour un agrandissement maximal de  $2 \cdot 10^6 \times$ .

### III. 2. 2. Microscopie électronique à transmission

Les échantillons frais sont fixés dans la glutaraldéhyde 2 % dans le tampon cacodylate de sodium 0,05 M, puis déshydratés dans des bains successifs d'éthanol (20 %, 40 %, 60 %, 75 %, 80 % et 100 % d'une durée de 1 j chacun), puis deux bains à l'oxyde de propylène (100 %) de 30 min chacun. L'inclusion dans la résine est précédée d'une étape d'imprégnation dans la résine d'époxy (Epon), selon des bains successifs à concentration croissante ( $1/3$ ,  $1/2$ ,  $2/3$  et 100 %, le mélange se faisant avec de l'oxyde de propylène d'une durée de 2 h pour chaque bain). La résine est polymérisée dans des moules en silicone à 60 °C pendant 48 h. Les coupes sont réalisées à l'ultramicrotome (Ultracut E Reichert-Leica, FR 3450, Toulouse) entre 80 et 90 nm d'épaisseur et placées sur grille de Ni 200 Mesh 3,05 mm de diamètre membranées (formvar avec dépôt de carbone) ou non. Les coupes ultrafines ainsi obtenues sont contrastées à l'acétate d'uranyle 5 % pendant 2 min, avant observation au microscope électronique à transmission (MET<sup>20</sup>, avec canon à effet de champ calibré à 200 kV). L'appareil utilisé est un JEOL JEM 2100F (TEMSCAN, Toulouse) de 0,23 nm de résolution. Une analyse X est réalisée en parallèle (PGT, 135 eV de résolution) (TEMSCAN, Toulouse).

## III. 3. Expérimentations de désorption

La dernière expérimentation concerne le suivi de l'effet d'une exposition de solutions de lessivage sur des échantillons de lichens *in situ*. Cette expérimentation est réalisée sur le parking du campus de l'ENSAT (Auzesville).

### III. 3. 1. Choix des solutions

Les solutions appliquées durant cette expérimentation ont pris en compte les deux paramètres : le pH et la force ionique. Le pH naturel d'une eau équilibrée avec CO<sub>2</sub> atmosphérique est de 5,6 ; les valeurs extrêmes rencontrées varient entre 2–3 dans les conditions d'acidité anthropique par les émissions soufrées et azotées (Likens et Bormann, 1974) et entre 7–8 dans le cas d'apport de poussières alcalines (Khemani *et al.*, 1985). Les deux valeurs de pH choisies sont : 5,5 pour mimer le pH naturel d'une précipitation et 4 pour tester l'influence de précipitations acides sur les processus de désorption. L'acidification de l'eau a été réalisée à partir d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 37 % (les anions Cl<sup>-</sup> étant biologiquement plus neutres que NO<sub>3</sub><sup>-</sup> présents dans l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>) dans de l'eau Milli-Q (quelques µL de HCl 37 % nous ont suffi à diminuer de plusieurs dixièmes d'unité pH). Concernant la force ionique, nous nous sommes basés sur le milieu littoral comme conditions naturellement riches en éléments minéraux. Nous avons donc choisi une solution concentrée en NaCl à  $1/10$  de la salinité moyenne de l'océan (embruns marins associés aux précipitations), soit 3,5 g·L<sup>-1</sup>. Les conductivités obtenues après cet enrichissement en sel sont donc élevée à 6 720 µS·cm<sup>-1</sup>. Quatre solutions (A à D) sont obtenues en combinant ces deux paramètres (**Tableau 26**).

<sup>20</sup> TEM en anglais pour *Transmission Electron Microscopy*

**Tableau 26.** Paramètres physico-chimiques des solutions appliquées

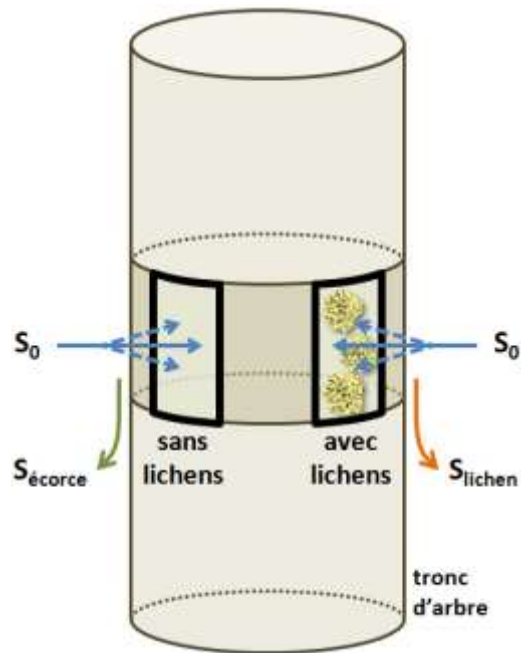
solution	pH	salinité (g·L <sup>-1</sup> )	conductivité (μS·cm <sup>-1</sup> )
A	5,5	0	0,5
B	5,5	3,5	6 720
C	4	0	40,3
D	4	3,5	6 720

### III. 3. 2. Traitement des échantillons

L'exposition est effectuée sur le parking de l'ENSAT à Auzeville sur des troncs d'arbres (*Salix matsudana* Koidz.) supportant des échantillons de *X. parietina* sur une période totale de 22 j (du 4 au 26 juillet 2012). Chaque semaine, l'exposition est réalisée pendant 5 j (du lundi au vendredi), soit 16 j au total. Chaque jour, deux applications de 10 mL de solution chacune (matin et après-midi) ont été réalisées de façon homogène sur une surface de 100 cm<sup>2</sup> (10 cm × 10 cm, délimitée par un cadre de plastique) de tronc de 60 % de recouvrement lichénique minimal (soit 320 mL au total). Des triplicats ont été réalisés pour chacune des quatre solutions. Pour tester l'influence du lavage de la solution sur la bioaccumulation des échantillons de lichen, un triplicat est en parallèle lavé sur le tronc avec une solution d'eau pure (eau Milli-Q).

### III. 3. 3. Échantillonnage, préparation et analyse

L'échantillonnage des lichens a été effectué avant (état initial,  $t_0$ ) et après application des différentes solutions ( $t_{22}$ ). Le protocole suivi est identique à celui des échantillons de bioaccumulation à l'échelle nationale (prélèvement à l'aide de matériel non métallique, tri en laboratoire, broyage à l'azote liquide, minéralisation HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en salle blanche et analyses en ICP–OES/ICP–MS). En parallèle, les solutions de préparation ( $S_0$ , un échantillon par solution), les solutions après exposition sur les thalles lichéniques ( $S_{\text{lichen}}$ , un échantillon par solution et par semaine, soit quatre échantillons par solution) et les solutions après exposition sur écorces sans lichen ( $S_{\text{écorce}}$ , un échantillon par solution) ont été récoltées à l'aide d'une feuille en plastique pliée en forme d'entonnoir et conservées dans des tubes en plastique (Falcon, 15 mL), puis filtrés à 0,2 μm et acidifié (HNO<sub>3</sub> 2 %) avant analyse ICP–MS (**Figure 29**). Lorsque la solution récoltée n'atteint pas les 3 mL nécessaires pour l'analyse spectrométrique, une dilution est réalisée en salle blanche. Un blanc est réalisé pour retrancher la potentielle contamination lors de la dilution (pondérée en fonction du taux de dilution).



**Figure 29.** Dispositif de prélèvement des différentes solutions : solutions de préparation ( $S_0$ ), solutions après exposition des lichens ( $S_{\text{lichen}}$ ) et solutions après exposition des écorces nues ( $S_{\text{écorce}}$ )

#### III. 4. Analyses statistiques

Les étapes statistiques réalisées sont : vérification de la normalité des données par le test de Shapiro-Wilk ( $\alpha = 0,05$ ) puis comparaison des données appariées *via* le test de Student (test t parié,  $\alpha = 0,05$ ). Les seuils de significativité sont : significatif (\*) pour  $p < 0,05$ , très significatif (\*\*) pour  $p < 0,01$  et hautement significatif (\*\*\*) pour  $p < 0,001$ .



## IV. Bioindication par les lichens

La seconde partie du travail de la thèse concerne la réévaluation des échelles de bioindication. Pour cela, huit relevés lichéniques ont été réalisés au niveau national. Nous allons détailler le protocole relatif au relevé, à la détermination des espèces lichéniques et aux tests statistiques utilisés pour répondre à cet objectif.

### IV. 1. Relevé lichénique

Nous prenons en compte les prescriptions données pour calculer l'Indice Biologique de Lichens Épiphytes (IBLE), norme NF X43-903 (AFNOR), permettant l'évaluation *in situ* de la réponse écologique des lichens épiphytes face aux modifications environnementales. Ce protocole est adapté pour tout type de milieux à l'exception des environnements forestiers. Cherchant à évaluer la pollution de fond, nous nous plaçons exclusivement dans des stations forestières calées sur les prélèvements de bioaccumulation, et donc en clairière pour permettre une bonne représentativité de la diversité lichénique.

#### IV. 1. 1. Zone d'étude

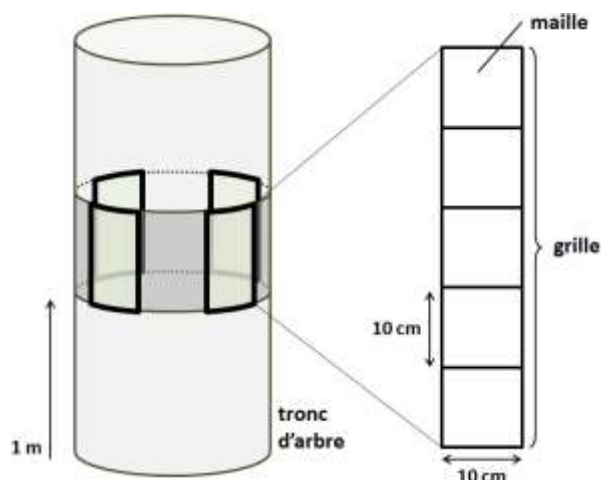
Les relevés lichéniques concernent les sept stations de surveillance forestière RENECOFOR échantillonnées (SP 11, EPC 63, EPC 74, HET 54a, EPC 08, PM 72 et CHS 35), ainsi que la station suisse de Bex. Chacune d'entre elle représente une aire proche de celle déterminée pour la bioaccumulation (environ 250 000 m<sup>2</sup>) géologiquement homogène et en milieu ouvert (limite de forêt dans la plupart des cas) pour optimiser le nombre d'espèces échantillonnées (Poličnik *et al.*, 2008). Afin de récolter la plupart des espèces lichéniques présentes sur une station, l'échantillonnage s'effectue sur douze arbres (Giordani *et al.*, 2011), en combinant des phorophytes d'espèces différentes comme préconisé par certains auteurs pour améliorer la représentativité de la diversité lichénique (Deruelle et Garcia Schaeffer, 1983). Ainsi, et lorsque possible, les essences aux écorces acides et celles aux écorces neutres sont considérées à parts égales pour optimiser le protocole (Daillant *et al.*, 2007). L'échantillonnage aléatoire recommandé par la norme n'est pas ici retenu pour apprécier la diversité maximale potentielle d'espèces lichéniques (Moreau *et al.*, 2002). Les espèces d'arbres échantillonnées sont indiquées, par site, sur le **Tableau 27**. Le nom de la station, le géo-référencement, l'altitude, les espèces de phorophytes et les observations complémentaires sont inscrits sur une fiche de terrain.

**Tableau 27.** Altitude et phorophytes échantillonnés des huit relevés lichéniques

station	altitude (m)	phorophytes
SP 11	990	<i>Abies alba</i> Mill., <i>Corylus avellana</i> L., <i>Fagus sylvatica</i> L., <i>Fraxinus excelsior</i> L., <i>Malus pumila</i> Mill.
EPC 63	950	<i>Crataegus monogyna</i> Jacq., <i>Fraxinus excelsior</i> L., <i>Picea abies</i> (L.) Karst., <i>Pinus</i> sp.
EPC 74	1 210	<i>Abies alba</i> Mill., <i>Acer</i> sp., <i>Fagus sylvatica</i> L., <i>Picea abies</i> (L.) Karst., <i>Prunus avium</i> L., <i>Salix</i> sp., <i>Sorbus aucuparia</i> L.
BEX	945	<i>Acer</i> sp., <i>Betula pendula</i> Roth, <i>Fagus sylvatica</i> L., <i>Fraxinus excelsior</i> L., <i>Salix</i> sp.
HET 54a	320	<i>Fagus sylvatica</i> L., <i>Fraxinus excelsior</i> L., <i>Quercus</i> sp.
EPC 08	475	<i>Betula pendula</i> Roth, <i>Corylus avellana</i> L., <i>Fagus sylvatica</i> L., <i>Picea abies</i> (L.) Karst., <i>Prunus avium</i> L., <i>Quercus</i> sp., <i>Rhus hirta</i> (L.) Sudw., <i>Salix caprea</i> L., <i>Syringa vulgaris</i> L.
PM 72	155	<i>Castanea sativa</i> Mill., <i>Pinus pinaster</i> Ait., <i>Quercus petraea</i> (Mattus.) Liebl., <i>Quercus rubra</i> L.
CHS 35	80	<i>Fagus sylvatica</i> L., <i>Pinus pinaster</i> Ait., <i>Quercus petraea</i> (Mattus.) Liebl.

#### IV. 1. 2. Échantillonnage

Les phorophytes sont choisis en fonction des critères suivants : circonférence supérieure à 30 cm, inclinaison maximale de 10 °, écorce non accidentée, présence limitée de mousse... L'échantillonnage est réalisé sur les quatre faces de l'arbre (quatre points cardinaux) à l'aide d'une grille d'observation composée de cinq mailles de 10 cm × 10 cm superposés verticalement, soit une surface de 500 cm<sup>2</sup> par face (**Figure 30**), surface préconisée pour les peuplements de lichens saxicoles (Roux, 1990). Pour éviter l'influence du sol, la grille est placée à minimum 1 m de hauteur. Pour déterminer la fréquence/absence de chaque espèce, on note la présence de celles-ci dans les différentes mailles, soit une fréquence sur 5 par grille (de 0, absent à 5, présent dans tous les carreaux) ou sur 20 par arbre en additionnant les quatre expositions. Ces fréquences sont indiquées par orientation sur la fiche de terrain. L'évaluation du recouvrement (indispensable pour l'IBLÉ), n'a pas été réalisé ici, car trop aléatoire selon l'opérateur (donc pas comparable avec les autres études). Une loupe (10× ou 30×) est nécessaire pour observer toutes les espèces présentes. Les espèces décrites sur la fiche de terrain sont récoltées au couteau et conservées dans une poche en plastique.

**Figure 30.** Protocole d'échantillonnage d'un relevé lichénique à l'aide d'une grille de 10 cm × 50 cm

## IV. 2. Détermination

La détermination des espèces récoltées s'effectue au laboratoire sous loupe binoculaire (de 20× à 60×), voire sous microscope (100×), à partir de critère morphologique à l'aide de guides de détermination de référence (Kirschbaum et Wirth, 1997 ; Tiévant, 2001 ; van Haluwyn *et al.*, 2009 ; Dobson, 2011). Des réactifs chimiques sont nécessaires pour la détermination de certaines espèces, à savoir la potasse (test K), l'hypochlorite de sodium (test C) et le paraphénylène diamine (test P) permettant des réactions colorées selon les acides lichéniques présents. Nos déterminations les plus importantes (forte représentativité dans les parcelles) ont été vérifiées par M. Clothier Coste, lichénologue du Conservatoire Botanique National des Pyrénées et de Midi-Pyrénées.

## IV. 3. Analyses statistiques

Les traitements statistiques (tests statistiques, analyses multivariées...) réalisés dans la partie sont identiques à ceux effectués pour la bioaccumulation. Un traitement multivarié supplémentaire est cependant nécessaire ici : l'Analyse Canonique des Correspondances (ACC).





## Partie III.

# Résultats

---



*Ramalina fastigiata* (Pers.) Ach.



## I. Bioaccumulation par les lichens et les mousses

L'approche qui consiste à évaluer l'intensité de la pollution *via* l'accumulation d'éléments polluants de l'atmosphère par les organismes vivants constitue une technique environnementale robuste utilisée depuis plusieurs décennies (Bargagli *et al.*, 1987 ; Loppi *et al.*, 1997a ; Conti et Cecchetti, 2001). Mesurer l'accumulation dans ces organismes permet de pallier les difficultés que l'on rencontre lors de mesures physico-chimiques directes (mise en place d'un protocole lourd de collecte et d'analyses). Les lichens et les mousses répondent bien à cette problématique par leurs caractéristiques biologiques (Conti et Cecchetti, 2001 ; Szczepaniak et Bi-ziuk, 2003). Les espèces sont choisies en fonction de leur capacité à accumuler les contaminants recherchés, en l'occurrence ici, les métaux et l'azote. Les mesures de bioaccumulation menées dans cette thèse se veulent à deux dimensions. La première d'entre elles est d'ordre spatial en prenant en compte six régions à l'échelle nationale. La seconde concerne la dimension temporelle avec l'utilisation d'herbiers universitaires depuis 1870 et jusqu'à 1998. Les éléments traces et l'azote sont donc recherchés pour évaluer les contaminations potentielles, en s'appuyant sur de puissants outils de traçage géochimique : les terres rares et l'isotopie (Chiarenzelli *et al.*, 2001 ; Doucet et Carignan, 2001). En parallèle, les écorces supports ont été analysées dans le but d'évaluer l'influence potentielle du substrat sur les enregistrements lichéniques (Debruin et Hackenitz, 1986 ; Prussia et Killingbeck, 1991). Nous allons donc présenter dans cette première partie les résultats de bioaccumulation des différents éléments chimiques par les lichens (six espèces) et les mousses (trois espèces), ainsi que les teneurs des écorces, en nous efforçant de distinguer les éléments traces (métaux « ordinaires » et terres rares) des éléments majeurs (carbone, azote, alcalins, alcalino-terreux et phosphore). Nous choisissons volontairement de traiter séparément les terres rares – bien que présents à l'état de trace – pour les étudier plus spécifiquement en tant que traceurs géochimiques.

### I. 1. Éléments traces

L'activité humaine par ses émissions atmosphériques peut considérablement bouleverser les cycles biogéochimiques, en particulier des éléments faiblement concentrés dans l'environnement comme les éléments traces (Rauch et Pacyna, 2009). Ceci nécessite donc une évaluation spatiale des émissions et des dépôts atmosphériques, ces derniers étant des sources non négligeables pour les écosystèmes (Ulrich et Pankrath, 1983). De plus, le manque de recul historique ne permet pas une vision intégrée de la contamination atmosphérique. C'est dans un tel contexte que s'instaurent les réseaux de biosurveillance, comme le réseau BRAMM, permettant une évaluation aux échelles nationale et internationale. Ainsi, les résultats de bioaccumulation en éléments traces par les lichens et les mousses sont ici analysés afin :

- d'évaluer la contamination à l'échelle nationale, régionale et locale,
- de déterminer l'origine des éléments enregistrés (locale, longue distance, naturelle, anthropique...),
- d'analyser la variation spatiale (intra-site *versus* inter-sites et altitudinale, notamment),
- de comparer la bioaccumulation à travers le temps *via* les échantillons d'herbier.

## I. 1. 1. Enregistrement national dans les lichens et les mousses

### Teneurs en éléments traces

Afin d'illustrer de façon synthétique l'ensemble des teneurs en éléments traces obtenues pour les lichens et les mousses moyennées à l'échelle nationale (**Tableau 28** et **Annexe 3**), les gammes de concentrations des 220 échantillons actuels sont données sous forme de diagramme en boîte (**Figure 31 A**). L'ordre d'abondance des éléments proposé à partir des médianes de l'ensemble des données est le suivant : Al < Fe < Ti < Mn < Zn < Sr < Cu < Pb < V < Cr < Ni < Sn < As < Co < Sb < Cs < Cd. Cet ordre correspond à celui fréquemment rencontré dans la majorité des compartiments lithosphériques (d'après le GERM<sup>21</sup>), dans la biosphère accumulatrice d'éléments traces (Berg et Steinnes, 1997b), ou des dépôts atmosphériques moyens (Halstead *et al.*, 2000), à l'exception des flux de Zn et de Mn des dépôts totaux en milieu forestier pouvant être plus importants modifiant quelque peu cet ordre (Gandois, 2009). Selon l'élément considéré, la variabilité entre les stations est plus ou moins grande (coefficient de variation CV moyen de 137 %) : Cu (CV = 55 %) et Zn (CV = 62 %) sont les éléments les plus homogènes entre les stations tandis que Cs (CV = 208 %) ou Fe (CV = 229 %) présentent une distribution nettement plus étalée. Ces fortes variabilités sont dues à la grande diversité des contextes environnementaux à l'échelle nationale et à la prise en compte d'espèces différentes. En effet, on observe des différences de concentrations entre les groupes d'organismes considérés selon l'ordre suivant : lichens fruticuleux < lichens foliacés < mousses, avec pour moyennes des éléments traces dans les échantillons actuels respectives 964 ± 412 (n = 48), 2 441 ± 1 649 (n = 158), et 2 760 ± 1 317 µg·g<sup>-1</sup> (n = 14). Les valeurs « aberrantes<sup>22</sup> » observées permettent de pointer les potentielles anomalies liées à une ou plusieurs stations : Pb pour les stations tarnaises, vosgiennes et ardennaise, Ni pour Castelnau-de-Lévis, Sn pour Albi (alors que Lacaune représente clairement les « aberrations » inférieures), As pour le Tarn, Sb pour la région albigeoise et Martigny, Cs très clairement spécifique à Saint-Dié-des-Vosges et au Mont-Dore et Cd pour EPC 74.

La multiplicité des analyses réalisées ces dernières décennies en bioaccumulation métallique permet de comparer nos données. Ainsi, une échelle, donnée en **Annexe 4**, basée sur 127 études italiennes à partir de trois espèces de lichens corticoles (*X. parietina*, *Flavoparmelia caperata* (L.) Hale et *Ponctelia subrudecta* (Nyl.) Krog) a été mise en place, permettant de classer l'environnement étudié selon son niveau de contamination en chaque élément trace depuis « *naturality* » (enregistrement naturel) à « *alteration* » (enregistrement contaminé) en fonction de la teneur de 11 des 17 métaux étudiés (Nimis et Bargagli, 1999). Comme le montre la **Figure 31 A**, l'ensemble de nos échantillons est situé dans la limite inférieure (Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, As et Cd) ou intermédiaire (Al, Fe et V). En revanche, le 3<sup>e</sup> quartile de Mn se situe au-dessus de la limite d'altération, de même que plusieurs points aberrants (Zn, Pb, Cr, Ni et As).

Concernant les données d'herbiers (**Figure 31 B**), l'ordre d'abondance reste inchangé par rapport aux échantillons actuels, à l'exception de Pb et As, tous deux plus concentrés. Cependant, les éléments présentent des teneurs légèrement supérieures à celles des échantillons actuels avec un rapport historique/actuel à peu près commun pour l'ensemble de ces éléments, particulièrement vrai chez certains échantillons (*X. parietina* au Séquestre, les deux échantillons de Hautpoul (*X. parietina* et *P. sulcata*) et *S. purum* à Saint-Dié-des-Vosges). La variabilité moyenne est, elle aussi, plus élevée que la précédente (CV moyen de 145 %) pour un nombre d'échantillon plus réduit (26 contre 220), illustré par la large proportion de points aberrants. Un test de robustesse basé sur les 26 échantillons actuels homologues aux échantillons historiques (**Annexe 5 A**) donne un résultat identique au diagramme prenant en compte les 220 échantillons actuels (**Figure 31 A**). Ceci montre que ni le nombre restreint d'échantillons, ni la sous-représentativité des sites et/ou espèces n'est en cause dans les différences observées. L'étendue calculée par le rapport concentration maximale/concentration minimale montre deux populations d'éléments : ceux aux rapports plus forts pour les échantillons historiques (Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ti et V) et ceux plus forts pour les échantillons actuels (Cd, Cs, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr et Zn). Notons que les éléments les plus/moins variables restent toujours les mêmes (de 56 % pour Cu à 261 % pour Fe). Par comparai-

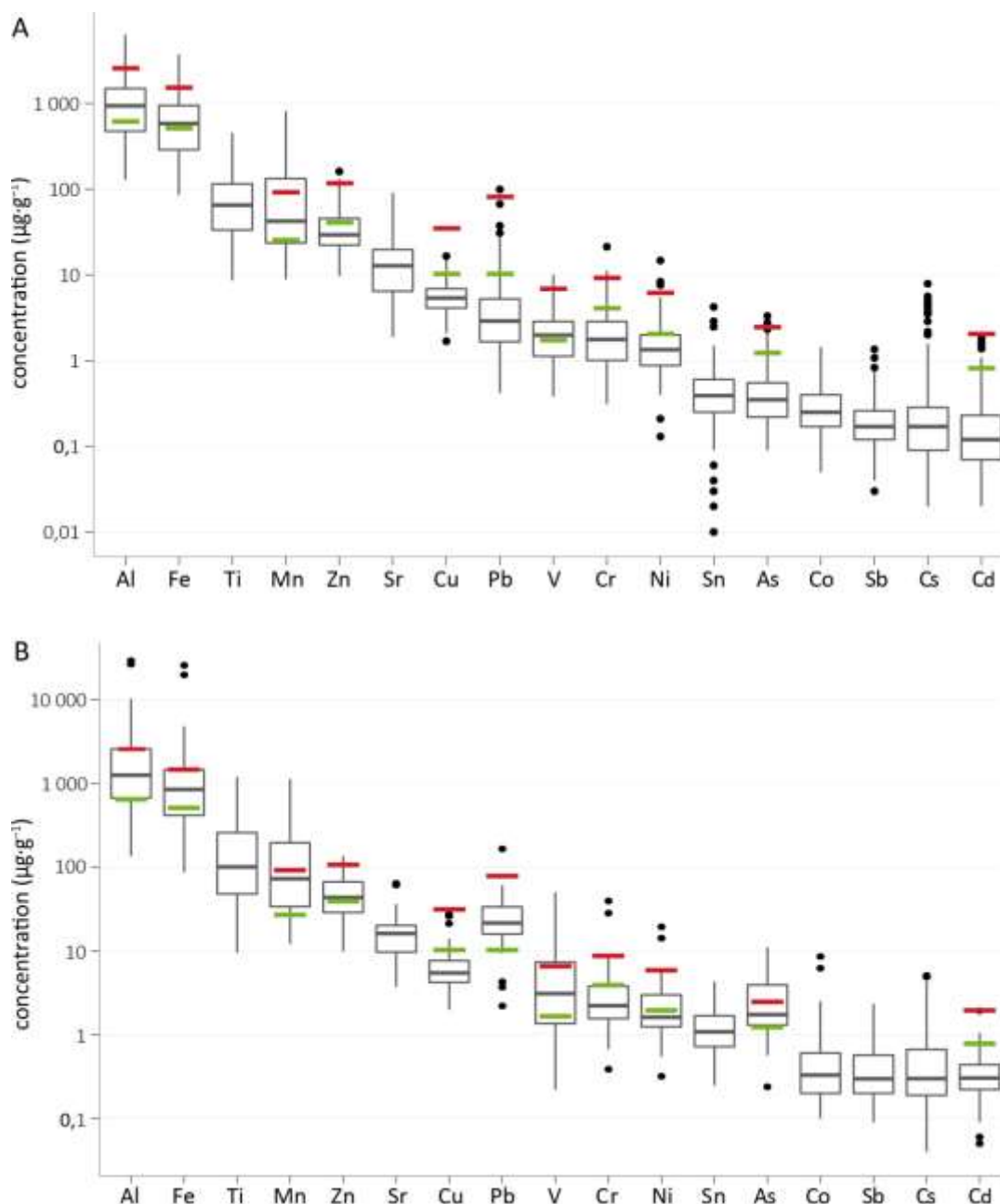
<sup>21</sup> Geochemical Earth Reference Model : [www.earthref.org](http://www.earthref.org)

<sup>22</sup> valeurs très éloignées de la médiane calculée à partir de l'ensemble des concentrations en éléments traces

son avec l'échelle de Nimis et Bargagli (1999), aucune profonde modification n'est remarquée, bien que les limites supérieures soient souvent corrélées avec le deuxième quartile (Al, Fe et V), à l'exception de As qui présente un fort dépassement de la borne supérieure. Il est cependant à noter que nous confondons ici, afin de représenter toutes les stations de façon identique et pour une observation préliminaire, les lichens et les mousses contrairement à l'échelle de Nimis et Bargagli (1999).

**Tableau 28.** Moyennes et écarts types des éléments traces à l'échelle nationale des échantillons de lichens et de mousses actuels ( $n = 220$ ) et historiques ( $n = 26$ ), toute espèce confondue

	actuel ( $n = 220$ )		historique ( $n = 26$ )	
	$\mu$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\sigma$	$\mu$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\sigma$
<b>Al</b>	1 175,76	983,63	4 157,68	7 481,34
<b>As</b>	0,50	0,48	2,97	2,56
<b>Cd</b>	0,20	0,26	0,41	0,39
<b>Co</b>	0,31	0,21	1,02	1,98
<b>Cr</b>	2,27	2,05	5,24	8,87
<b>Cs</b>	0,49	1,07	1,04	1,62
<b>Cu</b>	6,01	2,71	7,80	6,80
<b>Fe</b>	702,90	561,73	2 789,44	6 078,41
<b>Mn</b>	100,36	126,36	184,80	256,21
<b>Ni</b>	1,66	1,41	3,37	4,34
<b>Pb</b>	5,21	9,26	30,31	31,45
<b>Sb</b>	0,22	0,17	0,49	0,53
<b>Sn</b>	0,49	0,43	1,38	0,98
<b>Sr</b>	15,54	13,08	19,44	15,40
<b>Ti</b>	87,87	76,59	210,90	306,69
<b>V</b>	2,36	1,66	6,91	11,45
<b>Zn</b>	37,08	22,88	50,44	29,66



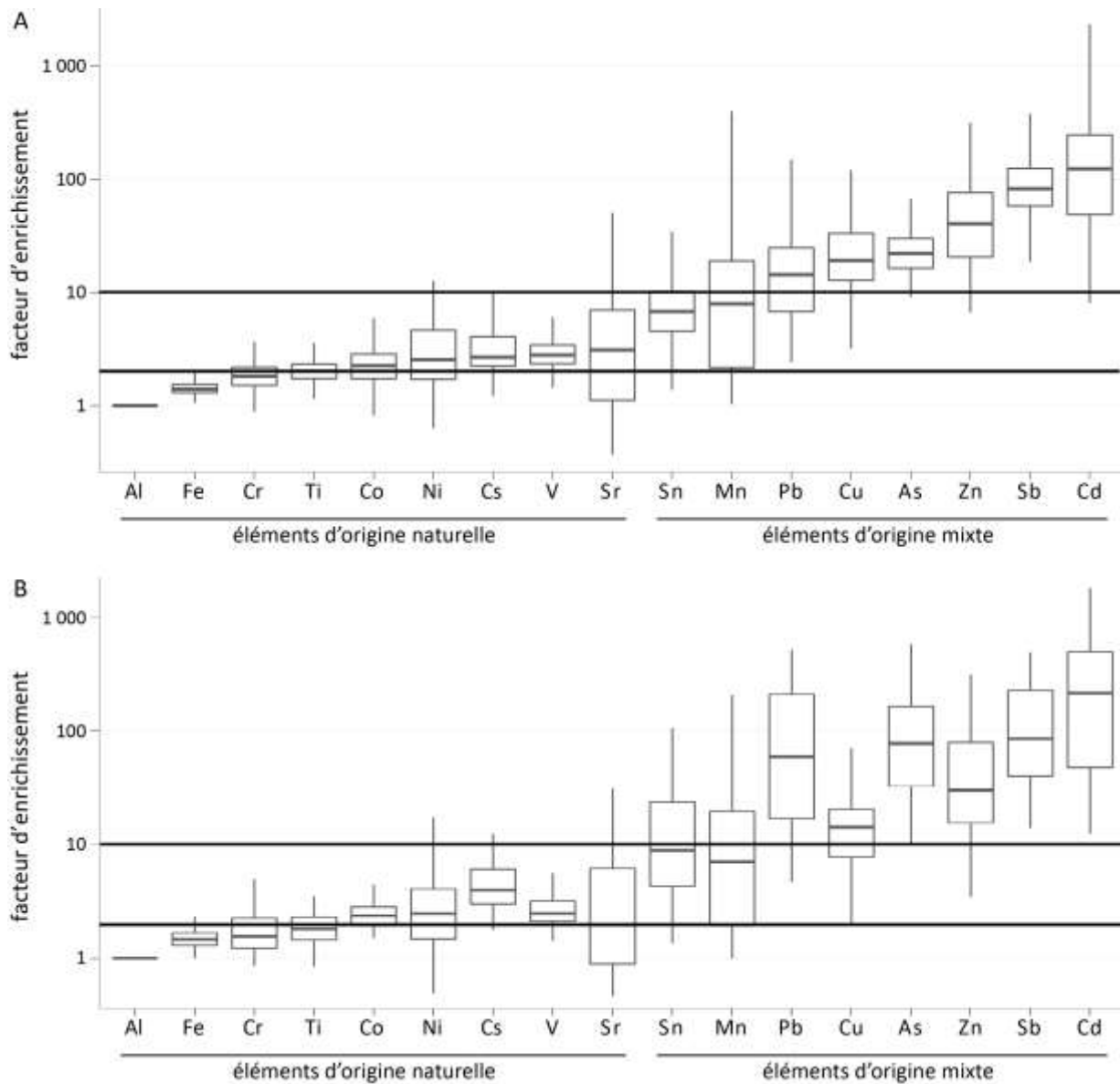
**Figure 31.** Gamme de concentrations avec médiane, quartiles et valeurs « aberrantes » des éléments traces des échantillons actuels (A, n = 220) et d'herbier (B, n = 26) de lichens et de mousses en comparant avec l'échelle de Nimis et Bargagli (1999). Selon ces auteurs la limite inférieure (en vert) correspond au seuil de naturalité et la limite supérieure (en rouge) au seuil de altération du milieu

### Facteur d'enrichissements en éléments traces

Afin de s'affranchir de la variabilité entre les différents échantillons observée précédemment (**Figure 31**), les facteurs d'enrichissement ont été calculés en utilisant l'UCC (pour une comparaison inter-sites) et Al respectivement comme matériel et élément normalisant. Ils sont présentés sur la **Figure 32** moyennés sur tous les échantillons de lichens et de mousses en distinguant les données actuelles (A, n = 220) des données historiques (B, n = 26). Bien que toutes les stations ne soient pas présentes dans les herbiers, la comparaison entre les deux diagrammes est possible car, comme pour la gamme des concentrations, un test de robustesse sur les 26 échantillons actuels (identiques aux échantillons historiques) donne la même gamme d'enrichissement (**Annexe 5 B**). Deux classes d'éléments peuvent être distinguées en fonction de la valeur de leur facteur d'enrichissement :

- les éléments peu enrichis (Al, Fe, Cr, Ti, Co, Ni, Cs, V et Sr) : lorsque le facteur d'enrichissement est proche de quelques unités, ces éléments sont considérés comme étant principalement d'origine naturelle (Bargagli *et al.*, 2002 ; Szczepaniak et Biziuk, 2003 ; Basile *et al.*, 2008),
- les éléments enrichis (Sn, Mn, Pb, Cu, As, Zn, Sb et Cd) : lorsque le facteur d'enrichissement dépasse de plusieurs unités (parfois > 100), ces éléments ne peuvent être exclusivement d'origine naturelle et comportent de fait une origine mixte naturelle et anthropique.

À l'image des concentrations (**Figure 31**), les enrichissements en éléments traces dans les échantillons de lichens et de mousses historiques (**Figure 32 B**) présentent une dispersion des données (comme Sn, Pb, As et Sb). Certains éléments (Pb, As Sn et Cs) sont plus enrichis par rapport à aujourd'hui. Il devient alors indispensable d'effectuer des comparaisons entre échantillons historiques-actuels à l'échelle de la station.



**Figure 32.** Gamme des facteurs d'enrichissement (normalisation UCC/Al) des échantillons actuels (**A**,  $n = 220$ ) et d'herbiers (**B**,  $n = 26$ ) de lichens et de mousses pour les éléments traces ; les lignes horizontales correspondent aux facteurs d'enrichissement de 2 et de 10 permettant de distinguer les éléments faiblement enrichis (d'origine naturelle) des éléments fortement enrichis (d'origine mixte, i. e. naturelle et anthropique)

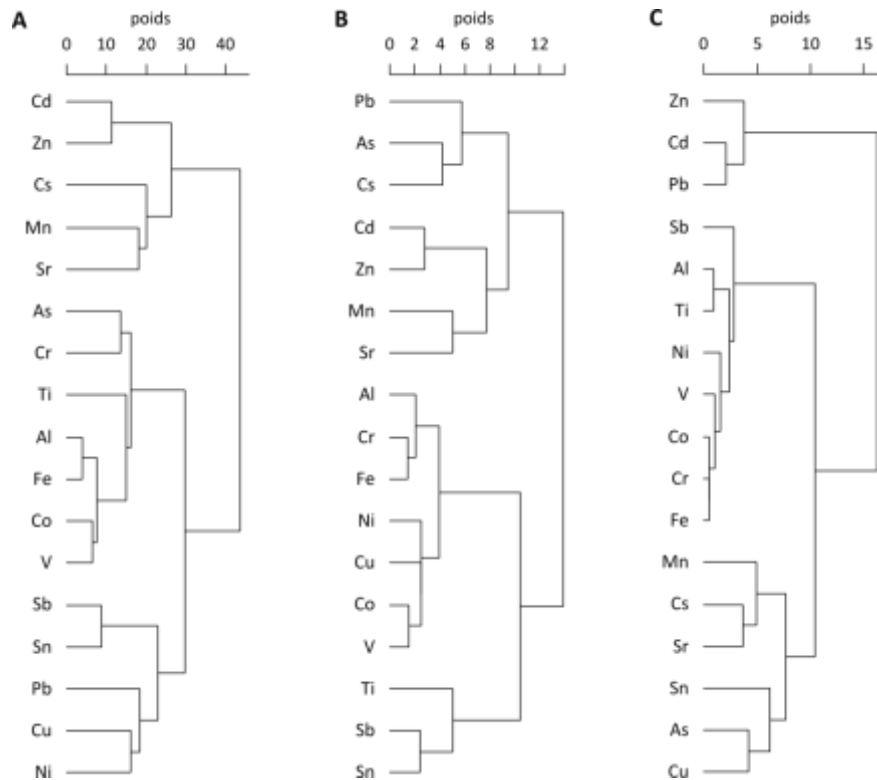
### Relations entre les éléments traces étudiés

Pour mieux comprendre l'origine des éléments enregistrés dans les lichens et les mousses, il est utile de connaître les relations existant entre eux. Les coefficients de Spearman calculés à partir de l'ensemble des données actuelles ( $n = 220$ , **Annexe 6**) permettent de mettre en avant trois groupes d'éléments dont les coefficients sont supérieurs à 0,7 ( $p < 0,001$ ) :

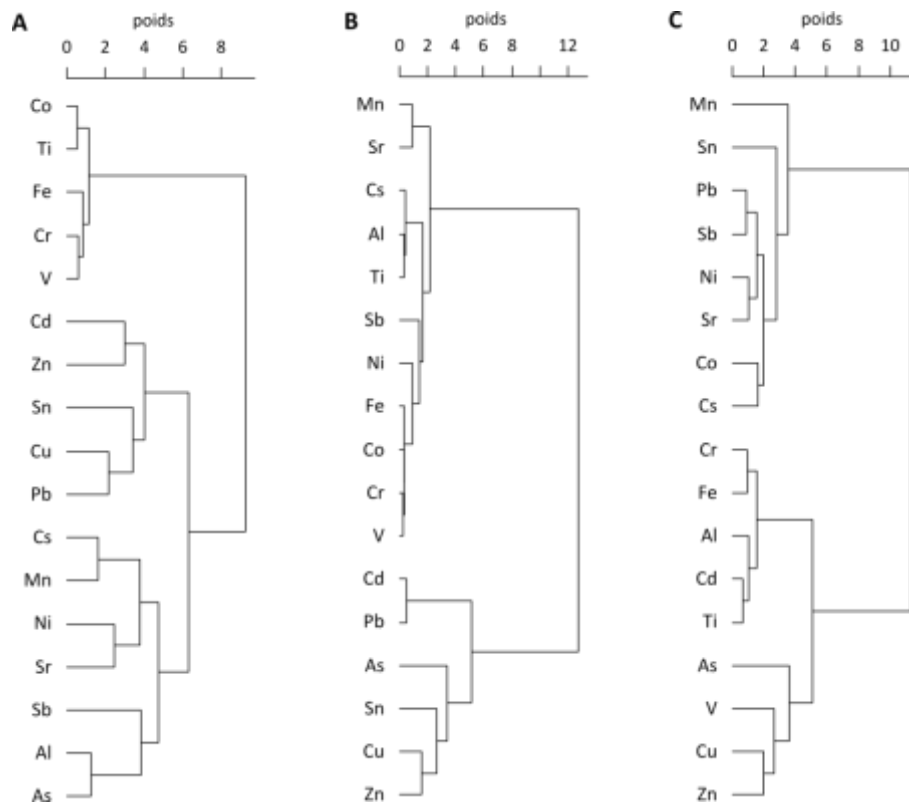
- Al, As, Co, Cr, Fe, Ti et V : éléments fortement liés par leur affinité avec les oxydes et donc fréquemment retrouvés ensemble (Bargagli *et al.*, 2002 ; Szczepaniak et Biziuk, 2003 ; Basile *et al.*, 2008),
- Cd et Zn : éléments retrouvés fréquemment liés dans plusieurs organismes et dépôts atmosphériques (Brunialti et Frati, 2007 ; Gandois *et al.*, 2010c),
- Sb et Sn.

Pour une meilleure visualisation de ces relations élémentaires, des classifications hiérarchiques sont réalisées (**Figure 33**). Le premier dendrogramme rend compte de l'ensemble des échantillons de lichens et de mousses actuels (**A**,  $n = 220$ ). Quatre groupes peuvent être distingués : (1) Al, As, Co, Cr, Fe, Ti et V (comme précédemment), (2) Cu, Ni, Pb, Sb et Sn, (3) Cd et Zn (deuxième regroupement évoqué dans la matrice de corrélation), et (4) Cs, Mn et Sr. Les échantillons d'herbiers ne représentant pas toutes les stations actuelles, une seconde classification hiérarchique est réalisée en ne tenant compte que des stations actuelles homologues aux stations historiques (**B**,  $n = 26$ ), permettant une meilleure comparaison avec le dendrogramme basé sur les échantillons d'herbiers (**C**,  $n = 26$ ). Dans la **Figure 33 B**, certains groupes caractéristiques du premier dendrogramme se retrouvent (groupe d'éléments avec Al et Fe ou tandem Cd–Zn), mais d'autres relations sont modifiées. C'est le cas par exemple avec As qui sort du groupe de Al, ou de Cu qui l'intègre. Ces modifications sont donc liées à la restriction et à la sélection des stations prises en compte, importantes à considérer pour ce genre d'analyse statistique. La comparaison temporelle permet de faire apparaître, dans le passé, trois groupes dominants : (1) le groupe de Al, (2) le groupe Cd, Pb et Zn, et (3) As, Cs, Cu, Mn, Sn et Sr. Les principales modifications sont l'inclusion de Sb et l'exclusion de As dans ce premier groupe Al–Fe et Pb se rapproche de Cd et Zn tout en s'éloignant de As. En tenant compte de la variabilité spatiale des échantillons d'herbiers analysés, nous cherchons maintenant à distinguer les différentes périodes à travers trois autres dendrogrammes (**Figure 34**) : 1870–1880 (**A**,  $n = 8$ ), 1900–1916 (**B**,  $n = 10$ ) et 1964 (**C**,  $n = 7$ ). Les relations mises en évidence changent à travers le temps, en particulier pour les éléments As, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn et Zn. Trois groupes sont observés pour la période 1870–1880 : (1) Co, Cr, Fe, Ti et V (groupe robuste excluant Al), (2) Cd, Cu, Pb, Sn et Zn, et (3) Al, As, Cs, Mn, Ni, Sb et Sr. Durant la seconde période étudiée (1900–1916), le groupe robuste mis en avant précédemment inclut davantage d'éléments comme Al, Cs, Ni ou Sr, alors que le second groupe mis en évidence isole Cd–Pb des autres éléments. Enfin, pour 1964, Cd isolé de Pb se retrouve avec Al, et V avec As, Cu et Zn ; par ailleurs, Sb s'associe avec Pb.





**Figure 33.** Dendrogrammes basés sur la distance euclidienne et la méthode d'agrégation de Ward entre les éléments traces à partir des teneurs centrées réduites des échantillons de lichens et de mousses : échantillons actuels (A,  $n = 220$ ), échantillons actuels correspondant aux prélèvements historiques (B,  $n = 26$ ), et échantillons d'herbiers sur la période 1870–1998 (C,  $n = 26$ )



**Figure 34.** Dendrogrammes basés sur la distance euclidienne et la méthode d'agrégation de Ward entre les éléments traces à partir des teneurs centrées réduites des échantillons de lichens et de mousses d'herbiers : 1870–1880 (A, 5 stations,  $n = 8$ ), 1900–1916 (B, 7 stations,  $n = 10$ ), 1964 (C, 2 stations,  $n = 7$ )

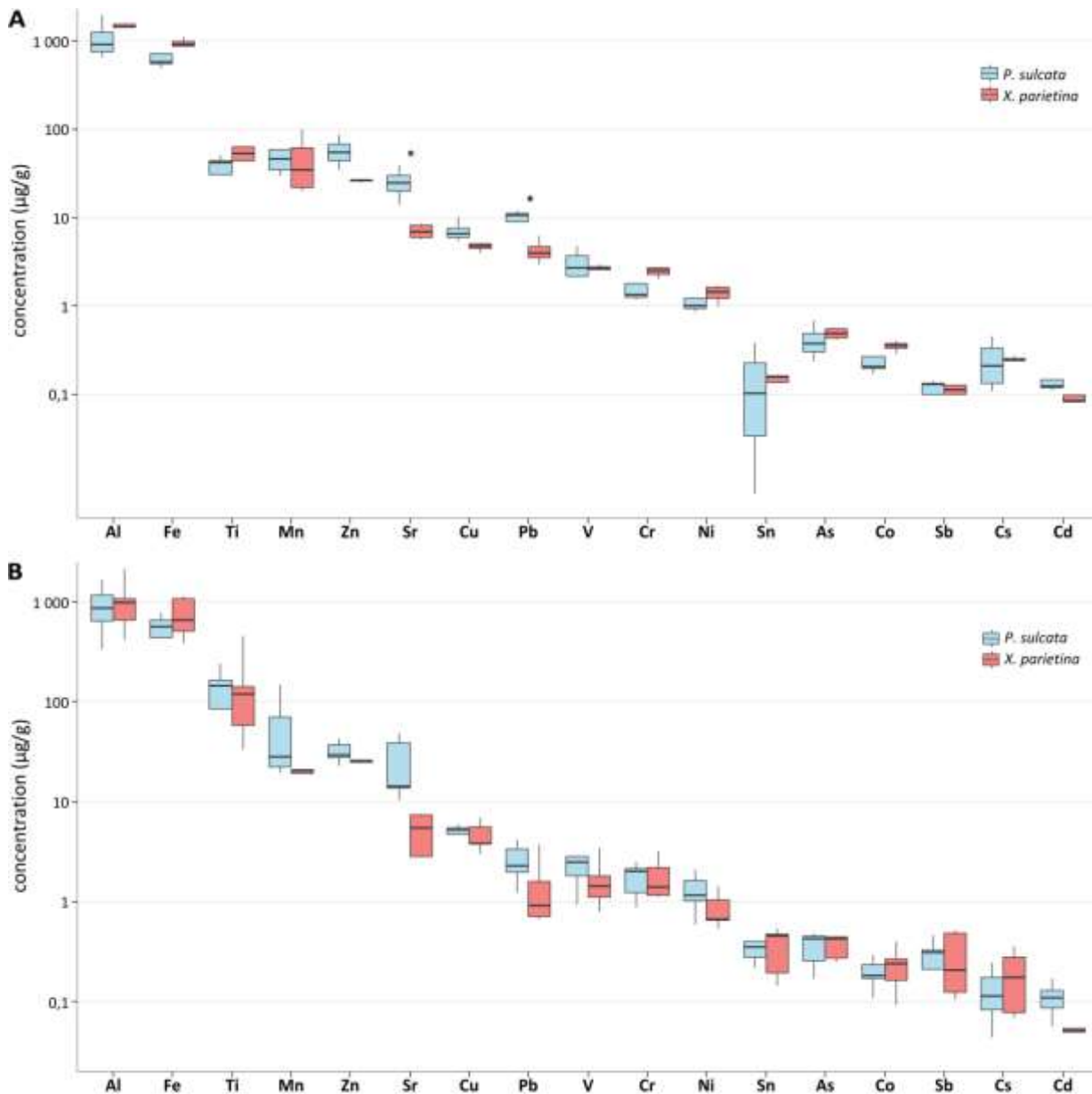
### Comparaison entre les espèces considérées

En étudiant plus précisément les données de l'**Annexe 3**, on observe une grande disparité dans les teneurs en éléments traces selon le type d'organisme pris en compte. En effet, les mousses présentent des concentrations relativement plus élevées que celles rencontrées chez les lichens pour certains éléments traces (Al, Cr, Fe...). La même remarque est observable au sein même du groupe des lichens : les teneurs sont plus faibles chez les lichens à thalle fruticuleux que chez les espèces foliacées. La **Figure 35** illustre en échelle logarithmique ces divergences entre trois espèces épiphytes : *P. sulcata* (lichen foliacé), *E. prunastri* (lichen fruticuleux) et *H. cupressiforme* (mousse) à partir des données de quatre stations (HET 54a, EPC 08, Louette-Saint-Pierre et Bazoches-au-Houlme). Elle confirme des niveaux de concentration généralement identiques pour les éléments : lichen fruticuleux < lichen foliacé < mousse. En revanche, certains éléments sont plus significatifs : c'est le cas de Al, Co, Cu, Cs, Ni et V significativement moins concentrés chez *E. prunastri* que chez *P. sulcata*, de Al, Cs, Fe et Mn significativement moins concentrés chez *P. sulcata* que chez *H. cupressiforme*, et de Al, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et V significativement moins concentrés chez *E. prunastri* que chez *H. cupressiforme* (non montré sur la figure).



**Figure 35.** Comparaison des teneurs en éléments traces pour trois espèces épiphytes prélevées à HET 54a, EPC 08, Louette-Saint-Pierre et Bazoches-au-Houlme ( $n = 8$  pour chaque espèce avec représentativité identique des différentes espèces sur chaque site) : une espèce de lichen foliacé (*P. sulcata*), une espèce de lichen fruticuleux (*E. prunastri*) et une mousse (*H. cupressiforme*) (\* $p < 0,05$ , \*\* $p < 0,01$ , test de Student)

En se restreignant à l'une des morphologies précédemment étudiées – les lichens foliacés –, nous effectuons la même comparaison des concentrations moyennes entre *P. sulcata* et *X. parietina* dans deux stations (Hautpoul et Bazoches-au-Houlme). Les diagrammes résultant (**Figure 36**) montrent un nombre très limité d'éléments présentant des différences entre ces deux espèces : seules les teneurs en Pb et Sr à Hautpoul sont significativement plus élevées chez *P. sulcata* ( $p < 0,05$ , test de Student). Pour la majorité des éléments chimiques, la variabilité intrinsèque à la station prime fortement devant l'effet lié à l'espèce considérée. Deux exemples supplémentaires présentés en **Annexe 7** (EPC 63 et HET 54a,  $n = 3$ ) montrent des tendances similaires : pas de généralisation sur tous les sites, les éléments les plus sensibles à l'effet spécifique sont Sr et Pb (ainsi que Cd et Zn dans certains cas).



**Figure 36.** Comparaison des teneurs moyennes en éléments traces entre *P. sulcata* et *X. parietina* à Hautpoul ( $n = 4$  dans chaque cas, **A**) et à Bazoches-au-Houlme ( $n = 5$  dans chaque cas, **B**) ( $*p < 0,05$ , test de Student)

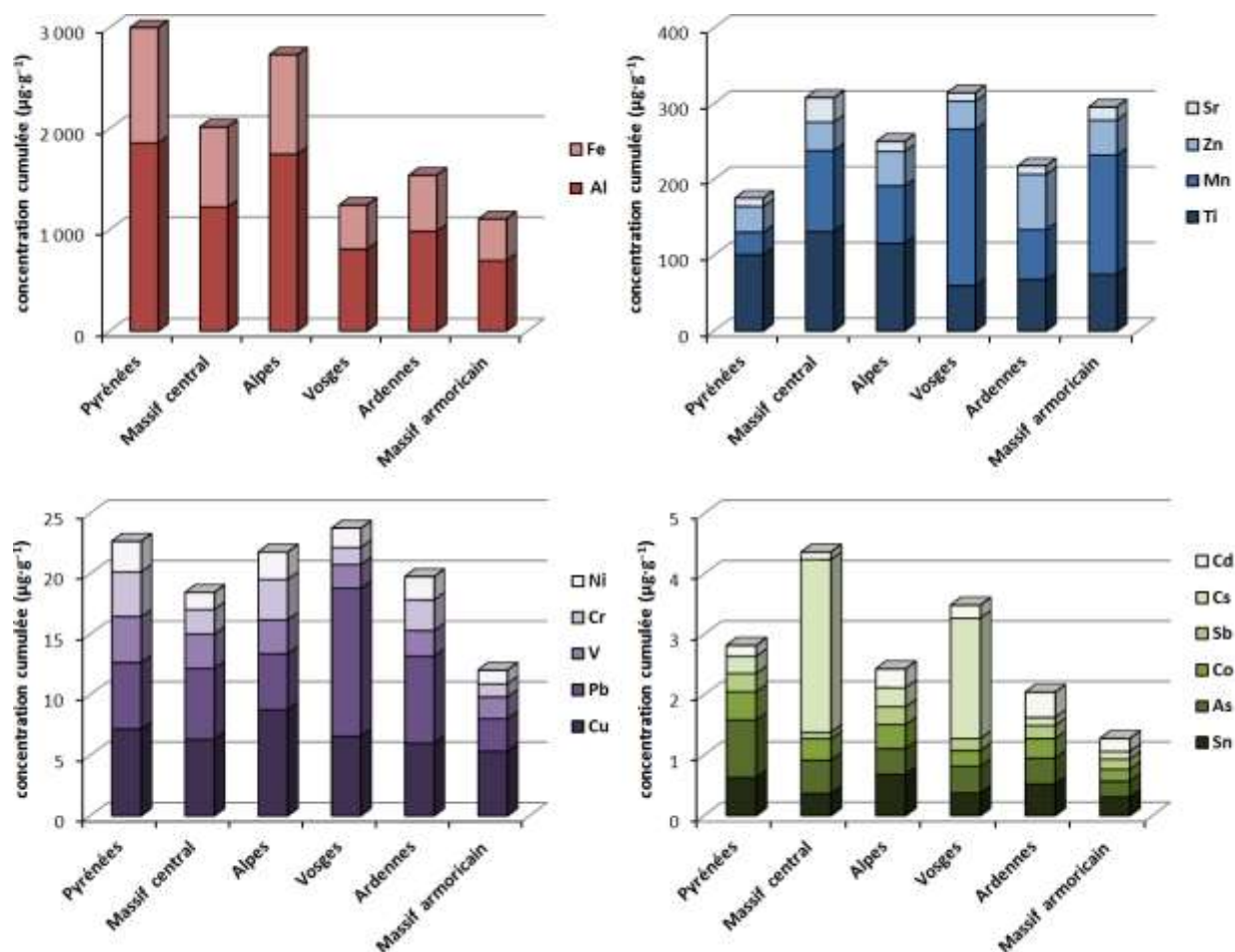
### I. 1. 2. Enregistrement régional dans les lichens

Pour mieux spatialiser les sources de contamination, les six régions considérées ont été dissociées en réalisant d'abord des diagrammes cumulatifs des concentrations en éléments traces (**Figure 37**). Ainsi, chaque élément a été classé selon sa gamme de concentration. Pour s'affranchir de l'effet potentiel de la différence morphologique de l'organisme accumulateur, nous n'avons considéré que les trois espèces de lichens foliacés (*X. parietina*, *P. sulcata* et *H. physodes*) en appliquant un poids identique à chaque station au sein de la moyenne régionale (la moyenne régionale est basée sur la moyenne de chaque station). On relève ainsi les anomalies principales pour les éléments suivants :

- Al et Fe : fortement concentrés dans les Pyrénées et les Alpes (les teneurs peuvent être plus que doublées par rapport aux autres stations), et dans une moindre mesure dans le Massif central,
- Mn : très variable d'une station à l'autre avec des teneurs très élevées pour les Vosges et le Massif armoricain, voire le Massif central,

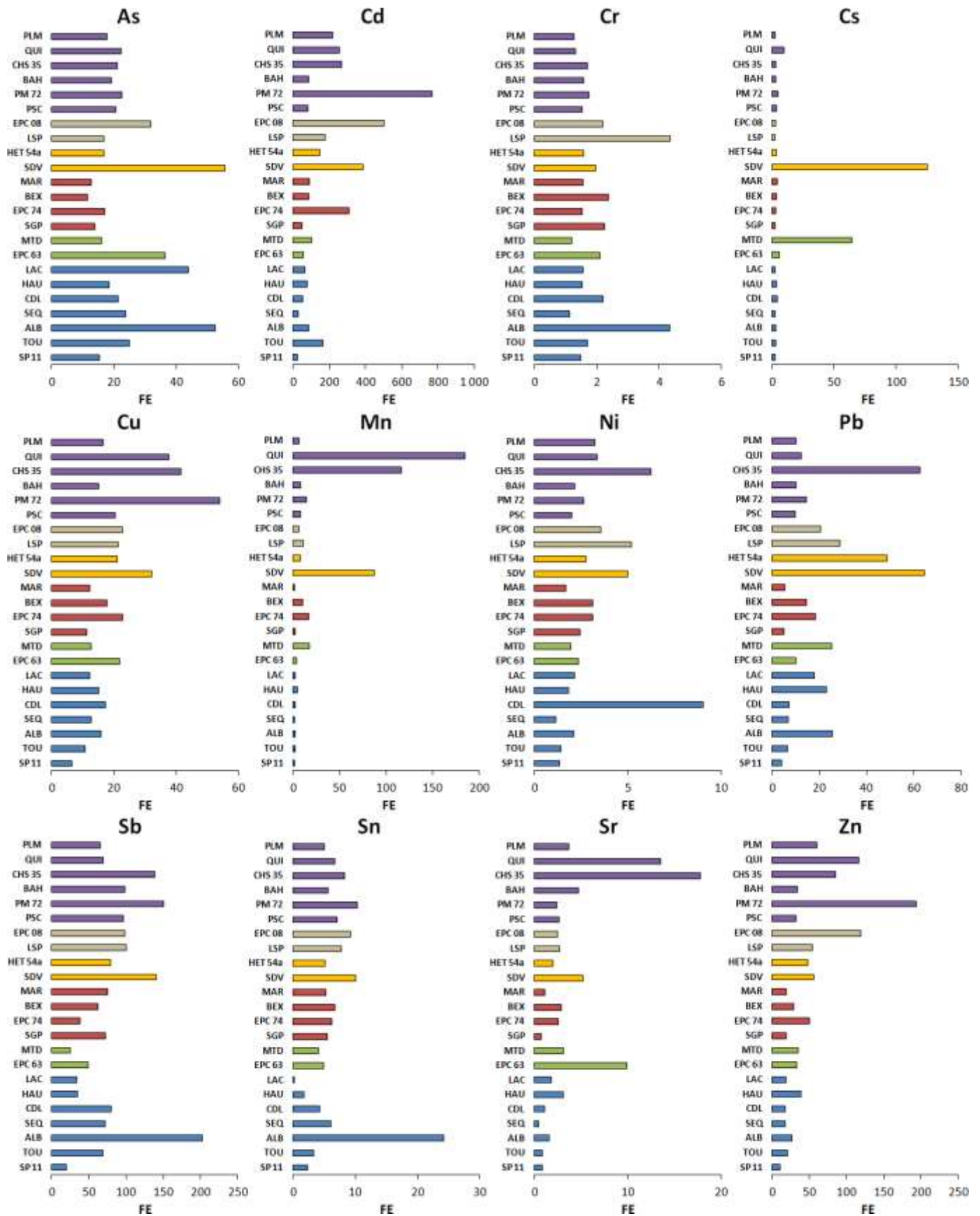
- Pb : le plus fortement concentré dans les Vosges et dans une moindre mesure dans les Ardennes,
- As : marqué dans la région pyrénéenne,
- Cs : 10 fois plus concentré dans les Vosges et jusqu'à 13 fois plus dans le Massif central par rapport aux quatre autres régions.

Ces observations corroborent pour partie les informations fournies précédemment en dépit d'un nombre de station variable d'une région à l'autre.



**Figure 37.** Concentrations cumulées en éléments traces par région à partir des données de lichens foliacés en moyennant toutes les stations de la région

Pour spécifier l'origine des « anomalies » précédemment évoquées au niveau de la station, les facteurs d'enrichissement sont calculés pour 14 éléments traces, toujours à partir des lichens foliacés, et détaillés pour chaque station (**Figure 38**). Nous remarquons ainsi une moitié nord du pays (Massif armoricain, Ardennes et Vosges) avec des enrichissements plus importants pour la majorité des éléments, en particulier pour Cu, Ni, Pb, Sr et Zn. Par exemple, la station rennaise CHS 35 est marquée par de forts niveaux d'enrichissement en Cu, Mn, Ni, Pb et Sr, PM 72 en Cd, Cu, Sb et Zn, et Saint-Dié-des-Vosges (SDV) avec As et Pb. À l'opposé géographique, la station d'Albi (ALB) se détache par ses enrichissements en As, Cr, Sb et Sn, alors que le Sud de la France semble globalement moins enrichi. D'autres éléments sont enrichis plus localement : c'est le cas de Cs à Saint-Dié-des-Vosges (SDV) et au Mont-Dore (MTD) avec des valeurs d'enrichissement respectivement de 40 et 20 fois supérieures à la moyenne nationale, et non observables dans leur station voisine (respectivement HET 54a et EPC 63).



**Figure 38.** Facteurs d'enrichissement (FE, normalisation UCC/AI) de 12 éléments traces moyennés sur les échantillons actuels de lichens foliacés présents dans l'ensemble des stations regroupées par région : Pyrénées (bleu), Massif central (vert), Alpes (rouge), Vosges (orange), Ardennes (gris) et Massif armoricain (violet)

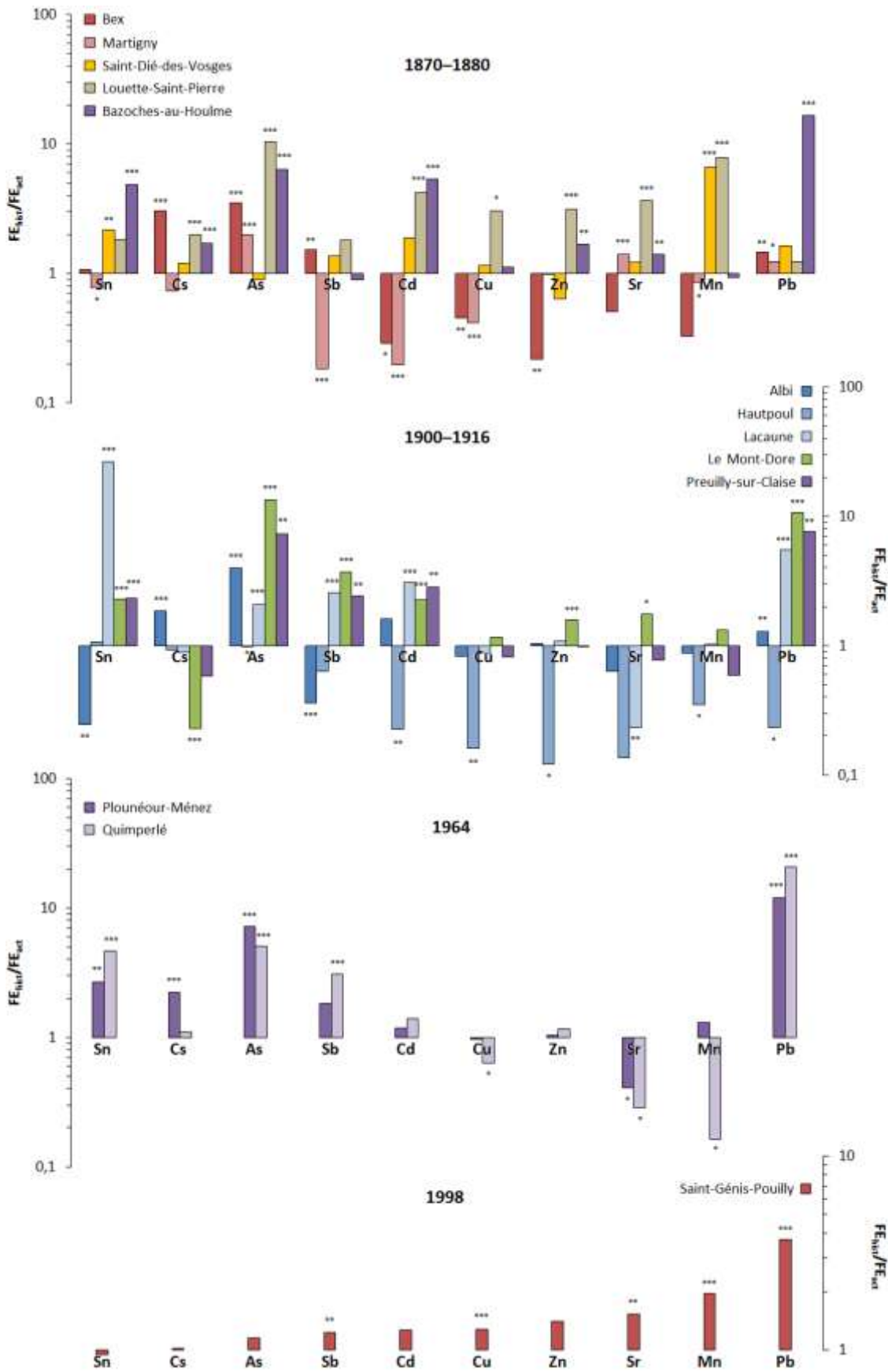
### I. 1. 3. Enrichissement historique et comparaison par station

L'évaluation de la contamination historique s'avère complexe par la rareté des échantillons d'herbiers (absence d'échantillons historiques sur certains sites à certaines périodes). L'hétérogénéité des espèces considérées (9 genres au total) constitue un second bémol. Seule une comparaison entre échantillon actuel et échantillon historique rend possible la comparaison dans le temps, et notamment à travers le facteur d'enrichissement permettant de gommer l'effet de concentration observé chez certains spécimens d'herbier (cf. § 1.1.1 de cette présente partie). Les rapports de facteurs d'enrichissement historiques/actuels moyens par station sont donc représentés pour les quatre grandes périodes temporelles étudiées (1870–1880, 1900–1916, 1964 et 1998) par région (**Figure 39**). Une comparaison des facteurs d'enrichissement à l'échelle de l'espèce est également réalisée sur 9 stations (**Annexe 8**).

La première période (1870–1880) montre des enrichissements historiques supérieurs pour l'ensemble des éléments présentés (As, Cd, Cs, Cu, Mn, Pb, Sb, Sn, Sr et Zn,  $p < 0,05$ , test de Student), exceptés pour Saint-Dié-des-Vosges (As, Cd, Cs, Cu, Pb, Sb, Sr et Zn). Les deux stations de la région des Alpes (Bex et Martigny) ont, quant à elles, des rapports d'enrichissement souvent inférieurs à 1 (Cd et Cu pour les deux stations, Mn, Sb et Sn pour Martigny et Zn pour Bex). Ce sont les stations du Nord-Est, et en particulier Louette-Saint-Pierre dans les Ardennes, qui présentent le plus de contraste entre les deux périodes étudiées (enrichissement significativement plus important dans le passé sauf pour Pb, Sb et Sn). Les forts enrichissements en Cs enregistrés dans la station vosgienne tant dans les échantillons historiques qu'actuels (**Annexe 8**) entraînent un rapport proche de 1.

Pour la période 1900–1916, les facteurs d'enrichissement des échantillons d'herbiers sont généralement plus élevés comme remarqué précédemment. Ceci est particulièrement vrai dans le Massif central et le Massif armoricain pour As, Cd et Pb, Sb et Sn ( $p < 0,05$ ). La station de Hautpoul se démarque des autres stations par son enrichissement actuel souvent supérieur à celui du début du  $xx^e$  siècle (jusqu'à 6–8× pour Cu, Sr et Zn) et celle d'Albi avec des enrichissements similaires entre les deux périodes pour Cd, Cu, Mn, Sr et Zn. Les éléments plus enrichis durant cette période sont cependant identiques par rapport à la période précédente (As, Cd, Pb et Sn) en ajoutant Sb (sauf à Albi, causé par de forts enrichissements actuels rencontrés localement en Sb et Sn). Notons une légère diminution générale des rapports d'enrichissement en Cu, Mn, Sr et Zn comparés aux Ardennes durant la période 1870–1880.

Concernant la seconde moitié du  $xx^e$  siècle, les deux stations bretonnes présentent des profils similaires pour 6 éléments (**Annexe 8**) : enrichissement dans les années 1964 en As, Pb et Sn, enrichissement actuel en Sr et pas de modification pour Cd et Zn. En revanche, Quimperlé est moins enrichi dans le passé en Cu et Mn et Plou-néour-Ménez l'est plus en Cs. Enfin, sur le passé proche, l'herbier de Saint-Génis-Pouilly montre comme modifications significatives des enrichissements historiques pour 5 éléments ( $p < 0,01$ ) : ( $FE_{\text{hist}}/FE_{\text{act}} = 3,71$ )  $Pb > Mn > Sr > Cu > Sb$  ( $FE_{\text{hist}}/FE_{\text{act}} = 1,23$ ). Aucun des éléments étudiés ne présente de diminution significative d'enrichissement.



**Figure 39.** Rapports des facteurs d'enrichissement historiques/actuels ( $FE_{his}/FE_{act}$ ) moyens classés par périodes en distinguant les stations par leur région : Pyrénées en bleu, Massif central en vert, Alpes en rouge, Vosges en orange, Ardennes en gris et Massif armoricain en violet (\* $p < 0,05$ , \*\* $p < 0,01$ , \*\*\* $p < 0,001$ , test de Student)



### I. 1. 4. Isotopie de Pb

Les isotopes stables de Pb nous permettant de discriminer les sources de Pb à partir des signatures isotopiques (Doe et Stacey, 1974 ; Chow *et al.*, 1975 ; Komárek *et al.*, 2008), nous avons mesuré ces rapports isotopiques dans les échantillons actuels (n = 50) et historiques (n = 17) de lichens et les mousses (**Annexe 9**). Nous obtenons une moyenne de  $1,159 \pm 0,009$  du rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $2,430 \pm 0,029$  pour  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $18,132 \pm 0,207$  pour  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Ces valeurs se rapprochent de celles rencontrées dans des échantillons de lichens urbains et forestiers (Doucet et Carignan, 2001 ; Monna *et al.*, 2012 ; LeGalley *et al.*, 2013).

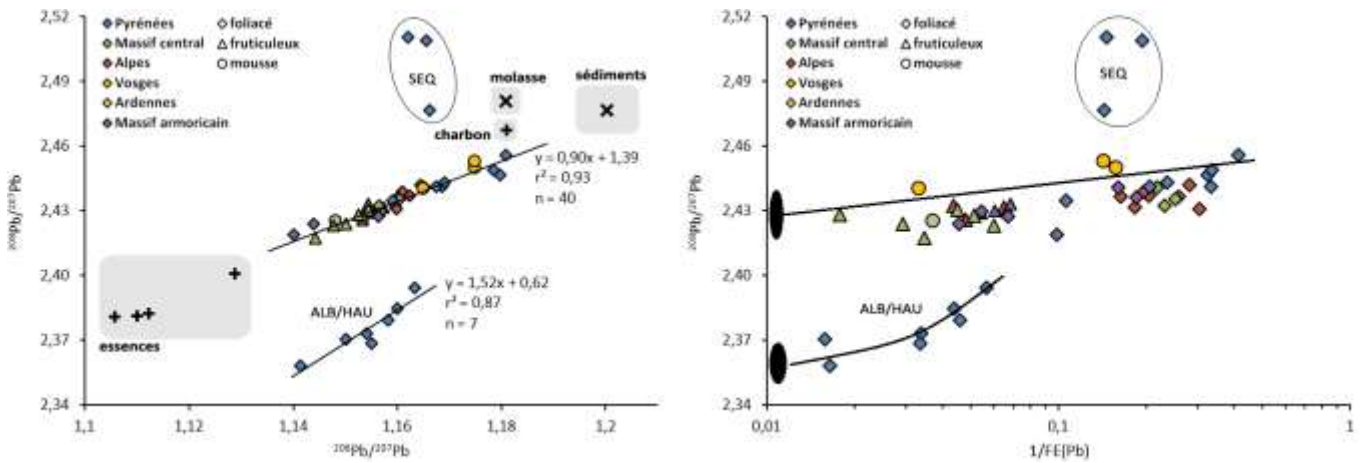
La **Figure 40 A** présente la relation entre les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  pour les différents échantillons analysés dans cette étude. Ont été ajoutés les valeurs des rapports connus dans la littérature de roches locales ou de sources anthropiques susceptibles potentielles : de sédiments préindustriels du Miocène (Monna *et al.*, 1995), la molasse toulousaine (N'Guessan *et al.*, 2009) et celles d'essences plombées et du charbon suisses (Chiaradia et Cupelin, 2000), nos échantillons n'étant pas alignés aux données des essences françaises (Véron *et al.*, 1999). Ces deux types de données permettent de considérer ainsi deux pôles – naturel et anthropique – des signatures isotopiques de Pb. On remarque que tous les échantillons sont distribués sur une droite reliant ces deux pôles ( $y = 0,90x + 1,39$ ,  $r^2 = 0,93$ ,  $n = 40$ ) malgré la diversité des espèces prises en compte, à l'exception des trois stations tarnaises : Le Séquestre dont le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  est plus élevé que la moyenne et les stations d'Albi et de Hautpoul évoluant dans le sens opposé (le long d'une droite d'équation  $y = 1,52x + 0,62$ ,  $r^2 = 0,87$ ,  $n = 7$ ). Cette première droite est très proche de l'*European Standard Pollution* (ESP,  $y = 1,10x + 1,17$ ) décrivant le fond de pollution transfrontière européen (Haack *et al.*, 2002). Ceci est confirmé par la signature relativement commune de ces échantillons lors de la prise en considération des facteurs d'enrichissement en Pb (FE(Pb)) (**Figure 40 B**) : signature  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  proche de 2,43 et différente de celle de Albi/Hautpoul de 2,36. On note la présence des échantillons de SP 11 et des Vosges à proximité du pôle naturel alors que les stations de Bazoches-au-Houlme, du Mont-Dore et des Ardennes se situent vers le pôle anthropique. Les stations des Alpes, du Finistère et EPC 63 sont quant à elles intermédiaires à ces deux pôles. Il existe cependant une grande variabilité au sein de chaque station (*cf.* SP 11 ou Le Mont-Dore).

Il est donc possible, pour les stations non tarnaises, de calculer la part des contributions naturelle et anthropique (**Tableau 29**) : SP 11 et Saint-Dié-des-Vosges sont les stations à plus forte part naturelle alors que Le Mont-Dore, Louette-Saint-Pierre et Quimperlé ont la plus forte pression anthropique.

**Tableau 29.** Contributions naturelle et anthropique moyennes en Pb pour chaque station (en %)

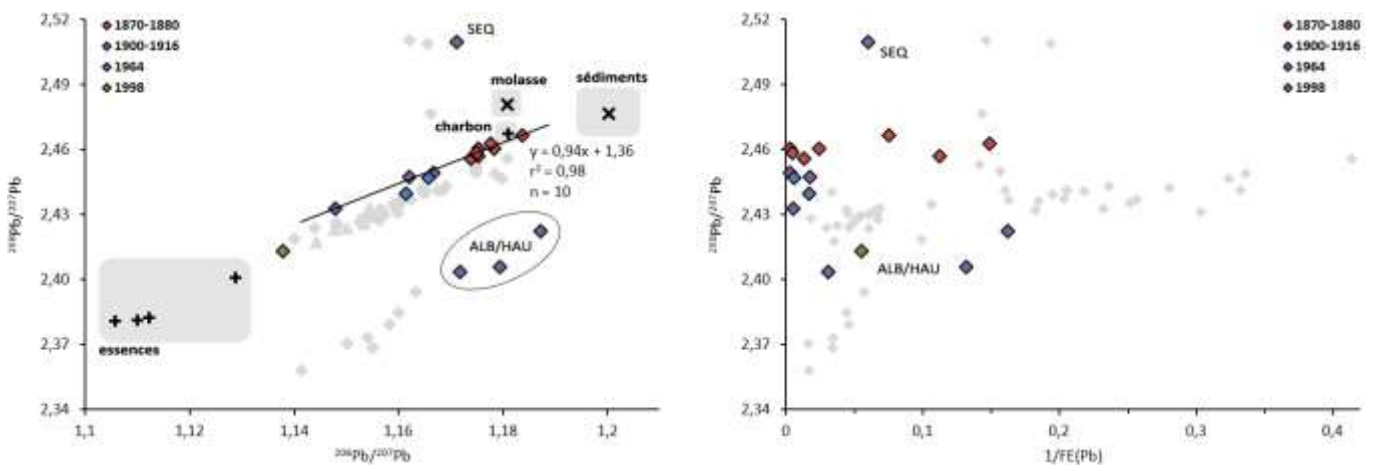
station	contribution naturelle (%)	contribution anthropique (%)	station	contribution naturelle (%)	contribution anthropique (%)
SP 11	65	35	SDV	64	36
EPC 63	51	49	LSP	35	65
MTD	38	62	PSC	53	47
SGP	53	47	BAH	44	56
BEX	45	55	QUI	27	73
MAR	51	49	PLM	45	55





**Figure 40.** Diagramme des rapports isotopiques de Pb : **A.**  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  des échantillons actuels de lichens et de mousses regroupés par région ( $n = 50$ ) et comparaison avec les signatures des sédiments du Miocène (Monna et al., 1995) et de la molasse toulousaine (N'Guessan et al., 2009) constituant le pôle naturel (x) et du charbon et des essences suisses (Chiaradia et Cupelin, 2000) pour le pôle anthropique (+), **B.**  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs  $1/\text{FE}(\text{Pb})$  ( $\text{FE}(\text{Pb})$  = facteur d'enrichissement en Pb)

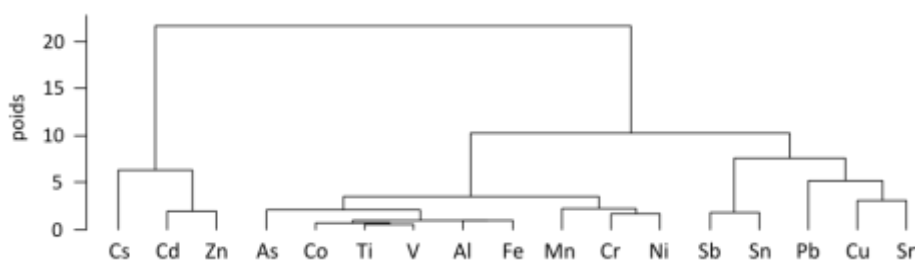
Les échantillons historiques sont reportés dans le même graphique regroupés en quatre périodes : 1870–1880, 1900–1916, 1964 et 1998 (**Figure 41 A**). On peut remarquer la même relation linéaire rejoignant les deux pôles (naturel et anthropique) avec, à l'exception des échantillons alpin (1998) et bretons (1964), un léger décalage de la droite par rapport à la relation précédente (et à l'ESP) par une augmentation des rapports  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $y = 0,94x + 1,36$ ,  $r^2 = 0,98$ ,  $n = 10$  de 1870 à 1916), se rapprochant de la signature du charbon. Ceci est supporté lorsque l'on tient compte des facteurs d'enrichissement en Pb ( $\text{FE}(\text{Pb})$ ) avec une signature  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  proche de 2,46, en particulier pour la période 1870–1880 (**Figure 41 B**). Les trois échantillons historiques du Tarn (1900–1909) sont positionnés en dehors de cette droite, comme les échantillons actuels correspondants. On peut noter que la seule valeur historique du Séquestre se situe dans la zone de dispersion des points actuels, alors que les points historiques d'Albi et de Hautpoul présentent des rapports  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  respectivement inférieurs et supérieurs aux rapports actuels, se rapprochant du pôle naturel. Il est également à noter que ces échantillons s'alignent avec leurs homologues actuels. Par ailleurs, nous pouvons grouper les échantillons en fonction de leur période de récolte : les échantillons de 1870–1880 avec un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  élevé et  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  faible (pôle naturel), l'échantillon de 1998 proche du pôle anthropique et plus en adéquation avec la droite des lichens actuels, et les échantillons intermédiaires positionnés entre les deux avec l'un des deux échantillons du Mont-Dore (1901) proche du pôle anthropique.



**Figure 41.** Diagramme des rapports isotopiques de Pb : **A.**  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  des échantillons d'herbiers de lichens et de mousses regroupés par période (1870 à 1998,  $n = 17$ ) et comparaison avec les signatures des roches du Miocène (Monna et al., 1995) et de la molasse toulousaine (N'Guessan et al., 2009) constituant le pôle naturel (x) et du charbon et des essences suisses (Chiaradia et Cupelin, 2000) pour le pôle anthropique (+), **B.**  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs  $1/\text{FE}(\text{Pb})$  ( $\text{FE}(\text{Pb})$  = facteur d'enrichissement en Pb). Les échantillons actuels précédemment étudiés sont représentés en grisé

### I. 1. 5. Transect altitudinal du puy de Dôme

La station auvergnate du puy de Dôme a été échantillonnée pour réaliser un transect altitudinal (300 m de dénivelé) afin d'évaluer l'effet de l'altitude sur l'enregistrement des métaux par les lichens. Trois espèces de lichens ont été récoltées (*P. sulcata*, *X. parietina* et *P. furfuracea*) sur 13 sites. Les concentrations en éléments traces, souvent élevées entre les espèces de lichens (de 750 à 8 080  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pour Al, de 1,68 à 17,64  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pour Cr, de 115 à 1 645  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pour Ti, **Annexe 10**), montrent trois groupes distincts illustrés par une classification hiérarchique (**Figure 42**) : (1) Cd, Cs et Zn (2) Al, As, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Ti et V, et (3) Cu, Pb, Sb, Sn et Sr.

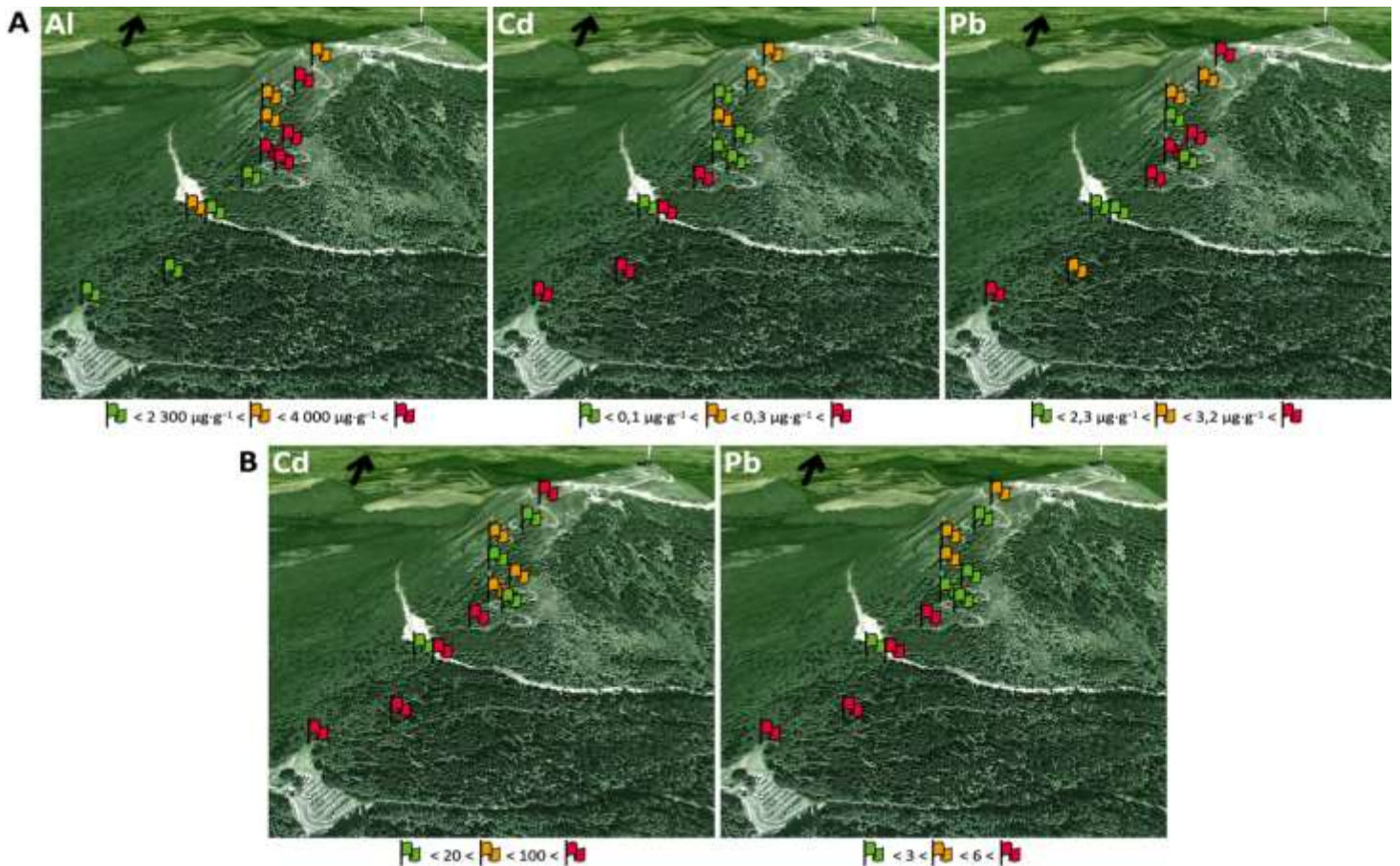


**Figure 42.** Dendrogramme basé sur la distance euclidienne et la méthode d'agrégation de Ward entre les éléments traces à partir des teneurs centrées réduites des lichens de la station du puy de Dôme ( $n = 19$ )

Nous avons choisi d'illustrer les teneurs en éléments traces par l'espèce la plus communément présente : *P. sulcata*. Toutefois, du fait de son absence de certains sites, *X. parietina* est considéré pour les sites 6 et 7 et *P. furfuracea* pour les sites 4, 12 et 13. L'ensemble des transects sont réalisés en tenant compte de leur niveau de concentration le long de ce transect en se basant sur les centiles pour une répartition quasi homogène en effectifs, illustrant les groupes mis en évidence dans le dendrogramme précédent (**Figure 43** et **Annexe 11**) :

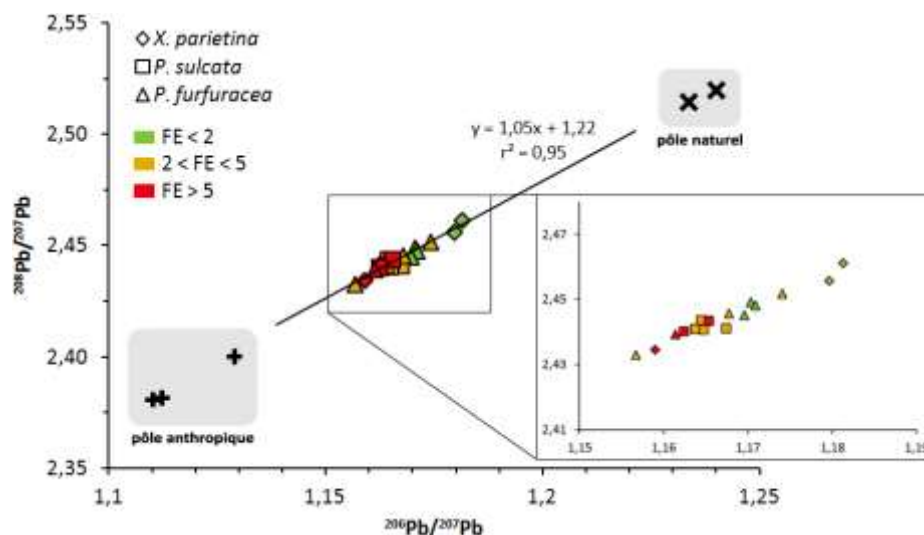
- les éléments concentrés majoritairement en altitude : Al, As, Co, (Cr), (Cu), Fe, (Mn), Ni, (Sr), Ti et V,
- les éléments concentrés sur le bas du profil : Cd, (Cs) et Zn,
- les éléments au comportement intermédiaire : (Cu), Pb, Sb et Sn.

Les facteurs d'enrichissement calculés avec la double normalisation UCC et Al, permettent de s'affranchir du potentiel flux naturel de dépôt en éléments traces illustré par Al – élément supposé invariant et d'origine lithique – pour comprendre le comportement des deux autres classes d'éléments. Ainsi, les enrichissements mis en évidence pour Cd et Pb (**Figure 43**) sont dans les deux cas plus importants aux basses altitudes à l'exception du 4<sup>e</sup> site.



**Figure 43.** Teneurs en Al, Cd et Pb (A) et facteur d'enrichissement (normalisation UCC/Al) en Cd et Pb (B) le long du transect altitudinal du puy de Dôme à partir de trois espèces lichéniques (*P. sulcata*, *X. parietina* et *P. furfuracea*)

L'isotopie de Pb permet de déterminer l'origine de l'enrichissement de cet élément (effet de dilution par la normalisation à Al ou enrichissement réel). Ainsi, nous avons représenté le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en fonction des valeurs du facteur d'enrichissement (**Figure 44**). La distribution des différents sites, positionnés sur la droite de l'ESP ( $y = 1,05x + 1,22$ ,  $r^2 = 0,95$ ,  $n = 16$ ), présente une grande amplitude des valeurs. Les forts enrichissements se situent à proximité du pôle anthropique, alors que les échantillons aux faibles enrichissements se rapprochent du pôle naturel, et ce, sans effet lié aux espèces.



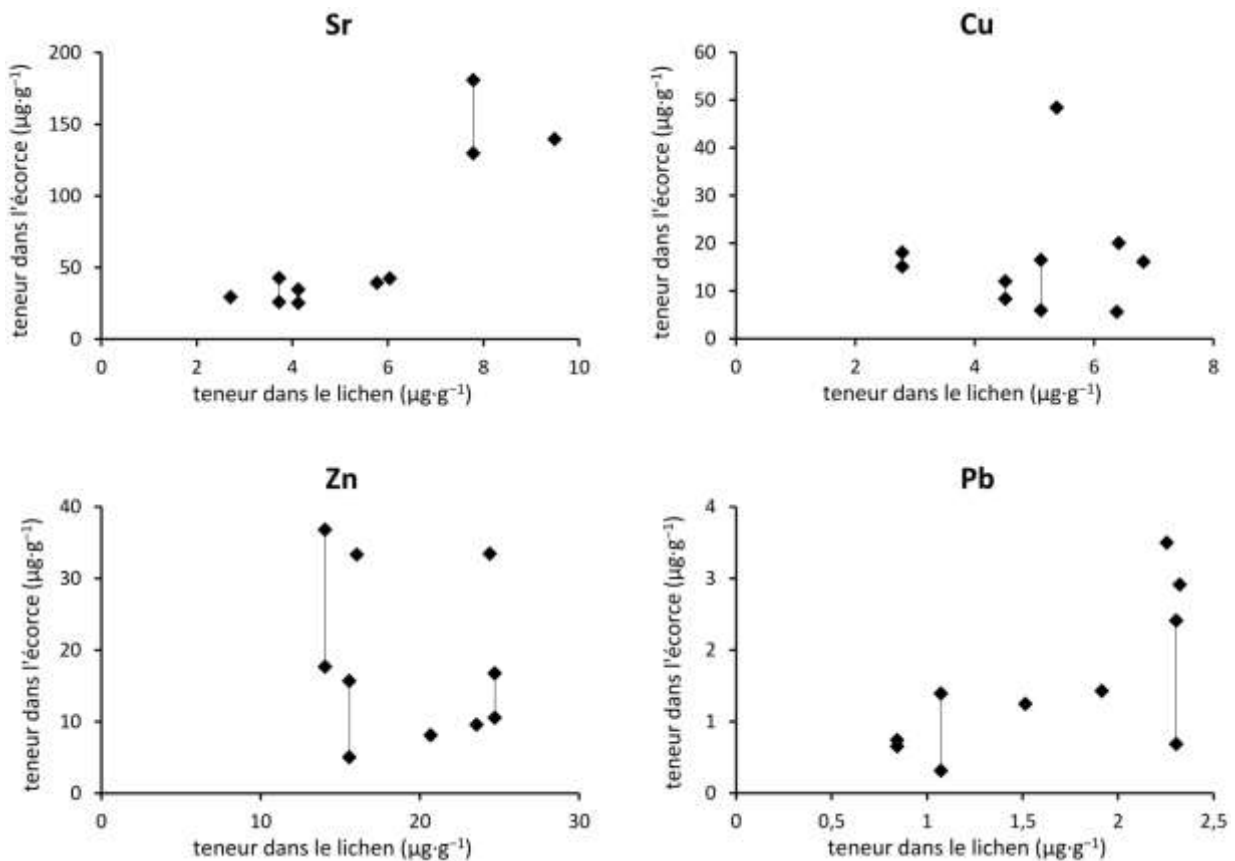
**Figure 44.** Diagramme des rapports isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  des échantillons de lichens du transect du puy de Dôme distinguant les trois espèces (*X. parietina*, *P. sulcata* et *P. furfuracea*) en fonction du facteur d'enrichissement (FE) en Pb et comparaison avec les signatures des trachytes locales (Hamelin et al., 2009) constituant le pôle naturel et des essences suisses (Chiaradia et Cupelin, 2000) pour le pôle anthropique

### I. 1. 6. Teneurs en éléments traces dans les écorces

L'influence du substrat sur les lichens a été testée en comparant les teneurs en éléments traces des lichens *X. parietina* (espèce la plus commune) et des écorces de frêne (*Fraxinus excelsior* L., espèce accueillant majoritairement *X. parietina* et utilisée en biosurveillance de la pollution atmosphérique). Les teneurs en éléments traces des échantillons d'écorce sont données en **Annexe 12**. Plusieurs d'entre eux ont été récoltés sur différents arbres de la même station (Castelnau-de-Lévis) ou sur le même arbre (EPC 63, Saint-Génis-Pouilly et Preuilly-sur-Claise). La variabilité des teneurs sur ces dix échantillons est plus élevée que pour les lichens correspondant aux mêmes prélèvements. Le coefficient de variation moyen est de 103 % contre 44 % pour les lichens ; il varie de 62 % pour Zn jusqu'à 207 % pour Mn. Cette variabilité n'est cependant pas plus faible lorsque l'on observe deux échantillons prélevés sur un même arbre (cf. EPC 63 ou Preuilly-sur-Claise). Pour connaître le lien potentiel entre les deux organismes, les coefficients de corrélation de Spearman des différents éléments traces entre les lichens et les écorces (sans As et Ni, non ou mal analysés dans certains échantillons d'écorces) sont donnés dans le **Tableau 30**. Ils ne montrent, à l'exception de Sr ( $\rho = 0,74$ ,  $p < 0,05$ ), aucune relation entre les lichens et les écorces. Ceci est illustré pour Sr, Cu, Pb et Zn sur la **Figure 45**, avec une corrélation positive rendue possible par trois points aux fortes concentrations à la fois dans les lichens et dans les écorces pour Sr (EPC 63 et Bex).

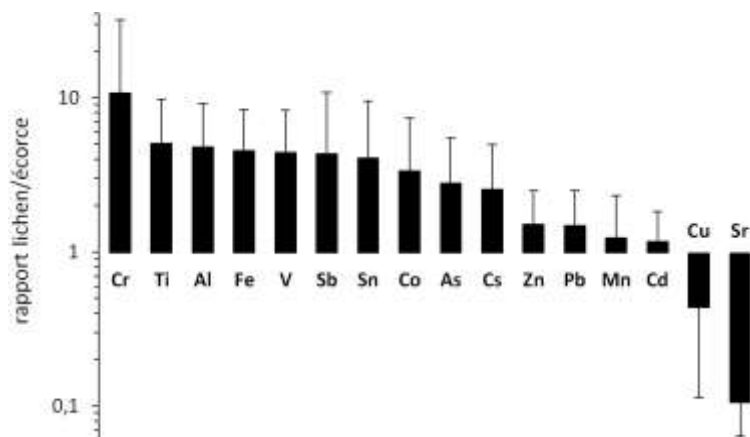
**Tableau 30.** Coefficients de corrélation de Spearman ( $\rho$ ) et p-valeur entre les teneurs en élément traces dans les lichens (*X. parietina*) et dans leur substrat sous-jacent respectifs (écorces de *F. excelsior*) ( $n = 10$ )

	$\rho$	p-valeur		$\rho$	p-valeur
<b>Al</b>	0,563	0,090	<b>Pb</b>	0,630	0,051
<b>Cd</b>	0,526	0,118	<b>Sb</b>	0,031	0,933
<b>Co</b>	-0,061	0,867	<b>Sn</b>	0,483	0,157
<b>Cr</b>	0,294	0,410	<b>Sr</b>	0,740	0,014
<b>Cs</b>	0,593	0,071	<b>Ti</b>	0,465	0,176
<b>Cu</b>	0,122	0,736	<b>V</b>	0,300	0,400
<b>Fe</b>	0,606	0,064	<b>Zn</b>	-0,196	0,588
<b>Mn</b>	0,349	0,324			



**Figure 45.** Relations entre les teneurs en Sr, Cu, Zn et Pb dans les écorces supports (*F. excelsior*) et les lichens (*X. parietina*) ( $n = 10$ ). Les lignes verticales indiquent les arbres identiques

À partir de ces mêmes données, les rapports de concentrations entre les lichens et leur écorce hôte permettent de définir trois groupes d'éléments traces (**Figure 46**) : (1) les éléments généralement plus concentrés dans les lichens (Cr, Ti, Al, Fe, V, Sb, Sn, Co, As et Cs), (2) les éléments présents en même proportion dans les lichens et les écorces (Zn, Pb, Mn et Cd), et (3) les éléments plus concentrés dans les écorces (Cu et Sr).



**Figure 46.** Rapports des teneurs en éléments traces entre les lichens et les écorces

### I. 1. 7. Teneurs en éléments traces dans la tourbière

Les analyses de la tourbière des Pansières (Tarn) ont permis la détermination des concentrations des 17 éléments traces identiques aux lichens. Après calage de la datation des 34 couches à partir de l'analyse de <sup>14</sup>C

et des rapports isotopiques de Pb, les résultats des deux périodes nous intéressant (aujourd'hui et le début du siècle dernier) montrent une diminution des concentrations avec le temps pour Al, As, Cr, Cs, Ti et V, alors que celles de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr et Zn croissent (**Tableau 31**). Ces concentrations obtenues sont comparables à celles de la littérature pour des tourbières ombrotrophes semblables (Shotyk, 1996 ; De Vleeschouwer *et al.*, 2007).

**Tableau 31.** Concentrations en éléments traces des deux profondeurs de la tourbière des Pansières (en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

date	Al	As	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
2009	5 996	1,73	1,14	1,82	11,69	1,47	12,60	4 163	35,69	6,83	56,17	0,80	1,74	27,72	318	12,62	52,12
1903	13 956	2,62	0,42	1,27	13,15	1,70	7,44	2 694	16,36	3,39	17,15	0,37	1,28	22,38	949	15,40	15,01

## I. 2. Terres rares

Le traçage par les terres rares des différents compartiments naturels constitue un outil puissant en géochimie (cf. § 1.5.1 de la **Partie I**), ces éléments ont été utilisés pour mieux caractériser les dépôts atmosphériques et leur origine (Aubert *et al.*, 2006 ; Stille *et al.*, 2009 ; Spickova *et al.*, 2010). Les lichens et les mousses peuvent donc apporter, en tant que bioaccumulateurs, des informations sur ces dépôts atmosphériques (Chiarenzelli *et al.*, 2001 ; Aubert *et al.*, 2002). Les terres rares ont été analysées dans les échantillons de lichens et de mousses sur l'ensemble des stations étudiées afin de comparer les profils entre les différentes espèces, avec ceux des herbiers, des écorces sous-jacentes et des roches locales.

### I. 2. 1. Teneurs en terres rares

Les teneurs des 14 terres rares étudiées, des échantillons actuels, ont été moyennées à l'échelle nationale, toute espèce confondue (**Tableau 32**). L'ordre d'abondance est le suivant : Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Tb > Ho > Tm, Lu, ordre fréquemment rencontré dans de nombreux compartiments naturels (Taylor et McLennan, 1985). Les teneurs moyennes obtenues ne diffèrent pas de celles rencontrées dans la littérature, avec des écarts types du même ordre de grandeur que ces moyennes (Chiarenzelli *et al.*, 2001 ; Dolegowska et Migaszewski, 2013). Ces fortes variabilités sont à mettre en parallèle avec celles des autres métaux évoquées précédemment. À l'inverse, les échantillons d'herbiers montrent de plus fortes concentrations moyennes avec des écarts types supérieurs aux moyennes, dues à une très forte variabilité des données (étendue entre 5 et 10 fois plus grande selon l'élément pour les données historiques).

Plus spécifiquement, les lichens de la région pyrénéenne (Lacaune, Toulouse, Hautpoul et SP 11) ont les concentrations en terres rares les plus enrichies (moyenne régionale de la somme des terres rares  $\Sigma\text{REE}$  sans Tb de  $6,68 \pm 0,84 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), celles du Massif armoricain et des Ardennes présentant des concentrations plus faibles ( $\Sigma\text{REE}$  moyennes respectives de  $2,50 \pm 0,31 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $2,93 \pm 0,36 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (**Annexe 13**). Les échantillons du Massif central, des Vosges et des Alpes ont des concentrations intermédiaires ( $\Sigma\text{REE}$  moyens respectifs de  $3,10 \pm 0,40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $3,29 \pm 0,41 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $3,31 \pm 0,40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Les concentrations diffèrent entre les organismes considérés dans l'ordre suivant : lichens fruticuleux < lichens foliacés < mousses, avec pour moyennes respectives de  $\Sigma\text{REE}$  des échantillons actuels  $1,75 \pm 1,12$  (n = 48),  $4,29 \pm 3,05$  (n = 131), et  $4,74 \pm 2,53 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (n = 14). Cet ordre est identique que celui observé pour les autres éléments traces.

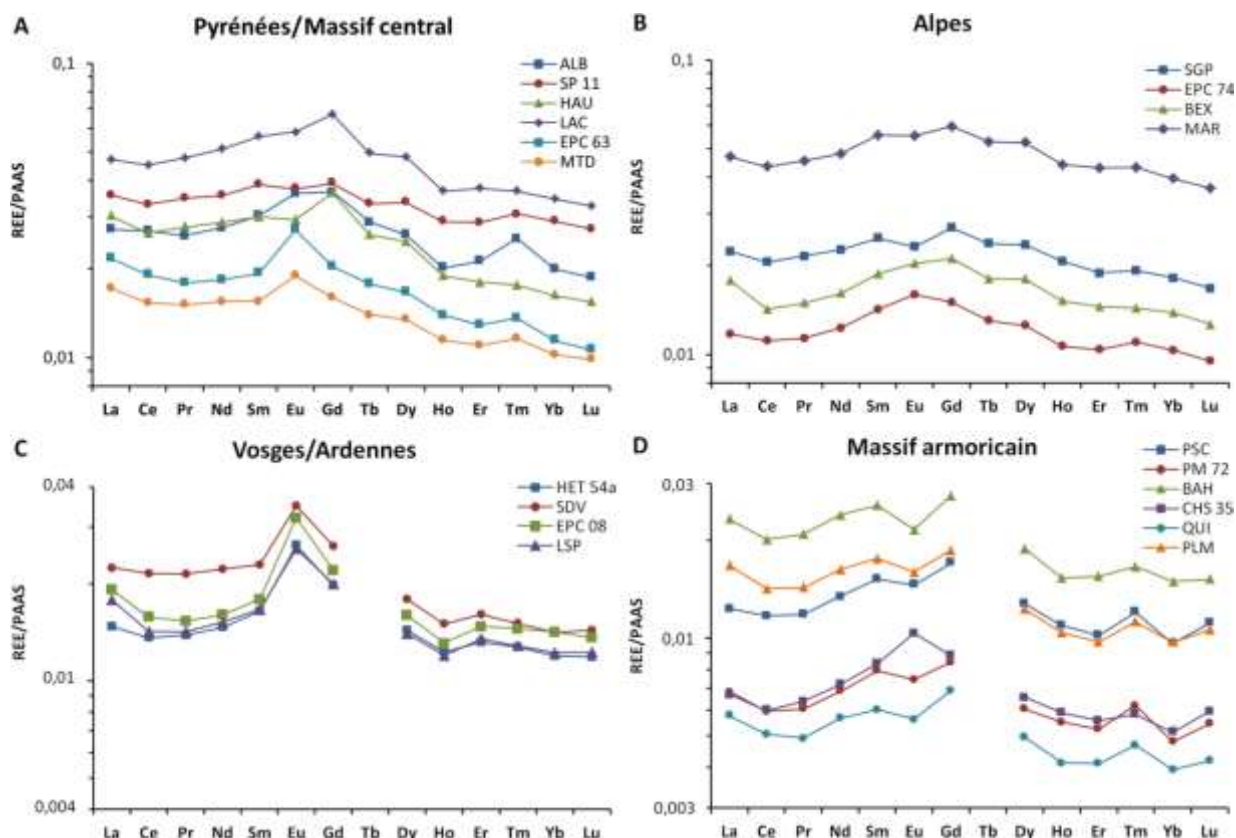
**Tableau 32.** Moyennes et écarts types des concentrations de 14 terres rares dans les échantillons de lichens et de mousses actuels ( $n = 193$ ) et historiques ( $n = 25$ ) à l'échelle nationale, toute espèce confondue (\*sauf Tb :  $n = 102$  pour les échantillons actuels et  $n = 12$  pour les herbiers)

	actuel ( $n = 193$ )		historique ( $n = 25$ )	
	$\mu$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\sigma$	$\mu$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\sigma$
<b>La</b>	0,774	0,602	3,335	6,775
<b>Ce</b>	1,470	1,210	7,505	16,300
<b>Pr</b>	0,167	0,139	0,754	1,498
<b>Nd</b>	0,647	0,535	2,875	5,601
<b>Sm</b>	0,124	0,102	0,538	1,037
<b>Eu</b>	0,027	0,019	0,096	0,170
<b>Gd</b>	0,117	0,096	0,532	1,039
<b>Tb*</b>	0,019	0,013	0,131	0,200
<b>Dy</b>	0,082	0,066	0,349	0,674
<b>Ho</b>	0,015	0,012	0,061	0,115
<b>Er</b>	0,044	0,035	0,172	0,313
<b>Tm</b>	0,006	0,005	0,023	0,041
<b>Yb</b>	0,040	0,032	0,148	0,255
<b>Lu</b>	0,006	0,005	0,021	0,035

## I. 2. 2. Profils régionaux

La **Figure 47** présente les profils de terres rares normalisées au PAAS des lichens et des mousses actuelles des stations échantillonnées regroupées par régions. Tous ces profils montrent des appauvrissements entre 14 à 350 fois comparés au PAAS avec des caractéristiques semblables : enrichissement relatif des MREE (en moyenne,  $\text{Gd}_N/\text{La}_N = 1,20 \pm 0,15$ ), un appauvrissement des HREE (en moyenne,  $\text{La}_N/\text{Lu}_N = 1,47 \pm 0,27$  avec les plus fortes valeurs pour le Massif central), une légère anomalie en Tm ( $1,08 \pm 0,02$ ) et une anomalie négative en Ce (de 0,86 à 0,97) déjà observée par Spickova *et al.* (2010). Néanmoins, les anomalies permettent de mettre en évidence des effets régionaux (**Tableau 33**) malgré la prise en compte de plusieurs espèces bioaccumulatrices : (1) anomalie positive en Gd dans la région Midi-Pyrénées (Agnan *et al.*, 2013b), principalement Hautpoul, Toulouse et Lacaune ( $1,21 \pm 0,07$ ), (2) anomalie positive en Eu dans le Massif central ( $1,30 \pm 0,16$ ), les Vosges ( $1,85 \pm 0,36$ ) et les Ardennes ( $1,61 \pm 0,01$ ), (3) anomalie négative en Eu dans le Massif armoricain, à l'exception de CHS 35 ( $0,87 \pm 0,03$ ), (4) anomalie positive en Er dans les Vosges ( $1,07 \pm 0,01$ ) et les Ardennes ( $1,08 \pm 0,01$ ), et (5) anomalie positive en Tm dans le Massif armoricain ( $1,15 \pm 0,01$ ), le Massif central ( $1,16 \pm 0,05$ ) et plus légèrement les Alpes ( $1,05 \pm 0,03$ ). Globalement, la région des Alpes ne montre pas de signature prononcée. Certains profils, malgré l'éloignement géographique, sont semblables : c'est le cas pour les Vosges et les Ardennes.





**Figure 47.** Profils de terres rares des lichens et de mousses actuels des différentes stations toute espèce confondue (normalisation au PAAS) regroupés par grand massif forestier : Pyrénées et Massif central (A), Alpes (B), Vosges et Ardennes (C) et Massif armoricain (D). Le terbium étant absent du standard interne à l'ICP-MS ne peut être déterminé pour les Vosges, les Ardennes et le Massif armoricain

### I. 2. 1. Comparaisons entre espèces et les herbiers

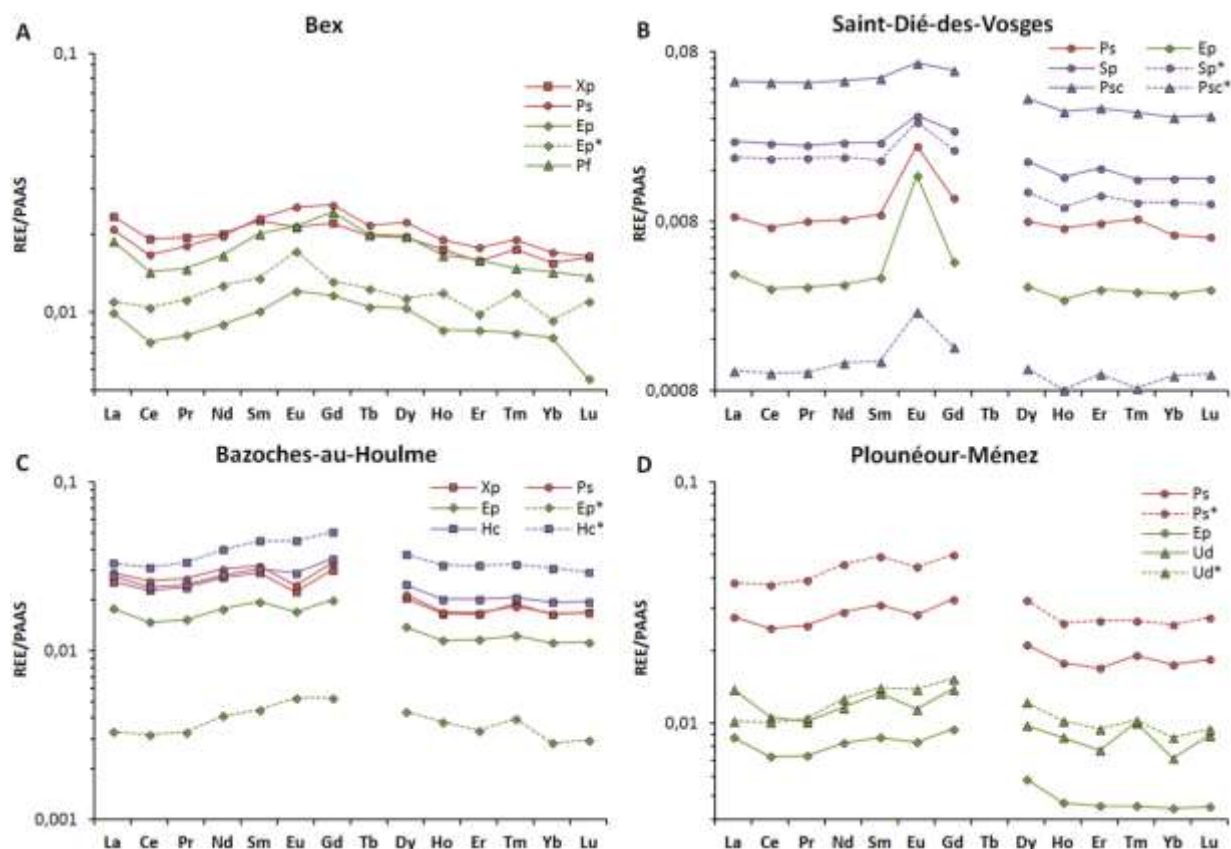
Les profils de terres rares des différentes espèces de lichens et de mousses sont maintenant comparés entre eux. Quatre stations sont choisies pour illustrer ces comparaisons, stations présentant des échantillons de différentes espèces, tant actuels qu'historiques, en privilégiant certaines régions (**Figure 48**) : Bex (A), Saint-Dié-des-Vosges (B), Bazoches-au-Houlme (C) et Plounérous-Ménez (D). Les signatures précédemment évoquées, relatives à ces stations ou à leur région correspondante, sont observables sur l'ensemble des profils spécifiques avec un enrichissement moyen lié à l'organisme, ou plus spécifiquement à la forme du thalle : lichens fruticuleux < lichens foliacés < mousses. On retrouve de façon spécifique : l'anomalie positive en Eu et en Er dans les Vosges, l'anomalie positive en Tm à Bazoches-au-Houlme, l'anomalie négative en Eu dans le Massif armoricain... En revanche, selon l'espèce, les anomalies citées sont plus ou moins prononcées : *e. g.* l'anomalie en Eu est plus accentuée chez les lichens que chez les mousses, l'anomalie positive en Tm chez *E. prunastris* peut-être plus prononcée que chez les foliacés comme à Plounéour-Ménez (ce qui n'est pas le cas à Bex). Les anomalies en Eu observées chez *X. parietina* et *E. prunastris* de plusieurs sites ont été mises en relation avec celles rencontrées chez *P. sulcata* sur ces mêmes sites (**Figure 49**). Dans les deux cas, la pente positive indique une réponse analogue, mais avec deux coefficients spécifiques (respectivement, 0,61 et 0,83, en l'occurrence plus d'écart entre les deux espèces foliacées qu'entre le lichen foliacé et le lichen fruticuleux).



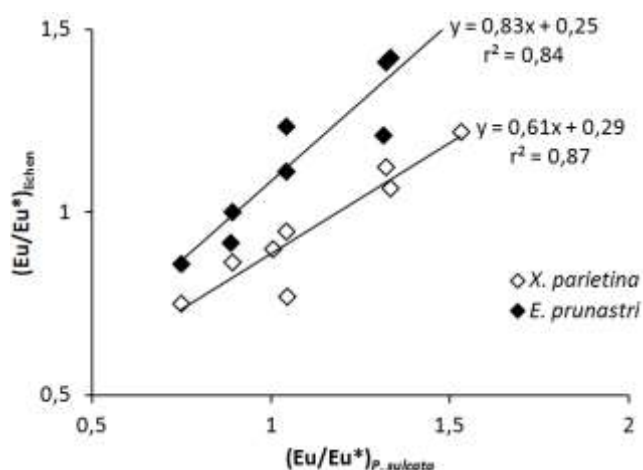
**Tableau 33.** Valeurs caractéristiques des terres rares des échantillons de lichens et de mousses actuels pour toutes les stations, toute espèce confondue : anomalies en Ce, Eu, Gd, Er et Tm, rapport  $La_N/Lu_N$  et somme des terres rares ( $\Sigma REE$ ) sans Tb (absent du standard interne à l'ICP-MS pour les Vosges, Ardennes et Massif armoricain, ne permettant pas de calculer l'anomalie en Gd dans ces régions)

région	station	$Ce_N/Ce_N^*$		$Eu_N/Eu_N^*$		$Gd_N/Gd_N^*$		$Er_N/Er_N^*$		$Tm_N/Tm_N^*$		$La_N/Lu_N$		$\Sigma REE$ ( $\mu g \cdot g^{-1}$ )	
		$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
Pyrénées	SP 11	0,94	0,01	0,94	0,07	1,11	0,03	0,98	0,08	1,05	0,07	1,32	0,12	6,25	2,84
	TOU	0,95	0,01	0,92	0,03	1,25	0,05	1,01	0,02	1,03	0,06	1,54	0,15	8,02	5,20
	ALB	0,97	0,04	1,03	0,10	1,19	0,08	1,01	0,09	1,05	0,21	1,45	0,22	4,48	2,04
	HAU	0,91	0,08	0,94	0,25	1,29	0,20	0,98	0,06	1,02	0,06	2,01	0,66	5,05	1,86
	LAC	0,95	0,00	0,99	0,08	1,21	0,06	1,02	0,02	1,03	0,04	1,38	0,10	7,90	2,33
	$\mu$	<b>0,94</b>	<b>0,02</b>	<b>0,96</b>	<b>0,05</b>	<b>1,21</b>	<b>0,07</b>	<b>1,00</b>	<b>0,02</b>	<b>1,04</b>	<b>0,01</b>	<b>1,54</b>	<b>0,28</b>	<b>6,34</b>	<b>1,61</b>
Massif central	EPC 63	0,95	0,06	1,41	0,19	0,90	0,08	0,93	0,07	1,14	0,13	2,15	0,67	3,45	0,67
	MTD	0,95	0,03	1,18	0,15	0,97	0,07	0,94	0,12	1,16	0,27	1,80	0,50	2,95	2,15
	$\mu$	<b>0,95</b>	<b>0,00</b>	<b>1,30</b>	<b>0,16</b>	<b>0,94</b>	<b>0,05</b>	<b>0,94</b>	<b>0,01</b>	<b>1,15</b>	<b>0,01</b>	<b>1,98</b>	<b>0,25</b>	<b>3,20</b>	<b>0,35</b>
Alpes	SGP	0,93	0,02	0,91	0,07	1,13	0,04	0,95	0,13	1,02	0,16	1,31	0,30	3,95	2,24
	EPC 74	0,95	0,04	1,13	0,19	1,02	0,14	0,97	0,14	1,09	0,24	1,27	0,27	2,24	1,36
	BEX	0,86	0,02	1,05	0,11	1,08	0,08	0,98	0,08	1,03	0,16	1,50	0,30	2,74	1,01
	MAR	0,94	0,02	0,97	0,04	1,10	0,02	0,99	0,03	1,04	0,05	1,27	0,14	8,39	2,79
	$\mu$	<b>0,92</b>	<b>0,04</b>	<b>1,02</b>	<b>0,10</b>	<b>1,08</b>	<b>0,05</b>	<b>0,97</b>	<b>0,02</b>	<b>1,05</b>	<b>0,03</b>	<b>1,34</b>	<b>0,11</b>	<b>4,33</b>	<b>2,80</b>
Vosges	HET 54a	0,94	0,02	1,59	0,65	–	–	1,06	0,04	1,01	0,04	1,27	0,14	1,99	1,31
	SDV	0,94	0,06	2,10	1,04	–	–	1,07	0,08	1,01	0,10	1,46	0,22	2,83	2,72
	$\mu$	<b>0,94</b>	<b>0,00</b>	<b>1,85</b>	<b>0,36</b>	–	–	<b>1,07</b>	<b>0,01</b>	<b>1,01</b>	<b>0,00</b>	<b>1,37</b>	<b>0,13</b>	<b>2,41</b>	<b>0,59</b>
Ardennes	EPC 08	0,90	0,03	1,62	0,56	–	–	1,07	0,06	0,99	0,05	1,48	0,19	2,03	1,03
	LSP	0,86	0,08	1,60	0,39	–	–	1,09	0,06	1,00	0,07	1,55	0,27	2,25	1,68
	$\mu$	<b>0,88</b>	<b>0,03</b>	<b>1,61</b>	<b>0,01</b>	–	–	<b>1,08</b>	<b>0,01</b>	<b>1,00</b>	<b>0,01</b>	<b>1,52</b>	<b>0,05</b>	<b>2,14</b>	<b>0,16</b>
Massif armoricain	PSC	0,97	0,01	0,88	0,08	–	–	0,90	0,10	1,21	0,12	1,16	0,23	2,16	1,19
	PM 72	0,93	0,01	0,91	0,07	–	–	0,93	0,18	1,22	0,37	1,34	0,32	1,17	0,17
	BAH	0,89	0,05	0,85	0,11	–	–	0,98	0,07	1,09	0,10	1,60	0,33	4,21	3,56
	CHS 35	0,91	0,02	1,30	0,25	–	–	0,93	0,10	1,13	0,16	1,10	0,25	1,19	0,61
	QUI	0,95	0,03	0,83	0,12	–	–	0,95	0,04	1,14	0,09	1,54	0,40	0,95	0,40
	PLM	0,91	0,03	0,88	0,07	–	–	0,90	0,07	1,16	0,15	1,65	0,29	3,43	2,68
$\mu$	<b>0,93</b>	<b>0,03</b>	<b>0,94</b>	<b>0,18</b>	–	–	<b>0,93</b>	<b>0,03</b>	<b>1,16</b>	<b>0,05</b>	<b>1,40</b>	<b>0,23</b>	<b>2,19</b>	<b>1,36</b>	

Les profils historiques, bien qu'ayant des intensités différentes comme évoqué précédemment (**Tableau 32**) pour les autres éléments traces (**Tableau 28**), correspondent bien avec leurs homologues actuels pour les sept spécimens considérés (**Figure 48**) : allure générale et anomalies caractéristiques (sauf à Bex où les anomalies ne se retrouvent pas dans l'échantillon actuel de *E. prunastri* mais dans les autres espèces, *X. parietina* et *P. sulcata*). Cependant, l'intensité des anomalies en Eu et en Ce est respectivement plus et moins accentuée chez ces échantillons historiques. Les niveaux d'enregistrement sont aussi fortement variant d'un échantillon à l'autre, comme observé pour les autres éléments traces. Par exemple, les rapports  $La_{\text{historique}}/La_{\text{actuel}}$  sont, respectivement, de 0,19 et 1,39 chez *E. prunastri* à Bazoches-au-Houlme et chez *P. sulcata* à Plounéour-Ménez, à l'image de  $Al_{\text{historique}}/Al_{\text{actuel}}$  respectifs de 0,27 et 1,73 pour ces mêmes échantillons (cf. § 1.1.1 de cette présente partie).



**Figure 48.** Comparaison des profils de terres rares (normalisés au PAAS) pour les stations de Bex (A), Saint-Dié-des-Vosges (B), Bazoches-au-Houlme (C) et Plounéour-Ménez (D) entre les espèces de lichens foliacés en rouge (Ps : *P. sulcata*, Xp : *X. parietina*), de lichens fruticuleux en vert (Ep : *E. prunastri*, Pf : *P. furfuracea*, Ud : *U. dasypoga*) et de mousses en violet (Hc : *H. cupressiforme*, Psc : *P. schreberi*, Sp : *S. purum*). Les profils en tiretés marqués d'un astérisque (\*) correspondent aux échantillons d'herbier des mêmes stations. Le terbium étant absent du standard interne à l'ICP-MS ne peut être déterminé pour les Vosges et le Massif armoricain

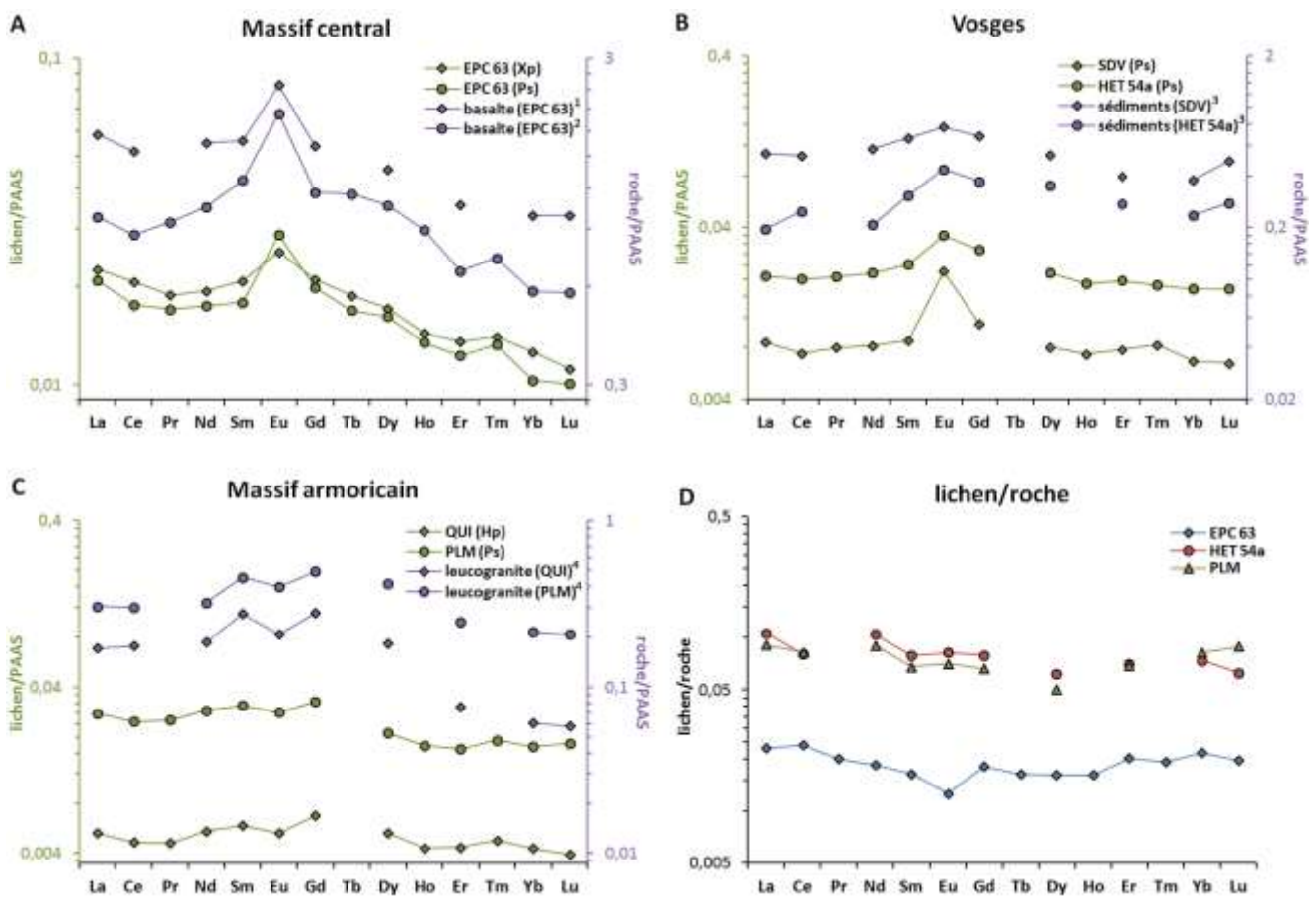


**Figure 49.** Relation entre l'anomalie en Eu pour *X. parietina* (en blanc,  $n = 8$ ) et *E. prunastri* (en noir,  $n = 8$ ) et cette même anomalie pour *P. sulcata*

## I. 2. 2. Comparaison avec les matériels de référence

Pour comprendre l'origine de l'enregistrement des terres rares dans les lichens et notamment l'influence du support, les profils ont été comparés à ceux de la lithologie locale et des écorces sous-jacentes. Les terres rares

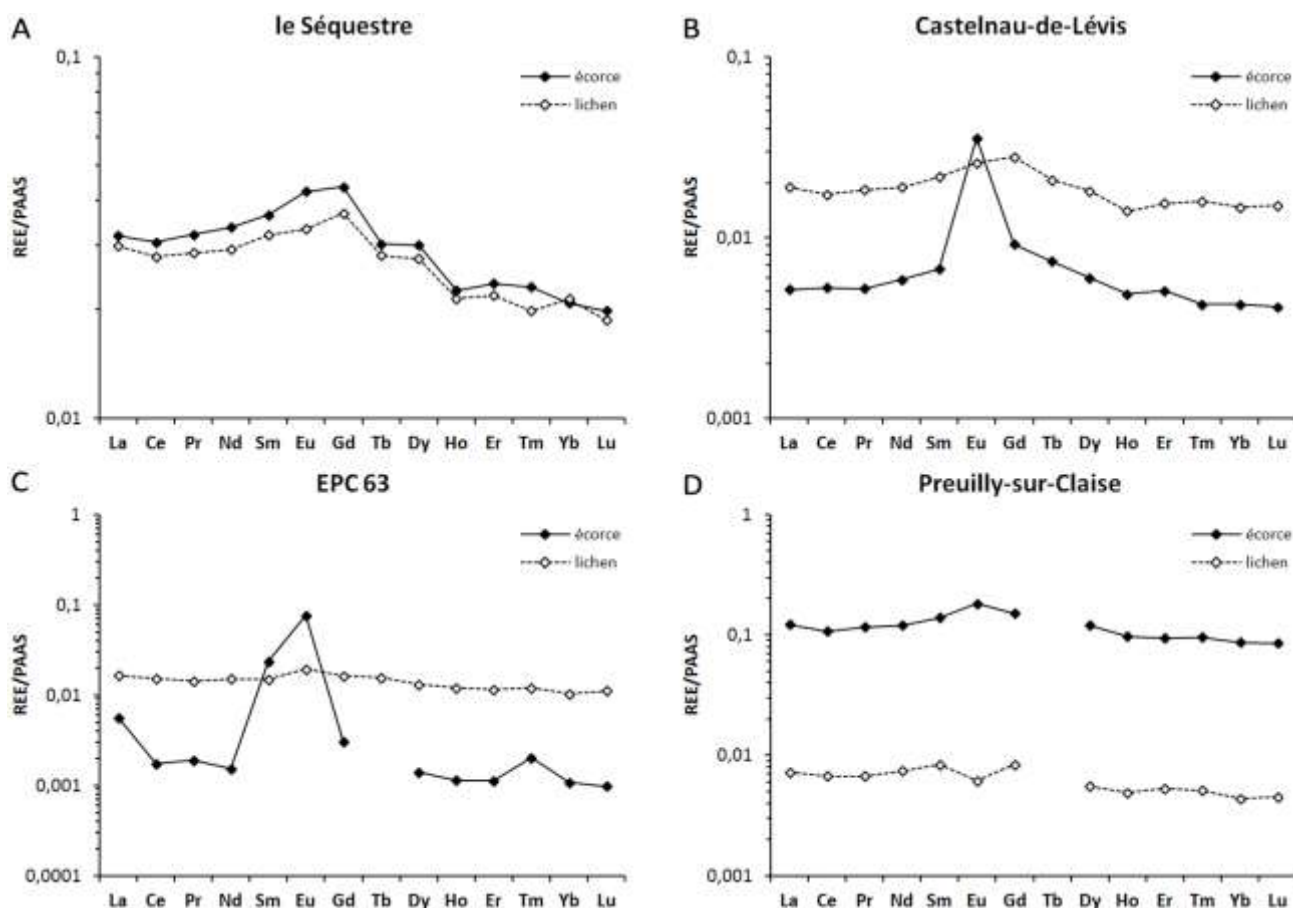
du substrat géologique des régions du Massif central, des Vosges et du Massif armoricain ayant été étudiées dans la littérature, nous pouvons comparer ces signatures lithologiques à celles des lichens foliacés (**Figure 50**). Nous avons considéré deux basaltes auvergnats (Chauvel et Jahn, 1984 ; Steinmann et Stille, 2008) à EPC 63 (**A**), deux sédiments de fond de rivière vosgiens (Albarède et Semhi, 1995) à Saint-Dié-des-Vosges et à HET 54a (**B**) et deux leucogranites bretons (Bernard-Griffiths *et al.*, 1985) à Quimperlé et Plounéour-Ménez (**C**). Ces matériels présentent des niveaux en terres rares du même ordre de grandeur que ceux du PAAS (rapport proche de 1). La **Figure 50** montre de façon remarquable, en particulier sur les profils des lichens normalisés par la roche locale (**D**), que les substratums considérés présentent des allures de profils de terre rares et des singularités semblables à celles rencontrées chez les lichens actuels : rapport  $La_N/Lu_N$  élevé dans le Massif central (en moyenne, 1,74 pour les basaltes et 2,04 pour les lichens), anomalie positive en Eu dans le Massif central et les Vosges, anomalie négative en Eu dans le Massif armoricain, anomalie positive en Tm dans le Massif central... En revanche, les anomalies sont généralement moins prononcées dans les lichens à l'exception des Vosges pour lesquelles la comparaison a été réalisée avec les sédiments de rivière issus de l'altération des roches locales (Albarède et Semhi, 1995), et donc contenant uniquement des minéraux résistants à l'altération.



**Figure 50.** Profils de terres rares (normalisation au PAAS) de lichens foliacés en vert (Hp : *H. physodes*, Ps : *P. sulcata*, Xp : *X. parietina*) et de la lithologie sous-jacente en violet de trois régions : Massif central (**A**), Vosges (**B**) et Massif armoricain (**C**) (<sup>1</sup>Chauvel et Jahn, 1984 ; <sup>2</sup>Steinmann et Stille, 2008 ; <sup>3</sup>Albarède et Semhi, 1995 ; <sup>4</sup>Bernard-Griffiths *et al.*, 1985). Les rapports lichens/roches sont donnés pour les stations de EPC 63, HET 54a et Plounéour-Ménez (**D**). Le terbium étant absent du standard interne à l'ICP-MS ne peut être déterminé pour les Vosges et le Massif armoricain

Pour évaluer l'influence potentielle de l'écorce, le traçage des terres rares se révèle être un bon outil. Les profils issus des lichens et des écorces sous-jacentes (normalisés au PAAS) ont donc été comparés entre eux, en ne tenant compte que de l'espèce d'arbre la plus fréquente (*Fraxinus excelsior* L.) et que d'une seule espèce de lichen (*X. parietina*) sur quatre sites dans lesquels ces deux organismes ont été conjointement échantillonnés

(**Figure 51**) : deux stations tarnaises (Le Séquestre et Castelnau-de-Lévis), EPC 63 et Preuilley-sur-Claise. Les profils des écorces montrent une gamme étendue des rapports au PAAS (de 0,001 à 0,2) comparés à ceux des lichens (0,004 à 0,03). De même que ce qui a été observé pour les éléments traces, aucune corrélation nette n'est observable entre ces deux organismes (à l'exception du Séquestre), les patrons régionaux précédemment décrits n'étant pas toujours visibles dans les écorces. En effet, seules les anomalies positive en Tm à EPC 63 et négative en Ho à Preuilley-sur-Claise se retrouvent dans les deux compartiments. Concernant l'anomalie en Eu souvent caractéristique d'une région donnée, elle est, à l'exception du Séquestre, systématiquement positive dans les écorces. De même, l'anomalie lichénique en Gd dans le Tarn ne se retrouve pas dans toutes les écorces correspondantes. De plus, une anomalie en Sm apparaît dans l'écorce de la station auvergnate bien qu'absente dans le lichen et dans la lithologie régionale.



**Figure 51.** Profils de terres rares (normalisation au PAAS) des écorces (*F. excelsior*) et des lichens (*X. parietina*) récoltés sur ces arbres pour quatre stations : Le Séquestre (A), Castelnau-de-Lévis (B), EPC 63 (C) et Preuilley-sur-Claise (D)

### I. 3. Éléments majeurs

Après avoir étudié les éléments traces, nous allons maintenant nous intéresser aux éléments majeurs en distinguant le carbone (C) et l'azote (N) des éléments alcalins (Na et K), alcalino-terreux (Mg et Ca) et P.

### I. 3. 1. Carbone et azote

Le carbone et N sont deux éléments majeurs constitutifs de la matière vivante. L'analyse de N permet de caractériser la contamination atmosphérique en azote, à travers les teneurs de cet élément dans les échantillons de lichens ou de mousses, et en particulier, à partir de la signature isotopique  $\delta^{15}\text{N}$  (Pearson *et al.*, 2000 ; Liu *et al.*, 2008 ; Munzi *et al.*, 2010). Il devient alors possible de réaliser cette même caractérisation dans le passé à partir des échantillons d'herbiers. L'analyse combinée de C et N permet également de vérifier l'intégrité biologique de ces échantillons historiques par comparaison avec les échantillons actuels.

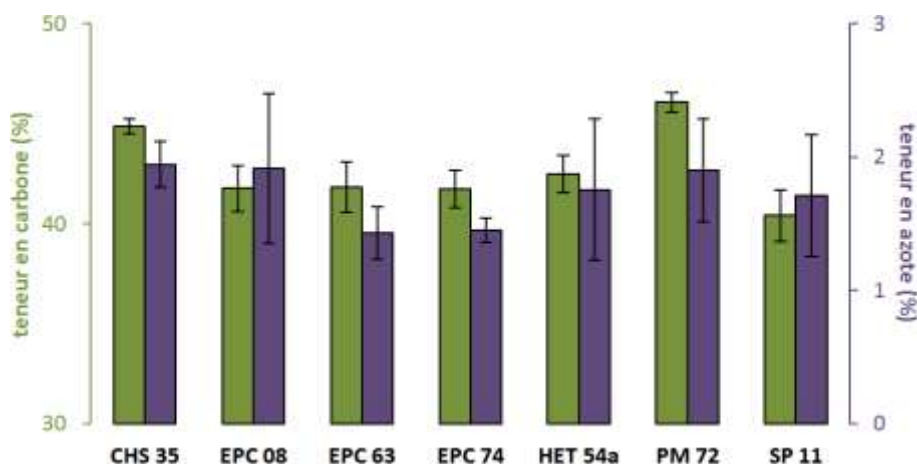
Cinq espèces de chlorolichens (trois lichens foliacés et deux lichens fruticuleux) ont été analysées sur différents sites afin de :

- comparer avec les données de dépôts atmosphériques azotés disponibles sur le RENECOFOR, en utilisant la signature  $\delta^{15}\text{N}$  comme traceur de l'origine de l'azote bioaccumulé (lichens foliacés uniquement),
- suivre la contamination historique en utilisant les échantillons d'herbier.

Ainsi, pour atteindre ces objectifs, les mesures ont été effectuées, dans un premier temps, sur les sept stations RENECOFOR (CHS 35, EPC 08, EPC 63, EPC 74, HET 54a, PM 72 et SP 11), et ensuite, sur dix échantillons d'herbier et leur équivalent actuel. Les teneurs (C et N), les rapports C/N et les signatures isotopiques ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$ ) sont données, pour toutes ces stations, en **Annexe 15**.

#### Teneurs totales en carbone et azote

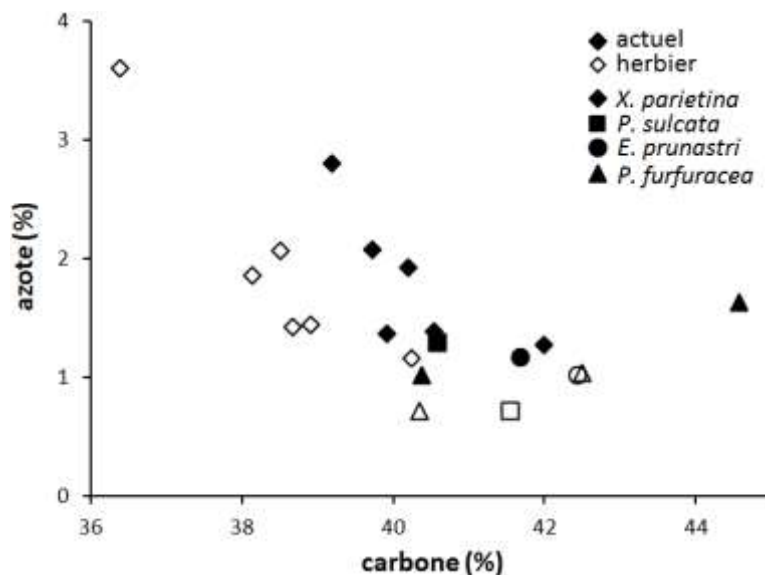
Les teneurs en carbone et en azote total des lichens de l'ensemble des stations sont relativement homogènes pour les échantillons actuels, toute espèce confondue :  $41,1 \pm 2,1$  % en C et  $1,6 \pm 0,6$  % en N ( $n = 17$ ). Il en va de même pour les moyennes des échantillons historiques (1870 à 1916) qui sont de  $40,3 \pm 1,9$  % en C et  $1,5 \pm 0,7$  % en N ( $n = 10$ ). Ceci montre une composition moyenne de la biomasse lichénique quasi invariante parmi les espèces considérées. Les stations RENECOFOR (**Figure 52**) peuvent être classées selon les teneurs croissantes en C : SP 11 < EPC 74 < EPC 08 < EPC 63 < HET 54a < CHS 35 < PM 72. Concernant les teneurs en N, l'ordre est légèrement modifié : EPC 63 < EPC 74 < SP 11 < HET 54a < PM 72 < EPC 08 < CHS 35. La variabilité intra-stationnelle, tant sur les teneurs en C qu'en N, est inégale entre les stations (plus élevée lorsque le nombre d'espèces considérées est important, comme pour EPC 08, EPC 63, HET 54a et SP 11).



**Figure 52.** Comparaison des teneurs en C (en vert, échelle de gauche) et en N (en violet, échelle de droite) des lichens foliacés actuels des stations RENECOFOR

La comparaison dans le temps des teneurs en C et en N montre une évolution tantôt positive, tantôt négative entre échantillons de la même région et des mêmes époques. Par exemple, à Hautpoul, l'échantillon historique de *X. parietina* perd 8,8 % de teneur en C comparé à l'échantillon actuel, alors que l'échantillon historique de

*P. sulcata* en gagne 2,4 %. En revanche, la teneur en N de ces mêmes échantillons enregistre respectivement un gain de 160 % et une perte de 45 %. La **Figure 53** présente les relations entre N et C en distinguant les échantillons actuels des échantillons historiques pour les dix tandems. Dans les deux cas, il existe une relation négative ( $y = -0,45x + 20,11$ ,  $r^2 = 0,56$  pour les données actuelles et  $y = -0,65x + 27,10$ ,  $r^2 = 0,86$  pour les données historiques) entre ces deux éléments au sein de la même espèce (cas de *X. parietina*,  $n = 6$ ), alors qu'en tenant compte des différentes espèces, la tendance est moins évidente. Le facteur espèce pourrait ainsi être impliqué dans les relations entre ces deux éléments (comme déjà remarqué précédemment). Le rapport C/N, indice caractéristique de l'évolution de la matière organique, est de fait intéressant à considérer.

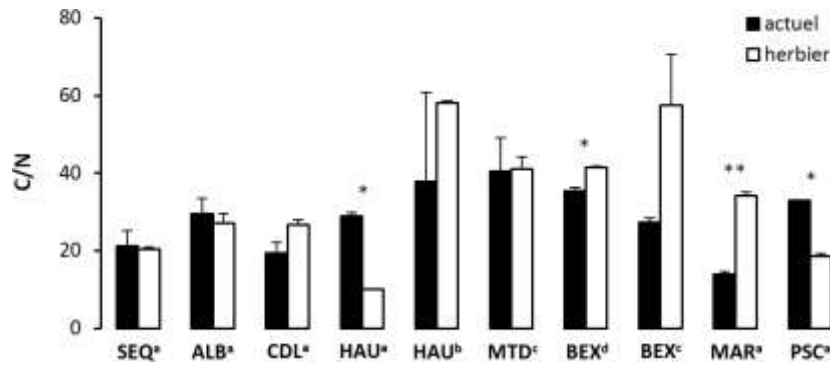


**Figure 53.** Relations entre la teneur en azote et en carbone total des échantillons de lichens actuels (en noir) et d'herbiers (en blanc) distingués selon l'espèce

### Rapport C/N

Le rapport C/N moyen des lichens des différentes stations (**Annexe 15**) est de  $27,5 \pm 6,7$  en incluant tous les lichens actuels. En ne tenant compte maintenant que les dix échantillons actuels permettant la comparaison à travers le temps, la moyenne reste proche de la précédente ( $28,7 \pm 8,5$ ), mais éloignée de la moyenne basée sur les dix échantillons d'herbier ( $33,5 \pm 16,1$ ). La **Figure 54** compare ces rapports pour chacune des stations. Trois tendances se dégagent sur les échantillons historiques comparés aux échantillons actuels :

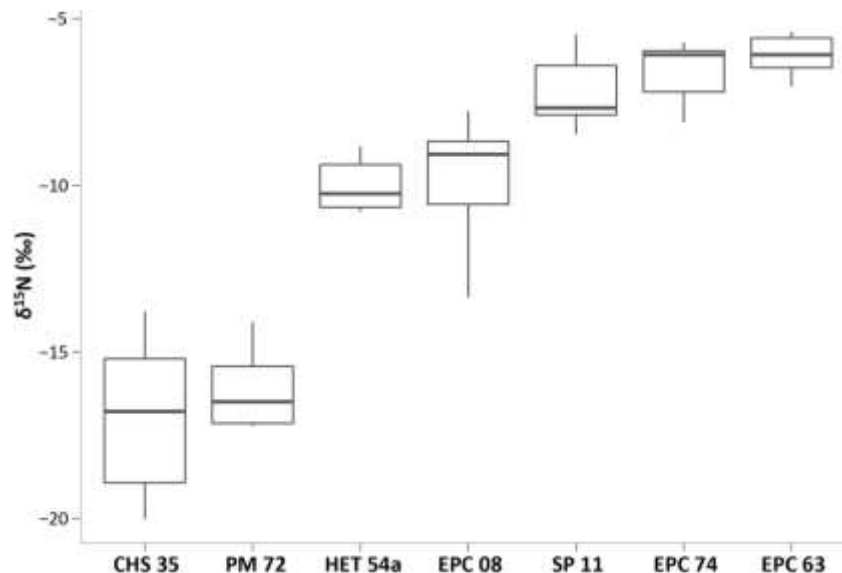
- une diminution du rapport C/N (c'est le cas de *X. parietina* à Hautpoul et de Preuilly-sur-Claise),
- une augmentation de ce rapport (Castelnau-de-Lévis, *P. sulcata* à Hautpoul, Bex et Martigny),
- pas d'évolution (Le Séquestre, Albi et Le Mont-Dore).



**Figure 54.** Comparaison des rapports C/N des lichens entre les échantillons actuels (en noir) et historiques (en blanc) pour *X. parietina* (a), *P. sulcata* (b), *P. furfuracea* (c) et *E. prunastri* (d) (\* $p < 0,05$ , \*\* $p < 0,01$ , test de Student)

### Rapports isotopiques

Les signatures isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  sont maintenant analysées dans les différents types d'échantillons (actuels et historiques) pour mieux caractériser l'origine, l'état et l'évolution de ces éléments. Ces signatures sont basées respectivement sur les rapports isotopiques de C et N totaux dans les lichens (**Annexe 15**). Le rapport  $\delta^{13}\text{C}$  est compris entre  $-28$  et  $-22$  ‰ pour les échantillons actuels et entre  $-19$  et  $-21$  ‰ pour les lichens d'herbiers. Pour N, celui-ci varie entre  $-19$  et  $-6$  ‰ pour les lichens actuels et entre  $-19$  et  $-7$  ‰ pour ceux des herbiers. Ces valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  des échantillons actuels correspondent à celles rencontrées dans la littérature pour les échantillons de *X. parietina* ayant poussé sur substrat organique en Allemagne (Beck et Mayr, 2012), alors que celles de leur homologue historique sont moins négatives. La comparaison des signatures isotopiques  $\delta^{15}\text{N}$  des stations RENECOFOR (**Figure 55**) montre une influence régionale : le Massif armoricain (CHS 35 et PM 72) présente les valeurs les plus négatives de  $\delta^{15}\text{N}$  (entre  $-20$  et  $-15$  ‰), les Pyrénées, les Alpes et le Massif central ayant les valeurs les moins négatives, les Vosges et les Ardennes, des valeurs intermédiaires.



**Figure 55.** Répartitions des  $\delta^{15}\text{N}$  des lichens actuels au sein des stations RENECOFOR

La relation des deux signatures isotopiques entre les échantillons d'herbiers et leurs homologues actuels (**Figure 56**) montre un décalage des échantillons historiques pour  $\delta^{13}\text{C}$  vers des valeurs moins négatives. À l'inverse, la signature en azote du pool de données ne présente pas de modification significative entre les deux groupes étudiés (excepté pour Martigny qui présente une diminution de  $\delta^{15}\text{N}$  dans les échantillons d'herbier,  $p < 0,05$ , test de Student). En effet, la variabilité inter-stationnelle est identique dans le pool de données histo-



riques et dans celui des données actuelles, ajoutée à une imprécision plus grande pour  $\delta^{15}\text{N}$  que pour  $\delta^{13}\text{C}$  (écart types moyens respectifs de 3,99 et 1,15 pour les  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  des échantillons actuels, et de 4,42 et 1,05 pour les échantillons historiques). Il est néanmoins à noter des valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  actuellement plus faibles au Mont-Dore et à Bex (moyennes respectives de  $-19,4\text{‰}$  et  $-15,8\text{‰}$ ) que les stations régionalement proches comme EPC 63 et EPC 74 (moyennes respectives de  $-6,1\text{‰}$  et  $-6,6\text{‰}$ ).

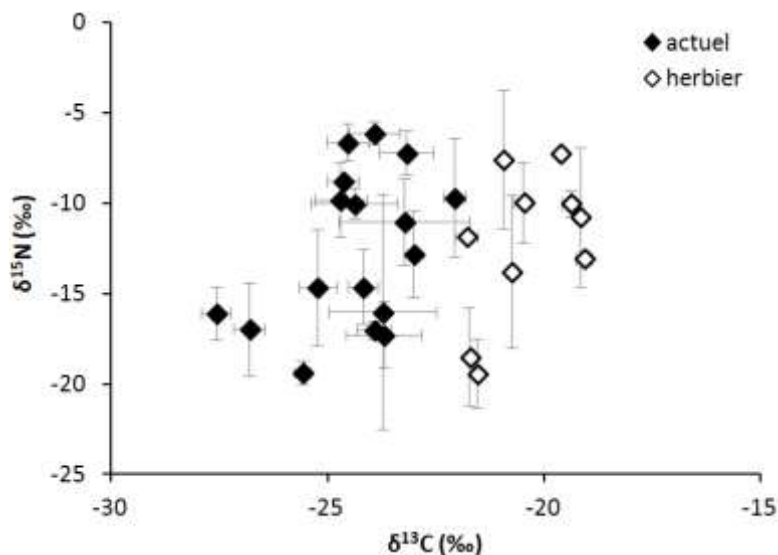


Figure 56. Relation entre les valeurs isotopiques  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  des lichens actuels (en noir) et historiques (en blanc)

### I. 3. 2. Alcalins, alcalino-terreux et phosphore

Les derniers éléments majeurs analysés ici concernent les alcalins (Na et K), alcalino-terreux (Mg et Ca) et P. Ceux-ci jouent des rôles essentiels dans la physiologie des organismes considérés (lichens et mousses). L'étude de la bioaccumulation de ces éléments nous permet donc de déterminer l'influence spatiale et temporelle sur l'apport de ces macronutriments. L'ensemble des échantillons (lichens et mousses, actuels et historiques) ont été analysés pour ces cinq éléments. Le détail des concentrations est donné en **Annexe 14**. Les valeurs synthétisées sous forme de diagrammes en boîte (**Figure 57**), sont proches de celles de la littérature, tant pour les lichens (Vieira *et al.*, 2004 ; Rusu *et al.*, 2006) que pour les mousses (Berg et Steinnes, 1997a ; de Caritat *et al.*, 2001), et présentent le même ordre d'abondance ( $\text{Na} < \text{P} \approx \text{Mg} < \text{Ca} \approx \text{K}$ ). Cependant, il est à noter des teneurs moyennes en Mg et Ca plus importantes que celles des lichens corticoles du genre *Flavoparmelia* (Prussia et Killingbeck, 1991). De plus, les variabilités observées sont supérieures à celles de C ou de N (coefficient de variation de 40 % pour Mg, 45 % pour K et P, 110 % pour Ca et 265 % pour Na) et peuvent être expliquées par la grande diversité d'espèces prises en compte. En effet, ces éléments sont plus spécifiques en raison de leurs rôles physiologiques. Concernant Na, des valeurs aberrantes supérieures à  $1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  sont observées. Elles correspondent aux stations côtières du Finistère (Plounéour-Ménez et Quimperlé). Les données relatives aux échantillons d'herbiers (**Figure 58**) conservent le même ordre d'abondance avec les mêmes ordres de grandeur pour chacun des éléments étudiés. On note une légère diminution des concentrations en Ca ( $3\,410\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  en moyenne pour les échantillons historiques contre  $5\,550\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pour les échantillons actuels) et une augmentation de la teneur moyenne en Na ( $1\,420\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  en moyenne pour les échantillons historiques contre  $300\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pour les échantillons actuels), sachant que toutes les stations ne sont pas représentées pour les échantillons historiques.



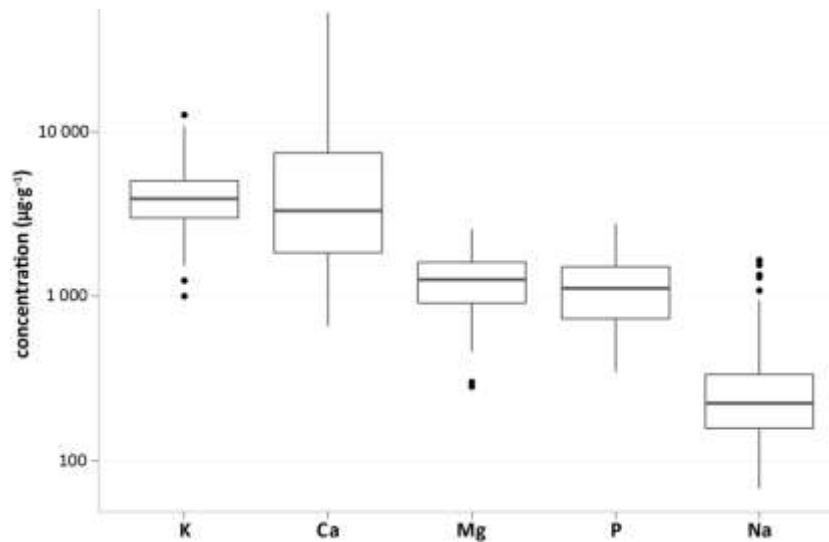


Figure 57. Gamme de concentrations en échelle logarithmique des éléments majeurs des échantillons actuels de lichens et des mousses ( $n = 220$ )

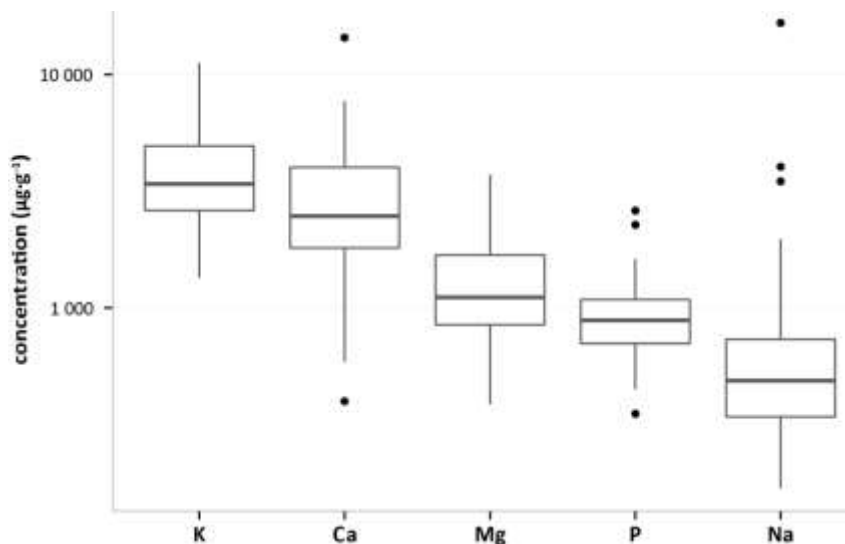


Figure 58. Gamme de concentrations en échelle logarithmique des éléments majeurs des échantillons historiques de lichens et des mousses ( $n = 26$ )

La comparaison des teneurs pour les lichens et les mousses actuels entre les cinq régions d'étude (Figure 59), montre une homogénéité globale. La différence la plus marquée s'observe sur Ca qui est maximal dans le Nord-Est ( $2\times$  la teneur moyenne dans les Vosges). En revanche, c'est dans cette région du Nord-Est de la France que l'on retrouve les concentrations minimales de Na. Il est à noter une grande variabilité dans les concentrations en éléments majeurs selon l'espèce de lichens ou de mousses considérée. Par exemple, les lichens fruticuleux enregistrent les teneurs maximales en Ca ( $8\,500\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pour *E. prunastri* et  $8\,800\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pour *P. furfuracea*), suivi de *P. sulcata* ( $8\,300\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) et des mousses ( $6\,200\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). *X. parietina* présente des teneurs plus faibles ( $2\,200\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Cependant, ce facteur espèce ne peut expliquer à lui seul les différences observées dans le Nord-Est de la France.

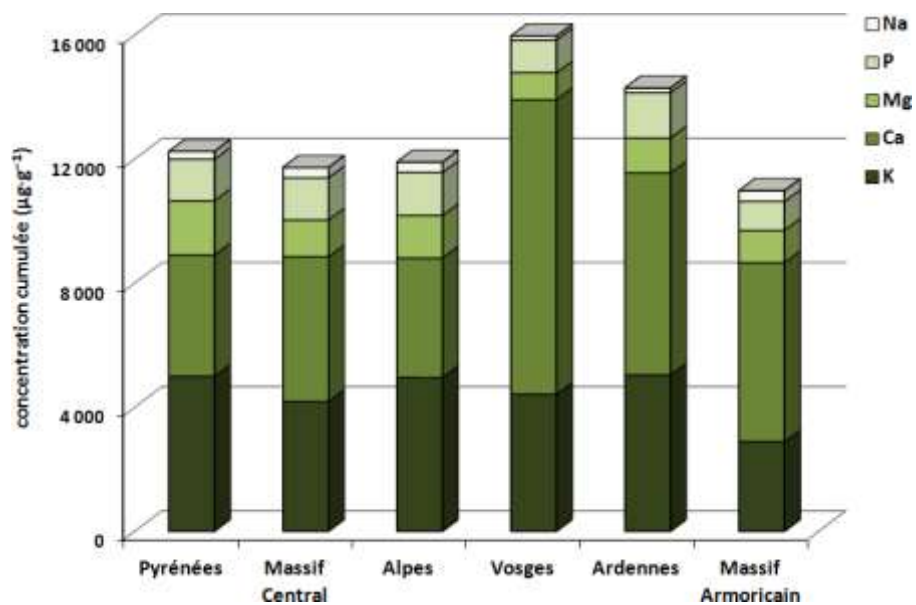


Figure 59. Concentrations cumulées en éléments majeurs des lichens et des mousses des différentes régions

## II. Expérimentations de bioaccumulation par les lichens

Il est connu que les conditions environnementales du milieu peuvent agir sur la bioaccumulation des éléments traces. En effet, chez les plantes, la compétition cationique, l'effet de la rhizosphère ou les mycorhizes peuvent influencer le prélèvement de certains métaux (Ehlken et Kirchner, 2002). Nombreux facteurs entrent également en jeu dans le contrôle de l'absorption des métaux par les lichens (Nieboer *et al.*, 1978), comme les substances lichéniques mises en évidence par certains auteurs (Hauck et Huneck, 2006). Les capacités d'absorption et d'adsorption des lichens ont souvent fait l'objet de recherches en immergeant les thalles (vivants ou morts) dans une solution concentrée en métal (Ekmekyapar *et al.*, 2006 ; Tay *et al.*, 2009 ; Tuzen *et al.*, 2009 ; Uluozlu *et al.*, 2010). Il est ainsi montré que des paramètres comme le pH de la solution ou la température peuvent influencer la quantité de métal adsorbée, et qu'il existe un palier de saturation. En revanche, aucune étude sur les lichens tente d'observer ces mécanismes en conditions contrôlées et proches de la réalité (pluie artificielle). Ainsi, nous avons souhaité tester sur le lichen *X. parietina* deux paramètres du milieu sur la bioaccumulation, importants pour interpréter correctement les données obtenues : la compétition métallique (expérimentation d'exposition) et le relargage des éléments traces (expérimentation de désorption) en conditions proches de la réalité, appuyé par des observations de microscopie électronique.

### II. 1. Expérimentation d'exposition

La capacité d'accumulation métallique des lichens a été mise en évidence à travers des expérimentations d'immersion dans des solutions riches en métal (Puckett *et al.*, 1973 ; Carreras et Pignata, 2007). En revanche, ce type d'expérience n'existe pas dans des conditions contrôlées réalistes avec des précipitations. La première expérimentation mise en place concerne donc l'exposition de solutions métalliques (Pb et Cd) sur des échantillons de lichens (*X. parietina*) dans le but de tester d'une part la saturation des sites d'accueil nécessaires pour la bioaccumulation, et d'autre part la compétition entre ces deux éléments traces sur ces sites d'accueil.

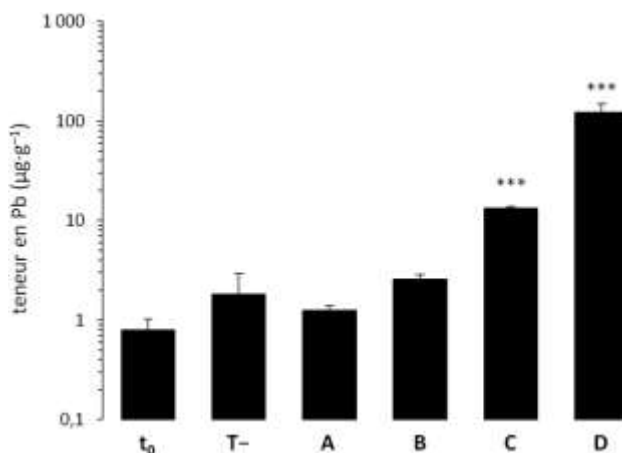
#### II. 1. 1. Saturation d'accumulation

Les résultats de saturation en Pb accumulé par les lichens des échantillons avant traitement ( $t_0$ ), des témoins négatifs (T-) et des échantillons après les différents traitements (A, B, C et F) sont donnés dans le **Tableau 26**. Les trois premières moyennes ( $t_0$ , T- et A) sont très similaires, avec un minimum pour les  $t_0$ . Les témoins négatifs présentent un écart type élevé du fait de la présence d'une valeur plus forte que les deux autres (ICP-MS et ICP-OES). Une augmentation des teneurs moyennes en Pb est perceptible à partir du traitement B ( $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) : plus la solution du traitement est concentrée en Pb, plus la teneur dans le lichen est élevée.

**Tableau 34.** Teneurs en Pb ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) avec les différents traitements : avant exposition ( $t_0$ ), eau distillée (T-),  $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (A),  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (B),  $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (C),  $1\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (D)

traitement	1	2	3	$\mu$	$\sigma$
$t_0$	1,00	0,56	0,84	<b>0,80</b>	<b>0,22</b>
T-	3,12	1,07	1,23	<b>1,81</b>	<b>1,14</b>
A	1,41	1,14	1,18	<b>1,24</b>	<b>0,15</b>
B	2,25	2,69	2,79	<b>2,57</b>	<b>0,29</b>
C	12,85	13,38	13,84	<b>13,36</b>	<b>0,50</b>
D	112,22	103,54	151,93	<b>122,56</b>	<b>25,80</b>

La réponse biologique n'est cependant pas linéaire (**Figure 60**). En effet, à chaque traitement (augmentation d'un facteur  $\times 10$  des concentrations en Pb dans la solution), les teneurs lichéniques sont respectivement  $\times 2,1$  de A à B,  $\times 5,2$  de B à C, et  $\times 9,2$  de C à D. Le traitement A ne présentant pas de différence significative avec le témoin négatif, on peut supposer être dans le « bruit de fond » de la matrice organique. Ceci explique le faible coefficient de concentration entre les traitements A et B. Concernant le traitement B, les teneurs lichéniques en Pb, bien que légèrement plus élevées que le témoin, ne sont pas significativement différentes. Cette comparaison inclut cependant la valeur élevée du témoin. De plus, le facteur de concentration par les lichens entre les traitements B et C ( $\times 5,2$ ) n'est pas équivalent à celui de la solution ( $\times 10$ ). Seul le traitement D se rapproche de ce facteur comparé au traitement C ( $\times 9,2$ ). On ne note donc pas de saturation aux concentrations étudiées et dans le temps imparti.



**Figure 60.** Concentrations en Pb dans les échantillons exposés ou non aux solutions plombées : avant exposition ( $t_0$ ), eau distillée (T-),  $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (A),  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (B),  $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (C),  $1\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (D) (\*\*\*)  $p < 0,001$ , test de Student)

## II. 1. 2. Compétition métallique

La compétition métallique présentée par la seconde expérimentation, peut se manifester de deux façons :

- saturation des sites d'accueil par un élément chimique,
- substitution d'un élément par un second cation.

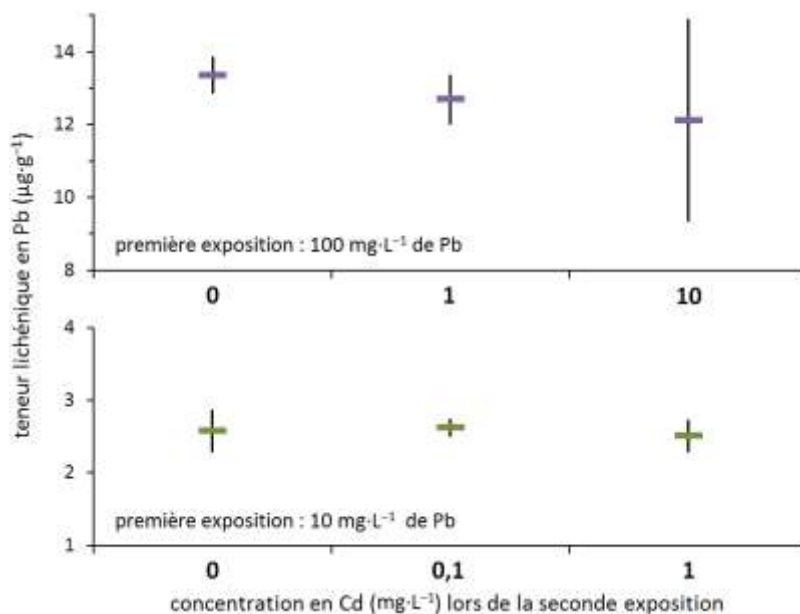
Les résultats des teneurs en Cd et en Pb après les différents traitements (E, F, G et H), ainsi que les témoins négatifs (T-) et les échantillons originaux avant traitement ( $t_0$ ) sont donnés dans le **Tableau 35**.

**Tableau 35.** Teneurs en Cd et Pb ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) avec les différents traitements : avant exposition ( $t_0$ ), eau distillée (T-), 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Pb/0,1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Cd (E), 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Pb/1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Cd (F), 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Pb/1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Cd (G), 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Pb/10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Cd (H)

traitement		1	2	3	$\mu$	$\sigma$
$t_0$	Cd	0,14	0,29	0,34	<b>0,26</b>	<b>0,10</b>
	Pb	1,00	0,56	0,84	<b>0,80</b>	<b>0,22</b>
T-	Cd	0,18	0,19	0,18	<b>0,18</b>	<b>0,01</b>
	Pb	1,07	0,88	0,95	<b>0,96</b>	<b>0,10</b>
E	Cd	0,33	0,43	0,18	<b>0,31</b>	<b>0,13</b>
	Pb	2,57	2,76	2,52	<b>2,62</b>	<b>0,12</b>
F	Cd	0,35	0,57	0,61	<b>0,51</b>	<b>0,14</b>
	Pb	2,26	2,72	2,54	<b>2,51</b>	<b>0,23</b>
G	Cd	0,49	0,55	0,47	<b>0,50</b>	<b>0,04</b>
	Pb	12,98	13,18	11,91	<b>12,69</b>	<b>0,68</b>
H	Cd	1,59	2,86	1,99	<b>2,15</b>	<b>0,65</b>
	Pb	8,98	14,31	13,06	<b>12,12</b>	<b>2,79</b>

Nous comparons dans un premier temps les différentes réponses d'accumulation en Cd avec des traitements croissants dans les concentrations en Pb. Aucune différence significative des teneurs en Cd entre les traitements F et G (0,51 et 0,50  $\mu\text{g}\cdot\text{Cd}\cdot\text{g}^{-1}$ ) n'est observable (exposition à une solution de 1  $\text{mg}\cdot\text{Cd}\cdot\text{L}^{-1}$  avec traitement préalable avec une solution de 10  $\text{mg}\cdot\text{Pb}\cdot\text{L}^{-1}$  et 100  $\text{mg}\cdot\text{Pb}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivement). La seconde illustration concerne le traitement H (100  $\text{mg}\cdot\text{Pb}\cdot\text{L}^{-1}$ ) comparé au test d'homogénéité d'accumulation (sans Pb initial), tous deux exposés à une solution de 10  $\text{mg}\cdot\text{Cd}\cdot\text{L}^{-1}$  (teneurs lichéniques respectives de 2,15 et 2,09  $\mu\text{g}\cdot\text{Cd}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Quelle que soit la quantité de Pb initialement nébulisée, la réponse d'accumulation de Cd reste inchangée.

Concernant la seconde hypothèse, une comparaison des teneurs accumulées en Pb peut être réalisée avec les échantillons exposés à des concentrations croissantes en Cd. Deux illustrations sont présentées (**Figure 61**) : avec des traitements préalables de 10  $\text{mg}\cdot\text{Pb}\cdot\text{L}^{-1}$  et 100  $\text{mg}\cdot\text{Pb}\cdot\text{L}^{-1}$ . Aucune différence n'est observable lors d'une seconde exposition aux solutions de concentrations croissantes en Cd : 0 (B), 0,1 (E) et 1  $\text{mg}\cdot\text{Cd}\cdot\text{L}^{-1}$  (F) dans le premier cas et 0 (C), 1 (G) et 10  $\text{mg}\cdot\text{Cd}\cdot\text{L}^{-1}$  (H) dans le second cas. Malgré les faibles concentrations en Cd, une différence significative ( $p < 0,05$ , test de Student) est tout de même enregistrée (2,15 – 0,50 = 1,65  $\mu\text{g}\cdot\text{Cd}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Cette différence n'étant pas observée pour Pb (12,69 et 12,12  $\mu\text{g}\cdot\text{Pb}\cdot\text{g}^{-1}$ ), aucun échange métallique n'est montré ici aux concentrations étudiées. Il n'est cependant pas exclu qu'un tel mécanisme intervienne à l'échelle atomique/moléculaire (comme déjà évoqué par Nieboer *et al.* 1978), qui n'est pas observé à l'échelle de la bioaccumulation dans des conditions proches de la réalité.



**Figure 61.** Évolution des teneurs lichéniques en Pb en fonction de solution à concentrations croissantes en Cd pour deux expositions préalables en Pb :  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (en vert) et  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (en violet)

### II. 1. 3. Estimation de la capacité de sorption

L'ensemble des données acquises lors de ces deux expérimentations nous permet de mettre au point un modèle relatif à la capacité de sorption des métaux par les lichens. Comme remarqué précédemment, les traitements d'exposition fortement concentrés entraînent une réponse du même ordre de grandeur d'un traitement à l'autre. On peut supposer que la quasi-totalité des éléments exposés sont ad/absorbés. En revanche, une inconnue demeure : quel coefficient relie les concentrations d'un polluant dans l'atmosphère ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) aux teneurs lichéniques ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

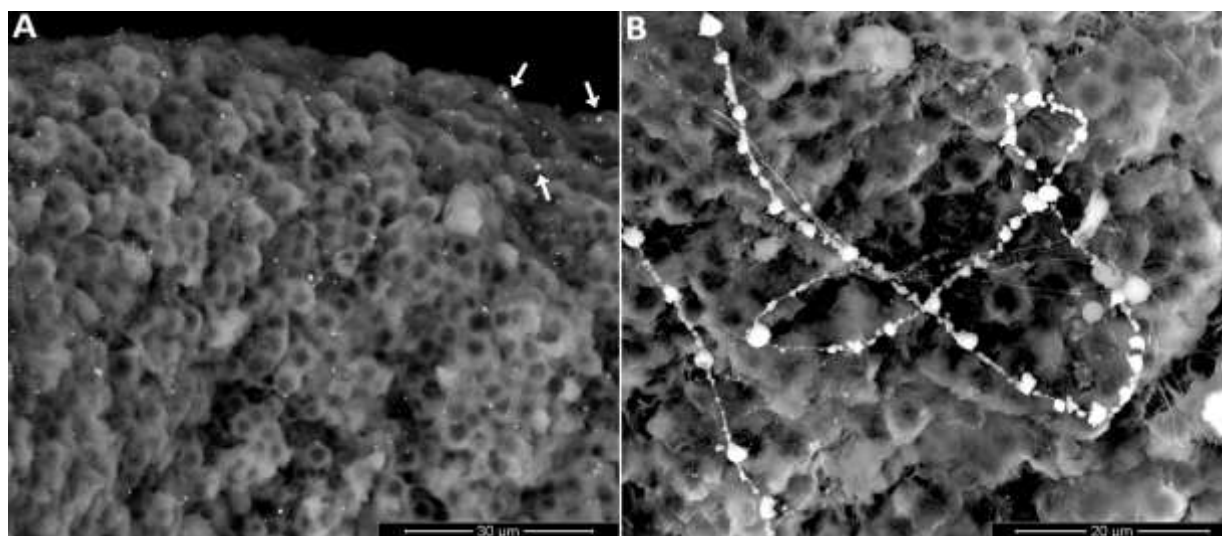
Les quantités totales déposées sont de 50 à 50 000  $\mu\text{g}$  pour Pb et de 5 à 500  $\mu\text{g}$  pour Cd. Nous ne considérons ici que les quantités maximales pour avoir une réponse du lichen qui sort du « bruit de fond » ( $1\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Pb et  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd) pour estimer les concentrations accumulées en supposant dans un premier temps la surface de dépôt à  $\frac{1}{20} \text{ m}^2$  (surface de la paillasse exposée) : 50 mg de Pb déposés sur  $500 \text{ cm}^2$ , soit  $100 \mu\text{g Pb}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En estimant la densité surfacique de lichen à  $22,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  (déterminé après avoir mesuré 0,979 g pour une surface de  $43,5 \text{ cm}^2$ ), nous déterminons une teneur d'accumulation potentielle à  $4\,000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , nettement supérieure à la teneur réellement mesurée ( $121 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  en retirant le blanc). Cela implique donc une erreur sur l'estimation de la surface de dépôt. En effet, le test d'homogénéité d'accumulation nous montre que ce dépôt est réalisé tant horizontalement que verticalement sur les surfaces exposées. Ainsi, nous devons ré-estimer cette surface d'exposition en tenant compte de la surface de paillasse ( $500 \text{ cm}^2$ ) et de la surface des parois de l'enceinte ( $7\,900 \text{ cm}^2$ ), soit  $8\,400 \text{ cm}^2$ . Le nouveau calcul donne une teneur potentielle de  $270 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , soit 2,2 fois la teneur réelle. Cette différence peut être expliquée par : (1) une estimation trop imprécise de la surface de dépôt liée au design expérimental ou à la rugosité des échantillons, (2) l'assimilation non totale de Pb déposé, et (3) la présence de polluant encore présent dans l'air à l'issue de l'expérience. Le même calcul est réalisé pour l'exposition maximale de Cd, et donne  $60 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-1}$ , soit une teneur potentielle de  $2,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 1,3 fois supérieure à la valeur réelle ( $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

## II. 2. Observations microscopiques

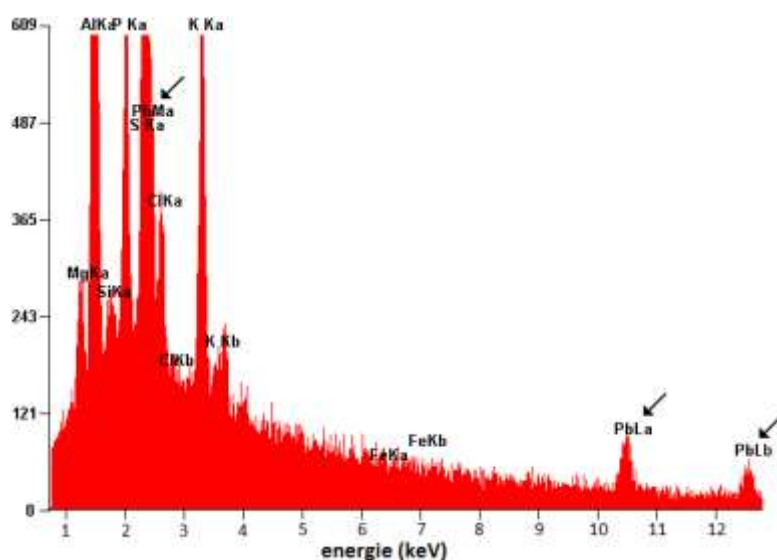
Suite à la première expérimentation d'absorption métallique (Pb et Cd) pour lesquelles nous avons montré que les lichens répondaient positivement aux éléments exposés, nous avons réalisé une série d'observations microscopiques pour localiser les particules métalliques adsorbées. Pour cela, les échantillons de *X. parietina* exposés à la solution de  $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Pb (traitement D) ont été observés au MEB et au MET couplés à l'analyse X pour localiser Pb. En raison des limites de détection des appareils, les échantillons exposés à Cd n'ont pu être observés par leurs concentrations trop faibles.

### II. 2. 1. Observations au MEB

Les observations au MEB permettent d'observer les thalles lichéniques en surface et en coupe transversale. L'analyse X réalisée en parallèle sur divers échantillons a mis en évidence la présence de nombreuses particules chimiquement homogènes ( $\text{SiO}_2$ , oxydes de Fe, oxydes Al...) à la surface du thalle. Ces particules sont probablement issues de poussières lithogéniques déposées *in situ* avant la récolte des échantillons pour l'expérimentation (car également visible sur l'échantillon initial  $t_0$ ). En revanche, seuls les échantillons exposés à la solution de  $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Pb présentent des particules plombées sur certaines faces supérieures des thalles (**Figure 62** et **Figure 63**). Ces particules d'environ  $2\ \mu\text{m}$  de diamètre sont très localisées dans les régions périphériques des thalles, probablement les plus exposées à la solution, et régulièrement piégées sur des filaments (**Figure 62 B**). Aucune particule de Pb n'est mise en évidence sur les coupes transversales (épaisseur du thalle).



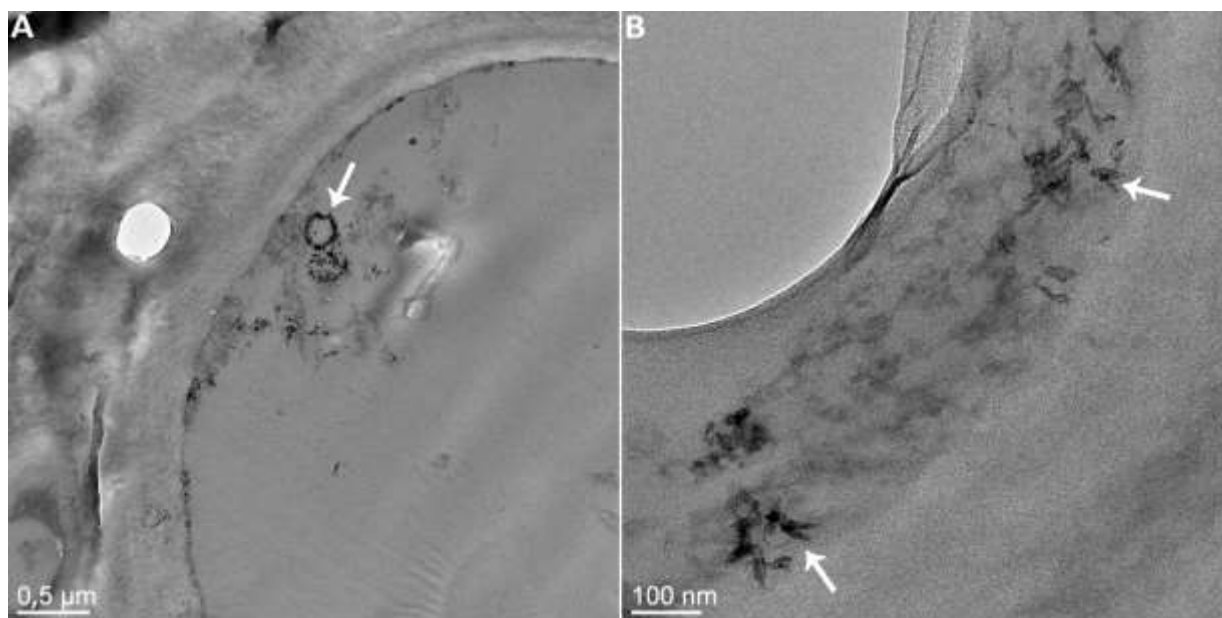
**Figure 62.** Observations au MEB (30 000 kV, 161 Pa) de la surface d'un thalle lichénique de *X. parietina* exposé à une solution de Pb à  $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  grossis 3 050 (A) et 4 700× (B) : les particules blanches (flèches) sont composées de Pb



**Figure 63.** Spectre d'analyse X du MEB d'une particule de Pb : présence des trois raies caractéristiques de cet élément (Ma à 2,3 keV, La à 10,5 keV et Lβ à 12,6 keV)

## II. 2. 2. Observations au MET

Les observations au MET sont effectuées sur des coupes transversales de thalles lichéniques exposés à la même solution que précédemment ( $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Pb). Sur la totalité de la coupe (depuis le cortex inférieur et jusqu'au cortex supérieur), seules quelques cellules algales (une seule par coupe) présentent des particules de Pb (**Figure 64**), ce qui est confirmé par l'analyse X. Ces particules ne sont cependant pas présentes dans toutes les cellules d'algues.



**Figure 64.** Observations au MET (200 kV) d'une cellule algale d'une coupe transversale de *X. parietina* exposé à une solution de  $1\ 000\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  grossis 10 000 (A) et 20 000× (B) : les particules noires (flèches) sont composées de Pb



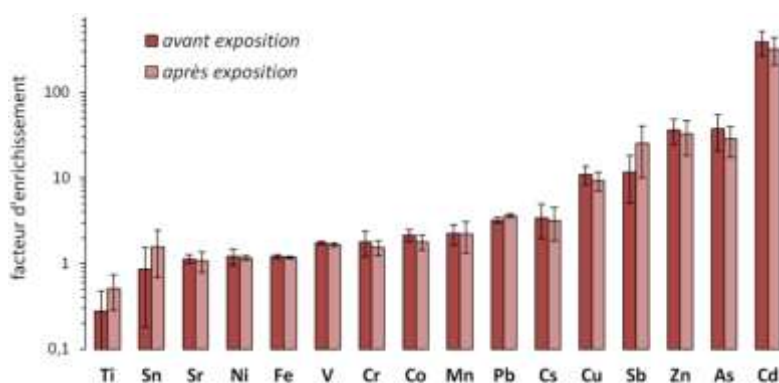
### II. 3. Expérimentation de désorption

Après s'être interrogé sur les capacités d'adsorption des cations métalliques sur les sites d'accueil disponibles chez les lichens, il convient de se poser la question des capacités de désorption sous certaines conditions environnementales (précipitations acides, alcalinité...). En effet, si l'on matérialise l'enregistrement de la pollution à travers les lichens, la perte potentielle d'éléments chimiques selon leurs caractéristiques physico-chimiques doit être considérée. Nous proposons donc d'étudier l'influence de l'application de solutions aqueuses (de pH et forces ioniques différents) sur les teneurs en métaux chez *X. parietina*.

Le pH agit sur la solubilité de la plupart des métaux (Adriano, 2001). Il peut fortement varier dans les précipitations d'une région à une autre (Charlson et Rodhe, 1982), et par conséquent, influencer l'accumulation des métaux par les lichens (Puckett *et al.*, 1973 ; Puckett et Burton, 1981 ; Richardson *et al.*, 1984). L'acidité constitue l'un des paramètres fondamentaux de la chimie des eaux de pluie. Par ailleurs, nous souhaitons tester l'interaction entre les éléments chimiques à travers la force ionique de la solution, comme c'est le cas en milieu littoral (Rosenfeld *et al.*, 2002). Nous avons donc choisi de tester l'influence de deux paramètres chimiques sur la bioaccumulation des métaux par les lichens, à savoir l'acidité et la charge de la solution à travers le pH et la force ionique. Quatre solutions ont été préparées : pH 5,5, [NaCl] = 0 g·L<sup>-1</sup> (solution A), pH 5,5, [NaCl] = 3,5 g·L<sup>-1</sup> (solution B), pH 4, [NaCl] = 0 g·L<sup>-1</sup> (solution C) et pH 4, [NaCl] = 3,5 g·L<sup>-1</sup> (solution D).

#### II. 3. 1. Influence du lavage des lichens

L'exposition d'une solution de quelconque nature sur un échantillon lichénique pose la question quant au lessivage potentiel des éléments adsorbés en surface du thalle. Ainsi, le lavage à l'eau pure permet de tester en amont cette influence. Les résultats des teneurs en éléments traces nous permettent de comparer les échantillons avant ( $t_0$ ) et après ( $t_{22}$ ) traitement à l'eau (**Tableau 36**). Toutes les teneurs (à l'exception pour As) montrent une augmentation après traitement. La forte variabilité (coefficient de variation moyen de 31 %, étant faible uniquement pour Fe, V, Pb et Ni) rencontrée chez l'ensemble des éléments ne permet pas d'apprécier correctement l'évolution ; nous choisissons de calculer les facteurs d'enrichissement (normalisation UCC/Al) pour pallier cette variabilité (**Figure 65**). Aucune différence significative ( $p > 0,05$ , test de Student) n'est remarquée entre  $t_0$  et  $t_{22}$ . Bien que non significatif, on note toutefois trois éléments qui présentent une légère augmentation dans leur enrichissement : Ti, Sn et Sb, ne pouvant être expliqué par des apports depuis la solution. Le lavage des échantillons ne semble donc pas influencer les concentrations des éléments traces bioaccumulés à notre échelle d'étude ; cette influence est probablement trop faible devant la variabilité inter-échantillon.



**Figure 65.** Facteurs d'enrichissement moyens (normalisation UCC/Al) des éléments traces enregistrés dans les lichens avant et après traitement à l'eau pure

**Tableau 36.** Teneurs en éléments traces pour chaque traitement d'exposition (moyennes et écarts types)

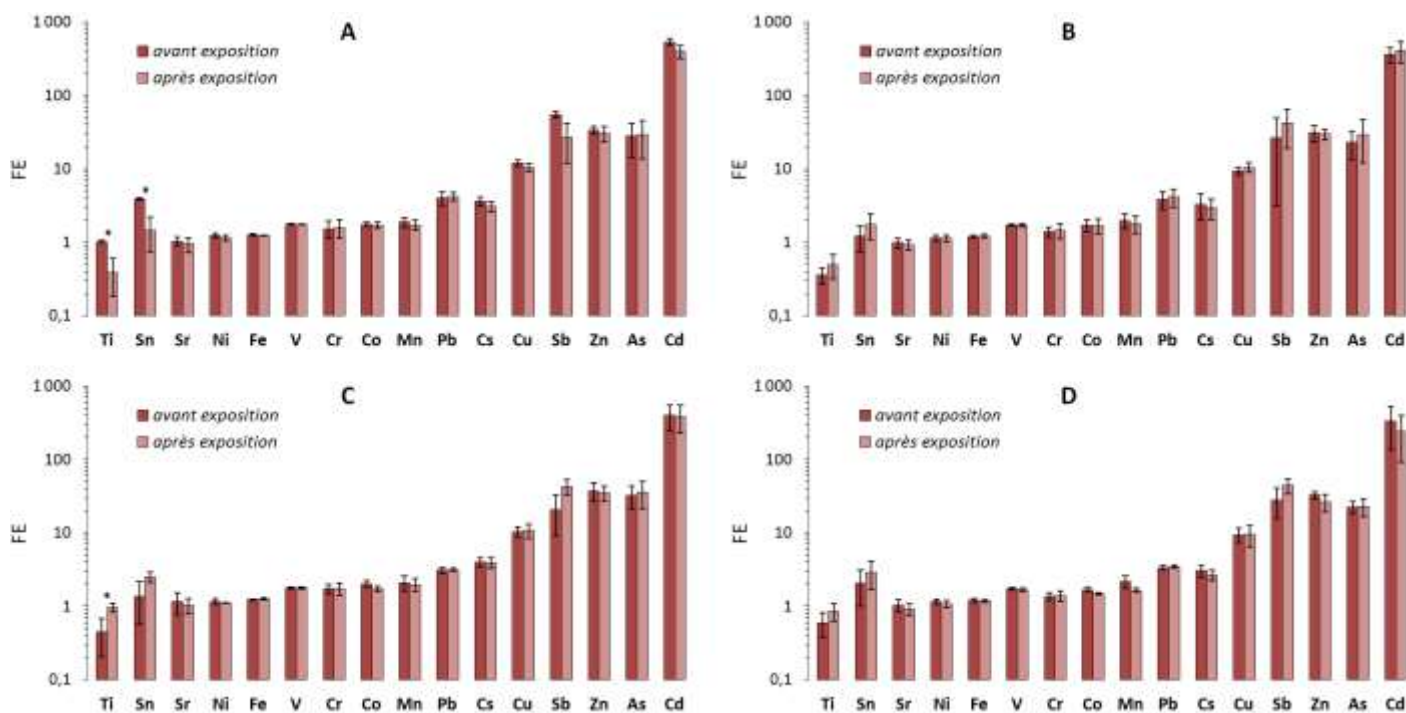
	lavage		A		B		C		D	
	t <sub>0</sub> (µg·g <sup>-1</sup> )	t <sub>22</sub> (µg·g <sup>-1</sup> )	t <sub>0</sub> (µg·g <sup>-1</sup> )	t <sub>22</sub> (µg·g <sup>-1</sup> )	t <sub>0</sub> (µg·g <sup>-1</sup> )	t <sub>22</sub> (µg·g <sup>-1</sup> )	t <sub>0</sub> (µg·g <sup>-1</sup> )	t <sub>22</sub> (µg·g <sup>-1</sup> )	t <sub>0</sub> (µg·g <sup>-1</sup> )	t <sub>22</sub> (µg·g <sup>-1</sup> )
<b>Al</b>	1 329,59 ±252,64	1 740,05 ±472,26	1 599,19 ±239,07	1 715,05 ±524,77	1 912,53 ±998,34	1 498,42 ±543,09	1 550,32 ±326,35	1 398,41 ±429,62	1 618,91 ±261,45	1 705,16 ±473,76
<b>As</b>	0,89 ±0,30	0,87 ±0,17	0,81 ±0,32	0,88 ±0,38	0,74 ±0,22	0,78 ±0,42	0,90 ±0,26	0,88 ±0,25	0,66 ±0,04	0,70 ±0,18
<b>Cd</b>	0,61 ±0,08	0,64 ±0,11	1,04 ±0,23	0,81 ±0,15	0,91 ±0,69	0,79 ±0,54	0,72 ±0,24	0,61 ±0,15	0,61 ±0,26	0,45 ±0,15
<b>Co</b>	0,35 ±0,03	0,38 ±0,03	0,35 ±0,07	0,36 ±0,09	0,42 ±0,26	0,32 ±0,14	0,39 ±0,05	0,30 ±0,10	0,34 ±0,08	0,31 ±0,08
<b>Cr</b>	2,44 ±0,48	2,73 ±0,12	2,53 ±0,50	2,80 ±0,74	2,76 ±1,28	2,29 ±0,83	2,83 ±0,74	2,55 ±0,87	2,30 ±0,21	2,48 ±0,58
<b>Cs</b>	0,25 ±0,07	0,29 ±0,07	0,33 ±0,02	0,29 ±0,05	0,37 ±0,25	0,26 ±0,15	0,35 ±0,06	0,31 ±0,09	0,28 ±0,06	0,26 ±0,10
<b>Cu</b>	4,44 ±0,72	4,85 ±0,34	5,94 ±1,06	5,42 ±0,91	5,56 ±2,85	4,97 ±2,16	4,90 ±0,38	4,49 ±0,50	4,65 ±0,17	4,79 ±0,17
<b>Fe</b>	697,44 ±99,24	885,80 ±208,01	876,89 ±139,91	920,77 ±277,32	1 004,47 ±570,68	796,97 ±324,58	824,99 ±183,35	763,33 ±256,04	841,65 ±92,92	876,14 ±218,39
<b>Mn</b>	21,47 ±2,22	26,84 ±5,55	22,17 ±2,19	21,39 ±3,33	27,75 ±13,51	19,72 ±6,98	23,74 ±4,88	20,24 ±5,90	26,66 ±8,41	21,08 ±6,25
<b>Ni</b>	0,86 ±0,06	1,10 ±0,23	1,09 ±0,23	1,06 ±0,27	1,22 ±0,72	0,94 ±0,37	0,98 ±0,17	0,85 ±0,26	1,02 ±0,19	0,98 ±0,18
<b>Pb</b>	1,06 ±0,17	1,56 ±0,34	1,63 ±0,60	1,83 ±0,81	1,99 ±1,57	1,63 ±0,97	1,20 ±0,28	1,11 ±0,40	1,36 ±0,26	1,48 ±0,44
<b>Sb</b>	0,04 ±0,03	0,11 ±0,06	0,22 ±0,05	0,12 ±0,07	0,16 ±0,21	0,18 ±0,15	0,09 ±0,06	0,15 ±0,08	0,11 ±0,04	0,18 ±0,03
<b>Sn</b>	0,09 ±0,08	0,18 ±0,09	0,43 ±0,08	0,19 ±0,14	0,17 ±0,13	0,19 ±0,13	0,16 ±0,10	0,24 ±0,09	0,22 ±0,09	0,31 ±0,04
<b>Sr</b>	6,47 ±0,43	7,88 ±0,95	7,11 ±0,11	6,69 ±0,28	7,74 ±2,71	5,82 ±1,29	7,45 ±1,14	5,98 ±0,83	7,38 ±2,24	6,73 ±1,74
<b>Ti</b>	14,96 ±13,46	32,97 ±14,12	60,81 ±11,79	27,58 ±22,78	26,54 ±17,21	28,80 ±18,98	27,58 ±17,45	50,75 ±19,40	34,66 ±9,16	51,45 ±2,34
<b>V</b>	1,72 ±0,25	2,16 ±0,48	2,10 ±0,34	2,22 ±0,69	2,46 ±1,35	1,93 ±0,75	2,06 ±0,48	1,84 ±0,58	2,08 ±0,27	2,13 ±0,56
<b>Zn</b>	41,33 ±7,04	46,19 ±11,43	47,31 ±4,65	44,31 ±8,07	49,86 ±20,41	38,36 ±11,53	48,90 ±2,62	40,95 ±2,93	46,10 ±2,92	37,61 ±1,02

### II. 3. 2. Influence des solutions appliquées sur les lichens

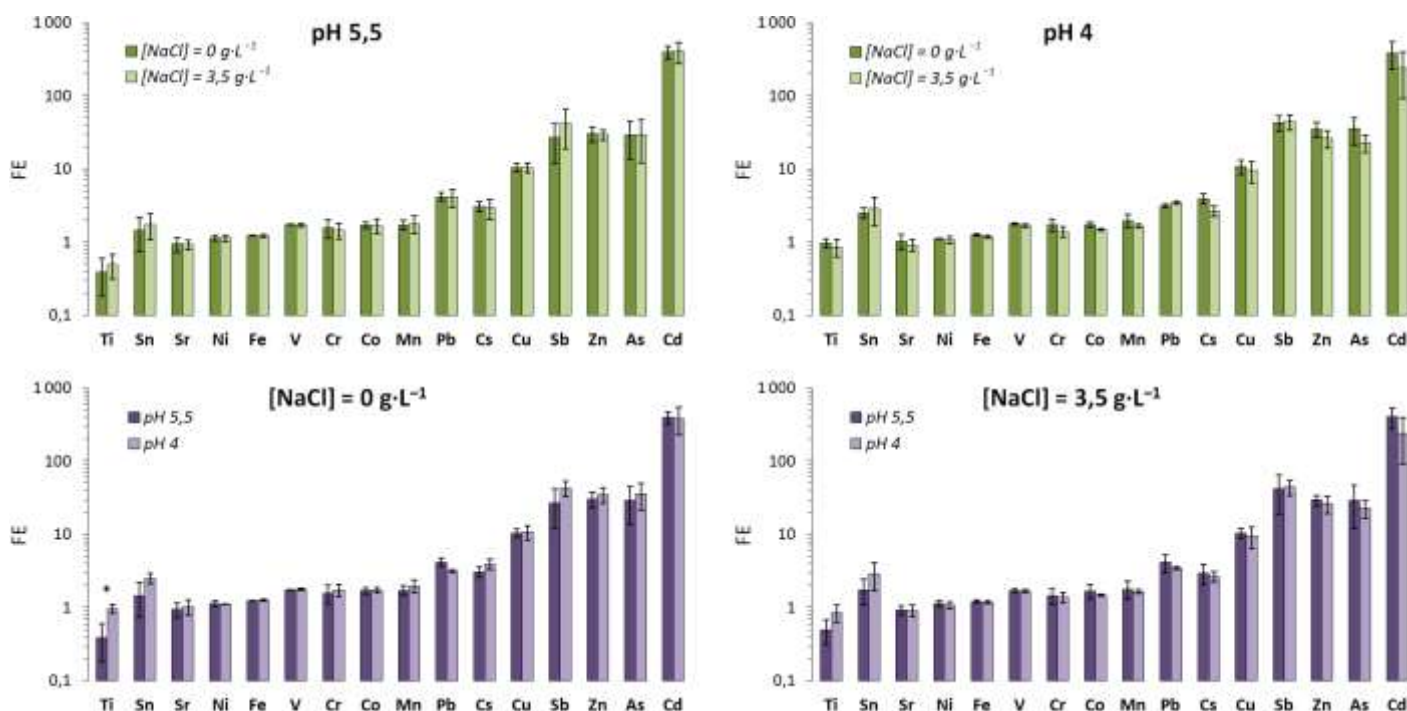
Pour tester l'influence des solutions sur le lessivage, nous comparons les teneurs de bioaccumulation avant (t<sub>0</sub>) et après (t<sub>22</sub>) application des différentes solutions (**Tableau 36**). Les concentrations étant très peu interprétables par leur variabilité (coefficients de variation moyens de 18 % pour A, 26 % pour B, 21 % pour C et 21 % pour D), nous utilisons, comme précédemment, les facteurs d'enrichissement pour comparer t<sub>0</sub> et t<sub>22</sub> (**Figure 66**). Seuls Ti et Sn pour le traitement avec la solution A (pH 5,5, sans NaCl) et Ti pour le traitement avec la solution C (pH 4, sans NaCl) montrent des différences significatives (p < 0,05, test de Student) : les enrichissements de Ti et Sn diminuent après le traitement A et celui de Ti augmente après le traitement C. Ceci peut être en partie expliqué par des enrichissements plus élevés pour t<sub>0</sub> dans le traitement A issu de la variabilité naturelle (lorsque l'on compare avec les enrichissements t<sub>0</sub> des autres traitements), confirmé par l'absence de corrélation entre les

résultats issus du traitement A et ceux du lavage. Il est à noter que ces différences significatives s'observent uniquement sur les éléments aux faibles facteurs d'enrichissement. Les autres éléments ne sont pas influencés par les différents traitements réalisés. Il apparaît donc une influence minimale (voire absente) des traitements sur les concentrations en éléments traces accumulés par les lichens.

Nous croisons maintenant les traitements en comparant l'effet de la charge de la solution à pH constant et l'effet du pH à charge constante (**Figure 67**). Seul Ti présente une différence significative ( $p < 0,05$ , test de Student) lors d'absence de charge : l'enrichissement est plus élevé à pH 4. Ceci corrobore les résultats rencontrés précédemment. En revanche, pour tous les autres éléments, aucune différence significative n'est observable.

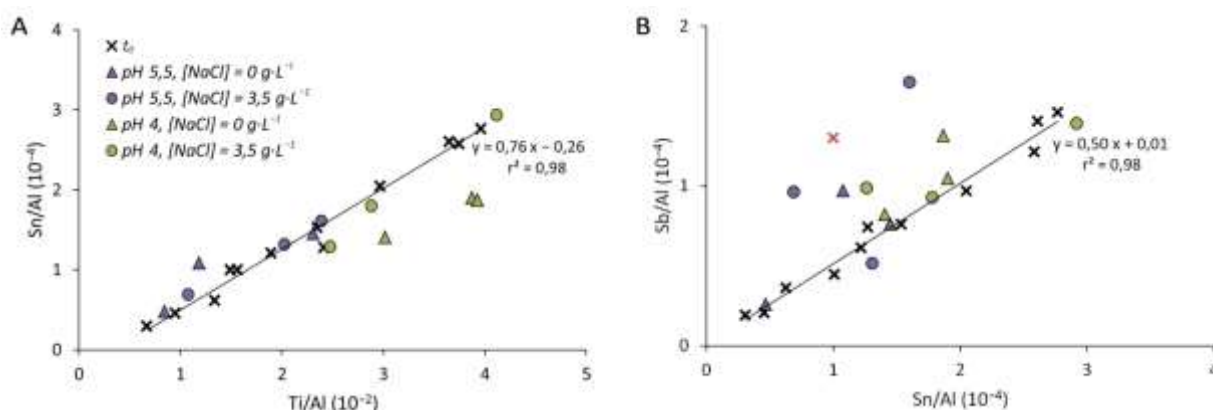


**Figure 66.** Facteurs d'enrichissement moyens (FE, normalisation UCC/Al) des éléments traces enregistrés dans les lichens avant et après application des quatre solutions A (pH 5,5, [NaCl] = 0 g·L<sup>-1</sup>), B (pH 5,5, [NaCl] = 3,5 g·L<sup>-1</sup>), C (pH 4, [NaCl] = 0 g·L<sup>-1</sup>) et D (pH 4, [NaCl] = 3,5 g·L<sup>-1</sup>) (\* : significativement différent,  $p < 0,05$ , test de Student)



**Figure 67.** Facteurs d'enrichissement moyens (FE, normalisation UCC/Al) des éléments traces enregistrés dans les lichens après application des quatre solutions en comparant deux à deux les paramètres appliqués : la charge selon les gammes de pH (en haut) et le pH selon la charge de la solution (en bas) (\* : significativement différent,  $p < 0,05$ , test de Student)

Pour comprendre l'effet potentiel des solutions sur les seuls éléments influencés (Ti et Sn, voire Sb), des relations entre ces éléments normalisés par rapport à Al supposé invariant à travers le temps et l'espace sont données (**Figure 68**). Le diagramme Sn/Al vs Ti/Al (**A**) décrit une relation linéaire pour les échantillons  $t_0$  ( $y = 0,76x - 0,26$ ,  $r^2 = 0,98$ ,  $n = 12$ ), les échantillons des traitements A et B en violet (i. e. pH 5,5,  $n = 6$ ), et les échantillons du traitement D (pH 4,  $[NaCl] = 3,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $n = 3$ ). En revanche, les échantillons exposés à la solution C (pH 4,  $[NaCl] = 0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) montrent un décalage vers des rapports Ti/Al plus élevés et/ou des rapports Sn/Al plus faibles. Le second exemple de relation (Sb/Al en fonction de Sn/Al, **B**) spécifie une nouvelle relation linéaire pour l'ensemble des échantillons  $t_0$  ( $y = 0,76x - 0,26$ ,  $r^2 = 0,98$ ,  $n = 11$ , une valeur est volontairement exclue de cette relation). Les échantillons  $t_{22}$  situés en dehors de cette relation linéaire sont issus des quatre différents traitements (diminution du rapport Sn/Al et/ou augmentation du rapport Sb/Al).



**Figure 68.** Relation des teneurs lichéniques normalisées à Al pour chaque condition expérimentale : Sn/Al en fonction de Ti/Al (**A**) et Sb/Al en fonction de Sn/Al (**B**) ; la régression linéaire concerne uniquement les échantillons  $t_0$  excluant une donnée supposée aberrante (mentionnée par une croix rouge) en **B**

### II. 3. 3. Analyses des solutions

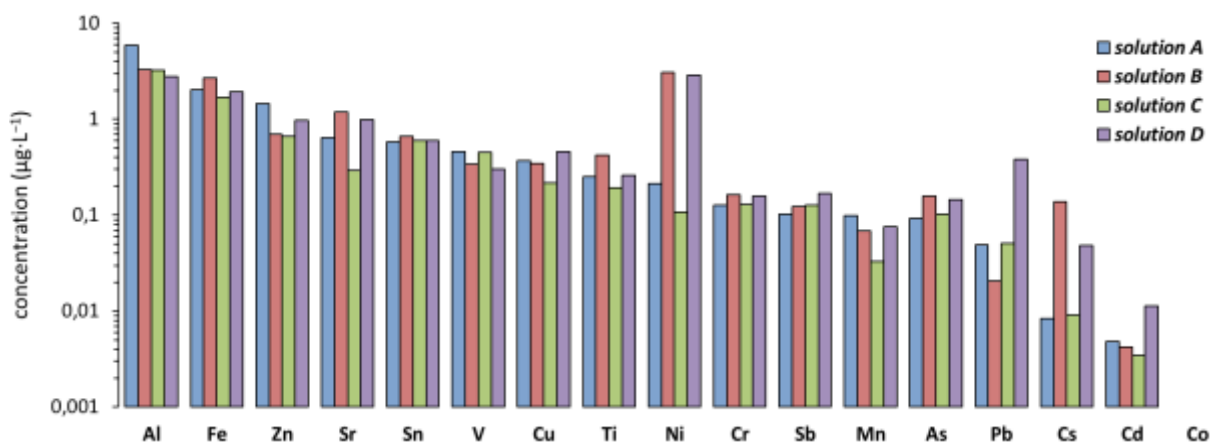
L'analyse des différentes solutions (solutions de préparation  $S_0$ , solutions après exposition sur lichens  $S_{\text{lichen}}$  et solutions après exposition sur écorces  $S_{\text{écorce}}$ ) montrent, à quelques exceptions près, l'ordre de concentration en élément trace suivant :  $S_0 < S_{\text{lichen}} < S_{\text{écorce}}$  (**Tableau 37**). L'ordre d'abondance des éléments entre eux dans les solutions  $S_0$  est le suivant :  $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Sr} > \text{Sn} > \text{V} > \text{Cu} > \text{Ti} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Sb} > \text{Mn} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Cs} > \text{Cd} > \text{Co}$ . Pour les autres solutions ( $S_{\text{lichen}}$  et  $S_{\text{écorce}}$ ), cet ordre est modifié : Cu, Ni, Mn et Cd plus concentrés par rapport aux autres éléments. Seul Co est en dessous des limites de détection pour les quatre solutions  $S_0$ . Pour mieux interpréter les résultats, nous allons étudier plus précisément chaque type de solution.

**Tableau 37.** Teneurs en éléments traces des solutions initiales ( $S_0$ ), des solutions récupérées après exposition sur les lichens ( $S_{\text{lichen}}$ ) et des solutions récupérées après exposition sur les écorces ( $S_{\text{écorce}}$ )

	A			B			C			D		
	$S_0$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$S_{\text{lichen}}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$S_{\text{écorce}}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$S_0$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$S_{\text{lichen}}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$S_{\text{écorce}}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$S_0$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$S_{\text{lichen}}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$S_{\text{écorce}}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$S_0$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$S_{\text{lichen}}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$S_{\text{écorce}}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
<b>Al</b>	5,88	11,05 $\pm 1,44$	59,56	3,25	15,59 $\pm 7,42$	45,12	3,22	19,30 $\pm 9,93$	18,84	2,77	7,88 $\pm 9,02$	13,89
<b>As</b>	0,09	0,43 $\pm 0,20$	0,40	0,16	0,41 $\pm 0,22$	0,56	0,10	0,31 $\pm 0,05$	0,65	0,14	0,33 $\pm 0,13$	0,47
<b>Cd</b>	0,01	0,11 $\pm 0,05$	0,25	0,01	0,36 $\pm 0,12$	0,91	0,01	0,06 $\pm 0,02$	0,16	0,01	0,44 $\pm 0,18$	1,32
<b>Co</b>	>0,01	0,02 $\pm 0,11$	0,05	>0,01	0,02 $\pm 0,05$	0,08	>0,01	0,01 $\pm 0,01$	0,04	>0,01	0,02 $\pm 0,02$	0,02
<b>Cr</b>	0,13	0,31 $\pm 0,34$	0,45	0,16	0,54 $\pm 0,13$	1,65	0,13	0,52 $\pm 0,24$	0,46	0,16	0,31 $\pm 0,42$	0,57
<b>Cs</b>	0,01	0,08 $\pm 0,08$	0,03	0,14	0,06 $\pm 0,02$	0,07	0,01	0,03 $\pm 0,02$	0,08	0,05	0,16 $\pm 0,11$	0,22
<b>Cu</b>	0,36	4,89 $\pm 4,98$	3,46	0,34	1,88 $\pm 1,36$	6,27	0,21	2,27 $\pm 1,04$	4,47	0,46	2,12 $\pm 1,09$	2,48
<b>Fe</b>	2,02	5,89 $\pm 3,35$	32,34	2,68	9,02 $\pm 8,68$	48,45	1,66	10,10 $\pm 9,71$	14,57	1,93	6,52 $\pm 8,51$	13,05
<b>Mn</b>	0,10	3,51 $\pm 5,88$	1,63	0,07	8,91 $\pm 2,07$	43,16	0,03	0,40 $\pm 0,20$	0,19	0,08	4,91 $\pm 2,72$	11,59
<b>Ni</b>	0,21	1,65 $\pm 1,20$	1,65	3,08	4,35 $\pm 0,82$	4,15	0,11	0,98 $\pm 0,41$	0,84	2,85	3,91 $\pm 0,49$	3,26
<b>Pb</b>	0,05	0,21 $\pm 0,14$	0,06	0,02	0,16 $\pm 0,13$	0,75	0,05	0,23 $\pm 0,14$	0,05	0,38	0,11 $\pm 0,08$	0,09
<b>Sb</b>	0,10	0,52 $\pm 0,27$	0,12	0,12	0,40 $\pm 0,20$	0,31	0,13	0,26 $\pm 0,14$	0,20	0,17	0,29 $\pm 0,17$	0,26
<b>Sn</b>	0,58	0,71 $\pm 0,10$	0,60	0,65	0,70 $\pm 0,24$	0,51	0,59	0,70 $\pm 0,17$	0,47	0,59	0,89 $\pm 0,16$	0,65
<b>Sr</b>	0,64	13,87 $\pm 7,47$	20,18	1,18	34,30 $\pm 11,41$	85,38	0,29	6,93 $\pm 2,98$	11,37	0,98	28,42 $\pm 5,63$	43,08
<b>Ti</b>	0,25	0,79 $\pm 0,42$	2,05	0,42	0,42 $\pm 0,27$	1,01	0,19	0,55 $\pm 0,23$	0,40	0,26	0,61 $\pm 0,22$	0,54
<b>V</b>	0,45	0,84 $\pm 0,16$	0,93	0,34	0,80 $\pm 0,42$	0,98	0,45	1,46 $\pm 0,69$	1,39	0,30	0,67 $\pm 0,40$	0,62
<b>Zn</b>	1,45	12,33 $\pm 6,97$	17,24	0,69	98,60 $\pm 171,51$	45,46	0,66	46,34 $\pm 76,39$	14,99	0,97	19,05 $\pm 11,00$	26,44

### Solutions initialement appliquées

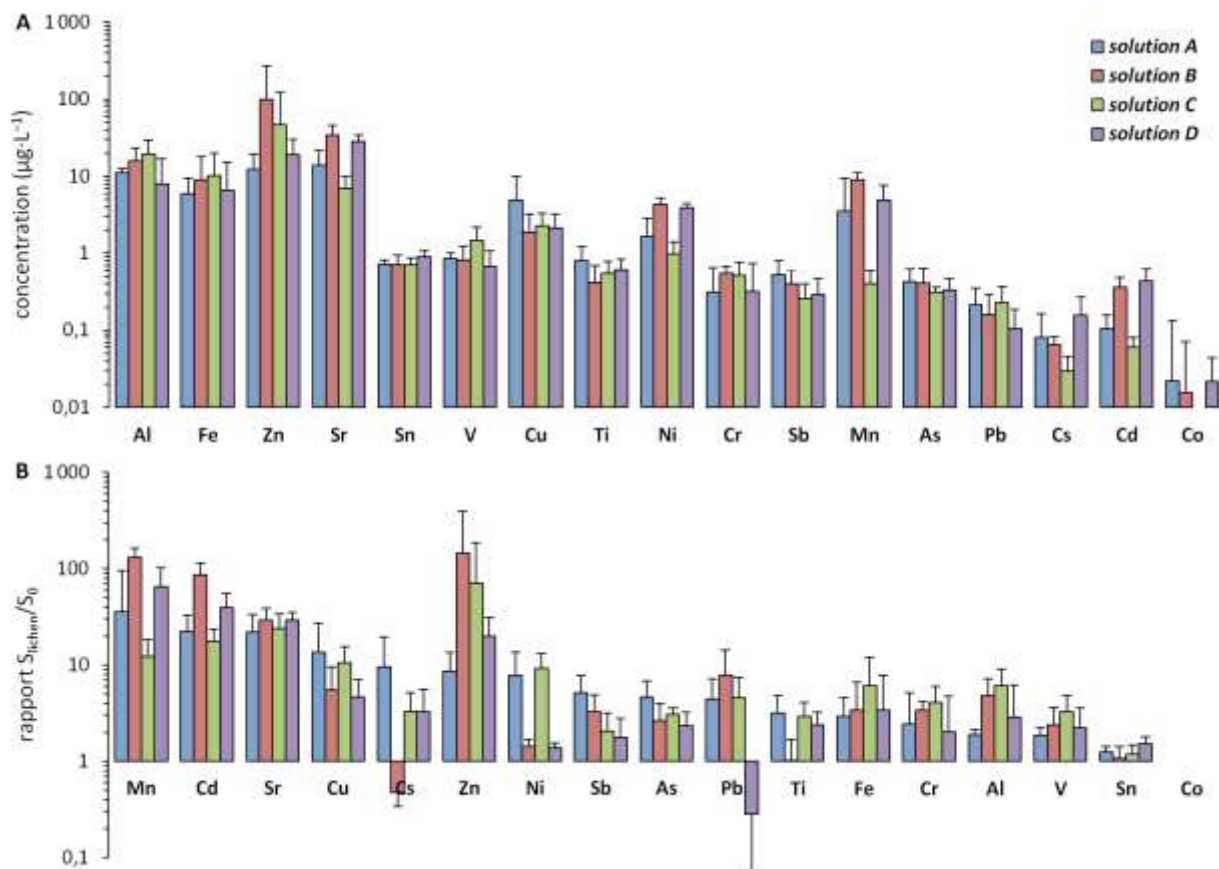
Les concentrations en éléments traces des solutions initialement préparées montrent des différences entre les quatre solutions (**Figure 69**) : Sr, Ni et Cs sont plus concentrées dans les deux solutions chargées en NaCl (B et D, pouvant provenir de l'ajout de ce produit) et Pb et Cd plus concentrés dans la solution D uniquement. Aucune différence n'est notable entre les solutions à pH 5,5 (A et B) et les solutions à pH 4 (C et D) à l'exception de légères diminutions pour les solutions à pH plus acide (e. g. Fe, Sr, V...).



**Figure 69.** Gammas de concentrations moyennes en éléments traces des solutions avant exposition (solution A. pH 5,5, [NaCl] = 0 g·L<sup>-1</sup>, solution B. pH 5,5, [NaCl] = 3,5 g·L<sup>-1</sup>, solution C. pH 4, [NaCl] = 0 g·L<sup>-1</sup> et solution D. pH 4, [NaCl] = 3,5 g·L<sup>-1</sup>)

### Solutions d'exposition des lichens

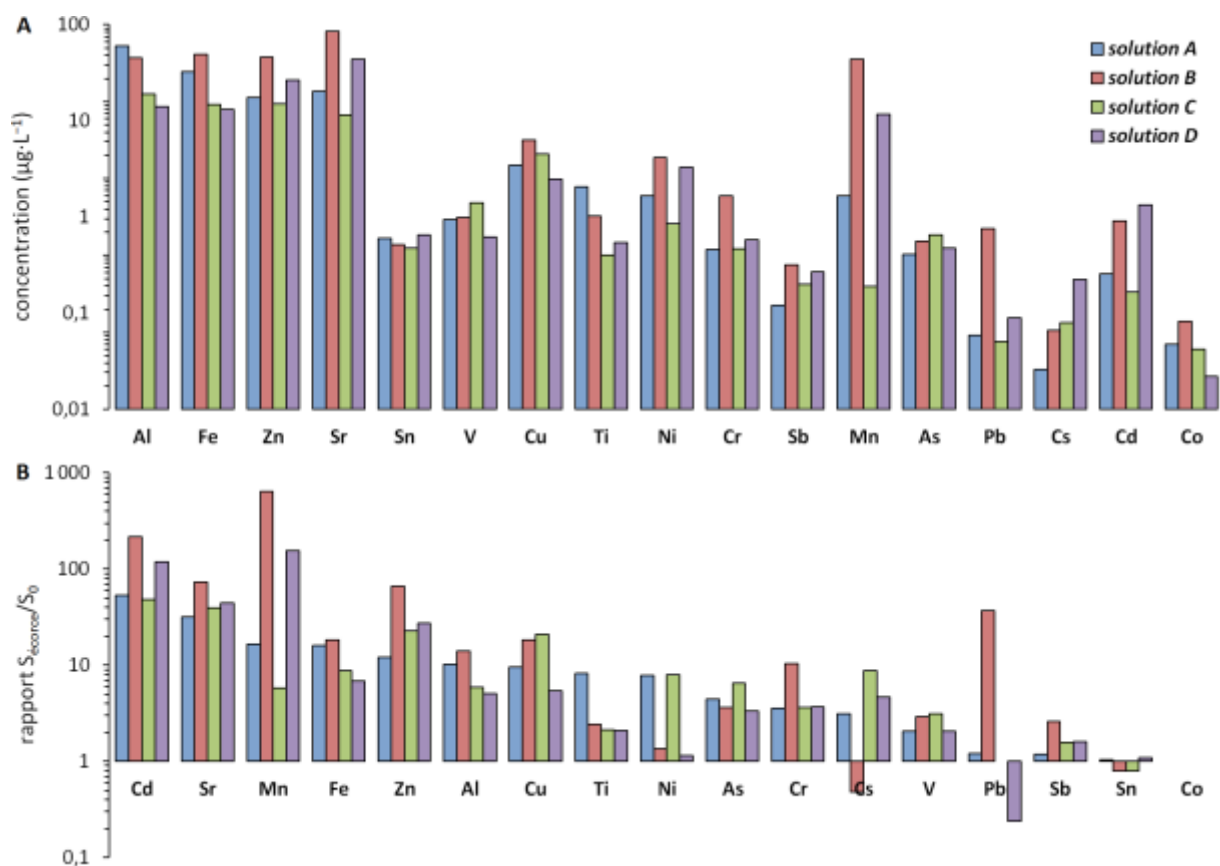
Les solutions  $S_{\text{lichen}}$  récoltées après avoir exposé les lichens (solution de « percolation » avec les thalles lichéniques) sont moyennées par traitement ( $n = 4$  pour chaque solution). Seule une solution du traitement A (3<sup>e</sup> semaine) est supprimée en raison de son volume trop faible, nécessitant une dilution trop élevée et donc une pollution de fond trop importante. Malgré la forte variabilité des concentrations dans cette matrice diluée, une comparaison est réalisée entre les quatre solutions (**Figure 70 A**). Les solutions obtenues après contact avec les lichens sont toujours enrichies comparées aux solutions initiales (**Figure 70 B**). On remarque des différences significatives ( $p < 0,05$ , test de Student) de concentrations entre les solutions A et B pour Ni, Sr, Cd, entre les solutions C et D pour Cd, Mn, Ni et Sr, et entre les solutions B et C pour Mn. Les différences observées pour Ni peuvent être en partie expliquées par les solutions initiales exposées comme observé précédemment (plus de Ni dans la solution de NaCl préparée). En tenant compte de la différence de concentration en Mn entre les solutions  $S_{\text{lichen}}$  C et D ( $4,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et du volume de solution appliqué ( $0,32 \text{ L}$ ), nous pouvons aisément déterminer la quantité de Mn apportée à la solution chargée ( $1,4 \mu\text{g}$ ) répartie sur  $100 \text{ cm}^2$  en estimant le recouvrement lichénique à 70 %, soit  $10 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Considérant la densité surfacique de lichen à  $22,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , la quantité supposée perdue par les lichens est plus de  $0,4 \mu\text{g}$  de Mn par g de matière sèche (ordre de grandeur très inférieur face aux teneurs lichéniques en Mn d'environ  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , **Tableau 36**).



**Figure 70. A.** Gammes de concentrations moyennes en éléments traces des solutions récupérées après exposition sur les thalles lichéniques (avec écarts types). **B.** Rapports des concentrations en éléments traces entre les solutions après exposition aux lichens et les solutions initiales pour les quatre traitements (avec écart type). Solution A : pH 5,5,  $[\text{NaCl}] = 0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , solution B : pH 5,5,  $[\text{NaCl}] = 3,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , solution C : pH 4,  $[\text{NaCl}] = 0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  et solution D : pH 4,  $[\text{NaCl}] = 3,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

### Solutions d'exposition des écorces

Enfin, l'analyse des solutions issues de l'exposition d'une surface d'écorce ( $S_{\text{écorce}}$ ) permet de déterminer l'origine des éléments lessivés mis en évidence précédemment, les surfaces lichéniques exposées ne présentant pas un recouvrement de 100 %. Ainsi, comme précédemment, la comparaison entre les quatre solutions et les rapports aux solutions initiales sont exploités (**Figure 71**). Les tendances observées sont identiques à celles des solutions de « percolation » avec les lichens : augmentation des teneurs en Cd, Mn, Ni et Sr dans les solutions B et D. En quantifiant les taux de variations entre A et B et entre C et D, nous obtenons respectivement +2 500 % et +6 000 % pour Mn (contre +150 % et +1 100 % pour les solutions après exposition des lichens) et de +260 % et +700 % pour Cd (contre +240 % et +630 %). Une légère diminution des concentrations dans les solutions aux pH plus faibles (solutions C et D) est également observée : e. g. Mn, Sr, Ti... D'autre part, Cr, Pb et Zn semblent légèrement plus concentrés dans la solution B comparé aux autres solutions.



**Figure 71.** A. Gammes de concentrations moyennes en éléments traces des solutions récupérées après exposition sur les écorces. B. Rapports des concentrations en éléments traces entre les solutions après exposition aux écorces et les solutions initiales pour les quatre traitements (avec écart type). Solution A : pH 5,5,  $[\text{NaCl}] = 0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , solution B : pH 5,5,  $[\text{NaCl}] = 3,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , solution C : pH 4,  $[\text{NaCl}] = 0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  et solution D : pH 4,  $[\text{NaCl}] = 3,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$



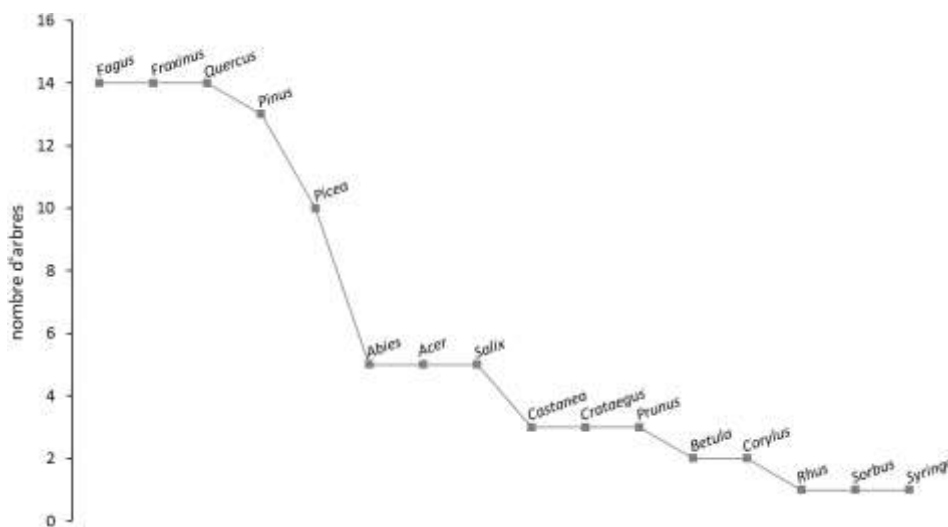
### III. Bioindication par les lichens

Après avoir traité des résultats de bioaccumulation et des expérimentations associées, nous allons maintenant nous concentrer sur l'étude des communautés lichéniques et de leur lien avec la qualité du milieu environnant : la bioindication. Ces relevés des espèces lichéniques permettent de décrire la fréquence d'apparition de chacune des espèces à partir de 12 arbres, travail réalisé en lisière de forêt dans huit des stations étudiées. Nous allons distinguer trois parties : (1) un état des lieux avec la diversité lichénique et la diversité des phorophytes, (2) les indices environnementaux permettant de qualifier la qualité du milieu, et (3) les relations entre les données relatives à la diversité et à l'écologie lichéniques avec les données issues de la bioaccumulation précédemment traitées. Il est cependant important de noter que toutes ces descriptions écologiques sont inhérentes à notre méthodologie d'échantillonnage, et donc pas nécessairement représentatives de espèces que l'on peut rencontrer en milieu forestier fermé.

#### III. 1. Caractérisation biologique des sites d'étude

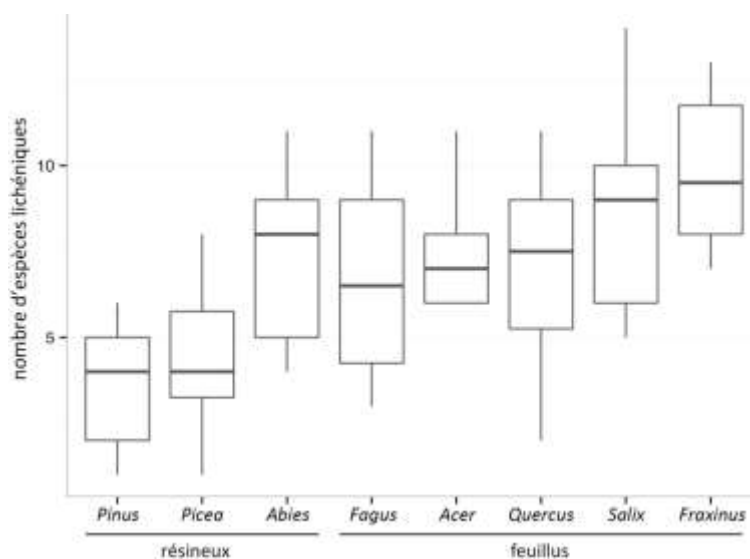
##### III. 1. 1. Diversité des phorophytes

Avant de s'intéresser à la diversité lichénique, regardons dans un premier temps la diversité des phorophytes sur lesquels ont été récoltés les lichens. Seize genres différents sur un total de 96 arbres (8×12) ont été échantillonnés (**Figure 72**), incluant 3 genres de résineux (*Abies*, *Picea* et *Pinus*) pour 28 arbres et 13 genres de feuillus pour 68 arbres aux écorces acides (e.g. *Betula*, *Prunus* ou *Quercus*) et neutres (e.g. *Acer* ou *Fraxinus*) (Kirschbaum et Wirth, 1997). En moyenne, 5 genres différentes sont échantillonnées par site (de 3 pour HET 54a, PM 72 et CHS 35 à 9 pour EPC 08). Les genres majoritairement représentées sont *Fagus*, *Fraxinus*, *Quercus* (n = 14), *Pinus* (n = 13) et *Picea* (n = 10). À l'inverse, 5 genres sont occasionnelles ( $\leq 2$  arbres sur les huit relevés) : *Betula*, *Corylus*, *Rhus*, *Sorbus* et *Syringa*.



**Figure 72.** Diversité et abondance des espèces d'arbres utilisés comme support des relevés lichéniques

Après vérification de l'efficacité d'échantillonnage sur 12 arbres (pour SP 11, la totalité des espèces lichéniques est obtenue pour 8 arbres), nous cherchons maintenant à spécifier l'influence du phorophyte sur la diversité lichénique échantillonnée. En effet, les cortèges de lichens épiphytes peuvent être en partie influencés par les caractéristiques physico-chimiques de l'écorce (Gauslaa et Holien, 1998) et par l'espèce du phorophyte pris en compte (Loppi et Frati, 2004). Pour cette raison, nous comparons ici cette diversité spécifique des lichens (nombre d'espèces) par arbre selon l'espèce du phorophyte, en ne tenant compte que des essences les plus représentées ( $\geq 5$  arbres) (**Figure 73**). Deux genres de résineux sur trois (*Pinus* et *Picea*) présentent une diversité lichénique plus faible que celle obtenue chez les espèces de feuillus (moyennes respectives de 4 et 7,8 espèces de lichens par arbre). Ceci étant, les stations ayant de faibles diversités lichéniques sur *Pinus* et *Picea* (e. g. 1,5 sur *Pinus* à EPC 08 et 1,3 sur *Picea* à CHS 35) présentent une faible diversité lichénique sur les phorophytes feuillus : respectivement à EPC 08 et CHS 35, 3 et 3,5 espèces de lichens sur *Fagus* contre 6,7 espèces de lichens en moyenne toute station confondue (**Annexe 16**). En revanche, la diversité lichénique des feuillus, ainsi que sur *Abies*, présente peu de différence inter-phorophytique notable (sauf *Fraxinus* avec une diversité plus grande).



**Figure 73.** Diversité lichénique selon le genre du phorophyte considéré

### III. 1. 2. Indices écologiques lichénique

La qualification d'une communauté biologique comme celle des lichens peut s'effectuer au travers d'indices écologiques. Trois d'entre eux sont ici exploités : la diversité spécifique par le nombre d'espèces présentes sur chaque site, l'indice de Shannon et l'abondance spécifique à travers la fréquence d'apparition de chaque espèce.

#### Diversité spécifique

Les relevés lichéniques effectués sur les huit stations montrent une diversité globale de 92 espèces corticales, dont 54 genres différents. Cette diversité est comprise entre 13 et 35 espèces par station pour EPC 08 et SP 11, respectivement (**Tableau 38** et **Annexe 17**). Ce relevé inclut une espèce algale (*Pleurococcus viridis*). Concernant les espèces lichéniques, on dénombre 64 espèces crustacées (thalle semblable à une croûte plus ou moins continue), 20 espèces foliacées (thalle formant des feuilles plus ou moins lobées au pourtour), 5 espèces fruticuleuses (thalle pendant ou dressé attaché au substrat par un point unique), une seule espèce de lichens complexes (thalle composite entre un thalle primaire plus ou moins adhérent au substrat et un thalle secondaire dressé développé sur le thalle primaire) et 1 espèce de lichens à thalle gélatineux (masse lobée vert-glaucue à l'état humide). Les proportions de chacun des groupes lichéniques et algaux sont représentées sous forme de diagrammes circulaires en totalisant ou non les différentes stations (**Figure 74**). Hormis les groupes accessoires (la

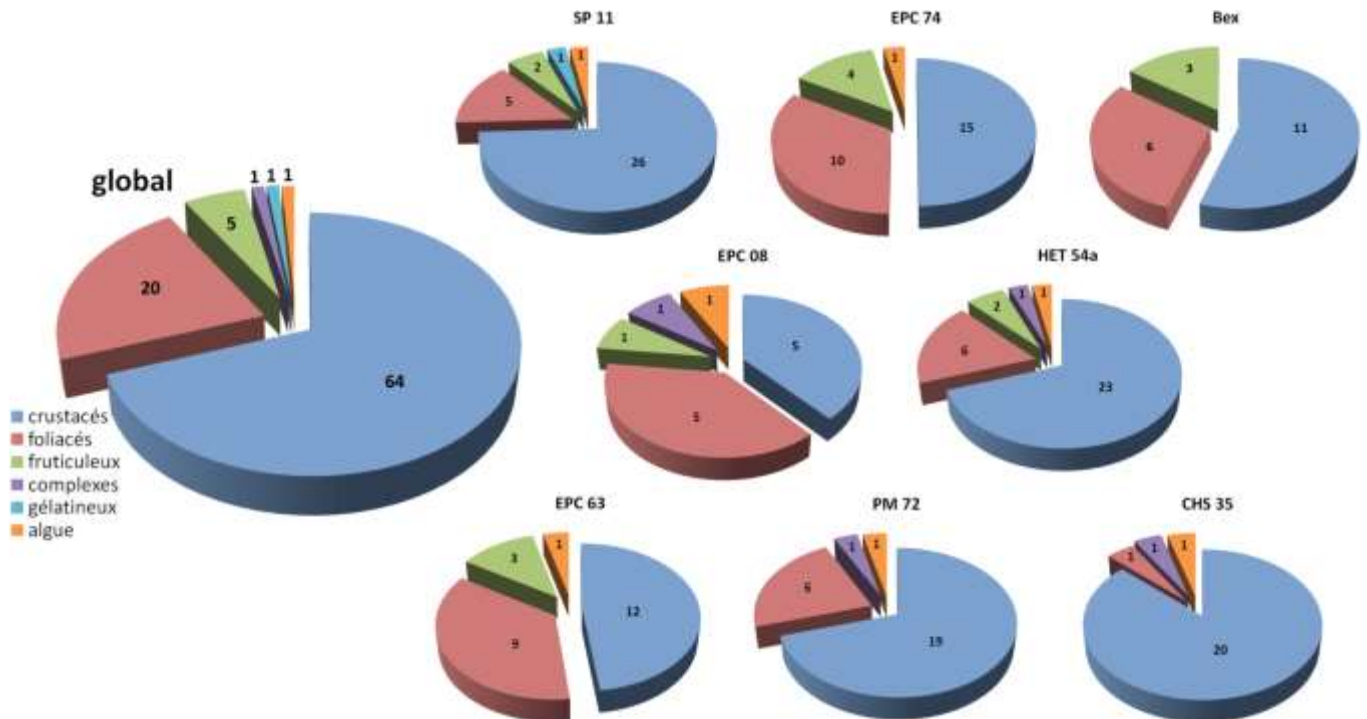
seule espèce gélatineuse se trouve à SP 11 et le lichen à thalle complexe – *Cladonia fimbriata* – dans les stations du Nord-Est et de l’Ouest), les trois ensembles dominants (crustacés, foliacés et fruticuleux) montrent de grandes disparités selon le site étudié : (1) les stations de SP 11, HET 54a et PM 72 ont un diagramme proche du diagramme global issu de la moyenne des huit relevés (près de  $\frac{3}{4}$  de crustacés et  $\frac{1}{5}$  de foliacés), (2) les espèces fruticuleuses sont absentes des deux stations armoricaines (PM 72 et CHS 35), (3) la station de CHS 35 présente une forte réduction du nombre d’espèces foliacées, laissant un monopole quasi exclusif aux lichens crustacés, et (4) EPC 63, les stations alpines (EPC 74 et Bex) et EPC 08 présentent une part plus élevée d’espèces foliacées au détriment des espèces crustacées.

**Tableau 38.** Paramètres écologiques sur les huit sites d’étude

station	diversité spécifique <sup>1</sup>	abondance lichénique <sup>2</sup>	indice de Shannon
SP 11	35	2,85	4,43
HET 54a	33	3,77	4,30
EPC 74	30	3,60	4,27
PM 72	26	2,02	3,71
EPC 63	25	3,31	3,66
CHS 35	23	1,87	3,52
Bex	20	3,20	3,02
EPC 08	13	2,17	3,16

<sup>1</sup> nombre d’espèces de lichens présentes

<sup>2</sup> somme des fréquences d’abondance de chaque espèce lichénique



**Figure 74.** Proportion des différents types de thalles lichéniques sur les huit relevés (grand diagramme de gauche) et par station (petits diagrammes de droite)

### Abondance spécifique

L'abondance spécifique est caractérisée par la fréquence d'apparition de chaque espèce sur un site donné. Plus concrètement, elle est calculée à partir de la proportion de mailles présentant une espèce sur la totalité de mailles échantillonnées, soit au total 240 mailles (5 mailles par grille, 4 grilles par arbre, 12 arbres par station). En totalisant toutes ces stations, la fréquence d'apparition de chaque espèce montre trois espèces dominantes (**Figure 75**) : *Lepraria incana* (espèce à thalle crustacé poudreux), *Parmelia sulcata* (espèce à thalle foliacé) et *Lecanora chlorotera* (espèce crustacée). *Xanthoria parietina* largement utilisée comme bioaccumulateur ne se retrouve qu'à la 35<sup>e</sup> place. En se plaçant sur chacun des sites, nous pouvons sommer les fréquences d'apparition de toutes les espèces (**Tableau 38**). Il apparaît des abondances plus faibles pour les deux stations du Massif armoricain (CHS 35 et PM 72), suivi de près par EPC 08. À l'inverse, HET 54a, les stations alpines (EPC 74 et Bex) et EPC 63 sont les stations présentant les plus grandes abondances. Comparées avec les diversités spécifiques, les abondances lichéniques de CHS 35, PM 72 et SP 11 apparaissent plus faibles par rapport aux autres stations.

Cependant, l'abondance lichénique n'indique pas la représentativité d'une espèce entre les différents sites étudiés. En effet, une espèce abondante n'est pas forcément bien représentée entre les différents sites et réciproquement. C'est le cas, par exemple, de *Lecidella elaeochroma* n'étant relevée que sur la moitié des sites avec une forte fréquence de présence sur la station de Bex, la plaçant alors en 6<sup>e</sup> position par ordre d'abondance. Il est donc nécessaire de distinguer (Frontier *et al.*, 2008) : les espèces caractéristiques présentes dans au moins 6 des 8 sites (*Lepraria incana*, *Parmelia sulcata*, *Chrysothrix candelaris*, *Lecanora chlorotera*, *Pleurococcus viridis*, *Melanelixia glabratula* et *Evernia prunastri*), les espèces intermédiaires (*e.g.* *Cladonia fimbriata*, *Pertusaria amara*, *Ramalina farinacea*...) et les espèces occasionnelles ne se retrouvant que sur un site (*e.g.* *Fuscidea cyathoides*, *Punctelia subrudecta* ou *Tephromela atra*).

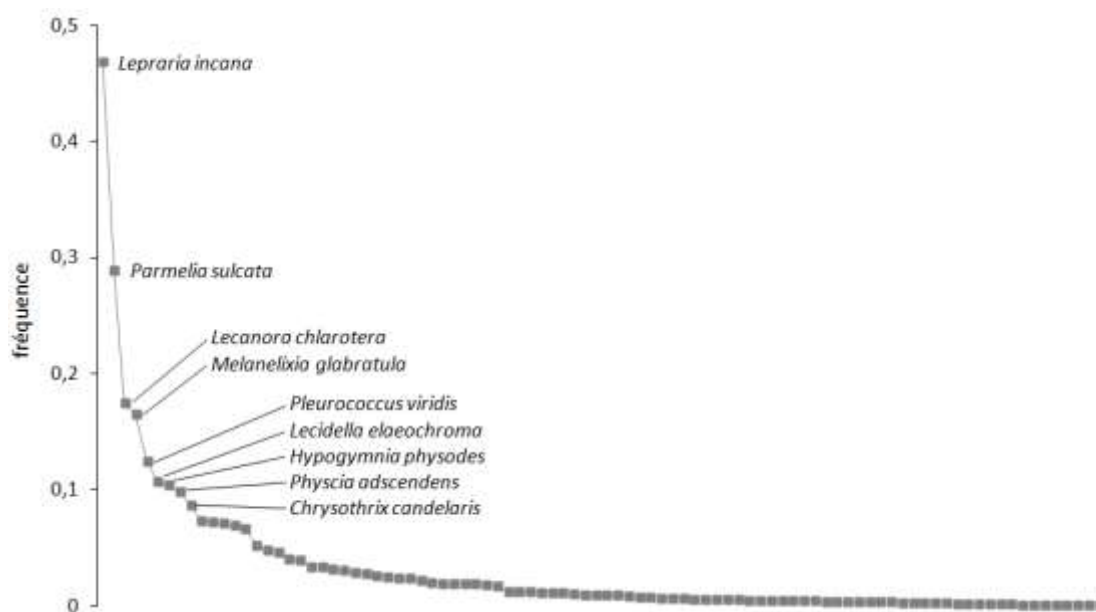


Figure 75. Diagramme d'abondance des espèces lichéniques moyenné sur les huit stations d'étude

### Indice de Shannon

Afin de combiner les informations apportées par les deux paramètres précédents (diversité et abondance), l'indice écologique de Shannon  $H'$  s'avère essentiel. Celui-ci se détermine à partir des proportions du nombre d'individus de l'espèce  $i$  ( $n_i$ ) en fonction du nombre total d'individus toute espèce confondue ( $N$ ) selon la formule suivante :

$$H' = - \sum_{i=1}^{i=S} \frac{n_i}{N} \log_2 \left( \frac{n_i}{N} \right)$$

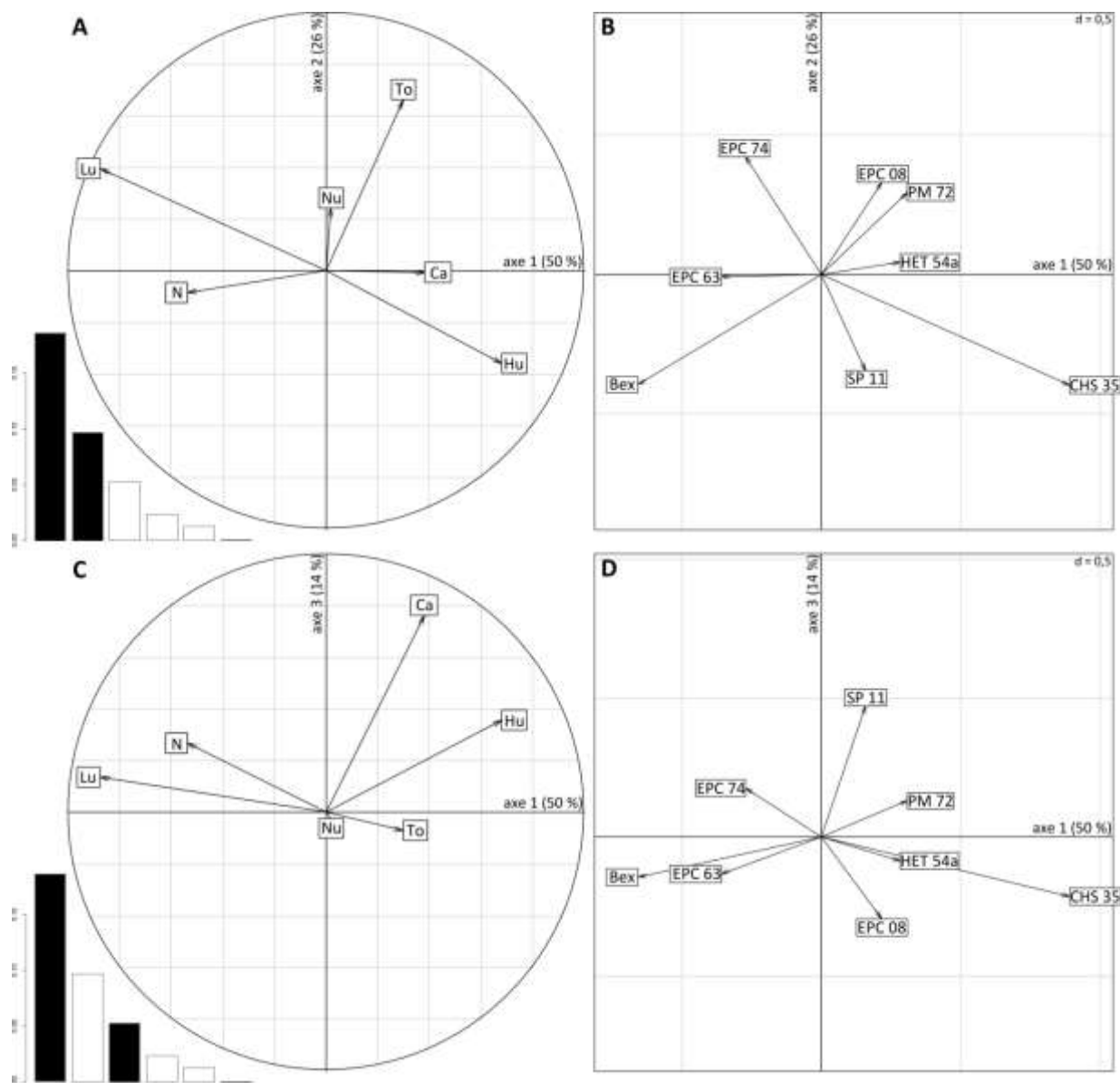
En l'absence de données concernant le dénombrement des individus de chaque espèce, il est possible de calculer cet indice à partir des abondances (Lepš et Hadincová, 1992). Ce sont donc les fréquences déterminées par le maillage précédemment décrit qui sont utilisées pour chaque station. L'ordre issu de l'indice calculé est le suivant : Bex ( $H' = 3,02$ ) < EPC 08 < CHS 35 < EPC 63 < PM 72 < EPC 74 < HET 54a < SP 11 ( $H' = 4,43$ ) (**Tableau 38**). À l'exception de la station de Bex, cet ordre est équivalent à celui obtenu avec la diversité lichénique.

### III. 1. 3. Indices écologiques issus des lichens

Pour mieux caractériser les sites d'études en fonction des qualités écologiques des espèces de lichens présentes, une ACC est nécessaire. Pour cela, nous utilisons les indices écologiques proposés par Kirschbaum et Wirth (1997) : lumière (Lu), humidité (Hu), capacité nutritive du substrat (Nu) et toxitolérance (To). Deux indices supplémentaires sont utilisés en parallèle : la nitrophilie (N) et la calciphilie (Ca) des espèces. Pour faciliter l'interprétation, nous avons réduit les valeurs possibles pour chaque indice à trois (**Tableau 39**). Pour toute espèce non renseignée, une recherche complémentaire est réalisée dans la littérature (Gombert, 1999 ; Tiévant, 2001 ; van Haluwyn *et al.*, 2009 ; Dobson, 2011). Ainsi, les indices écologiques (**Figure 76 C-D**) permettent d'expliquer les différences observées entre stations dans les cortèges lichéniques (**Figure 76 A-B**). Les stations s'opposent les unes aux autres sous l'influence majeure de l'axe 1 (50 % de la variance) : Bex et EPC 63 sont opposées à CHS 35. Le deuxième axe (26 % de la variance) permet de distinguer Bex, SP 11 et CHS 35 de EPC 74 et EPC 08. Enfin le dernier axe étudié (axe 3 avec 14 % de la variance) dissocie SP 11 de EPC 08. Les paramètres écologiques permettant d'interpréter chaque axe sont : l'hygrophilie (ou la photophilie) pour le premier axe, la tolérance à la pollution soufrée pour le deuxième axe, et l'affinité au calcaire pour le troisième axe.

**Tableau 39.** Valeurs possibles des indices écologiques

indice	1	2	3
<b>Lu</b>	sciaphile	insensible	photophile
<b>Hu</b>	xérophile	insensible	hygrophile
<b>Nu</b>	oligotrophe	insensible	eutrophe
<b>To</b>	polluosensible	insensible	toxitolérante
<b>N</b>	nitrophobe	insensible	nitrophile
<b>Ca</b>	calcifuge	insensible	calciphile



**Figure 76.** ACC basée sur les fréquences lichéniques des huit stations ( $n = 92$  espèces) en utilisant six indices écologiques comme facteurs explicatifs : lumière (Lu), humidité (Hu), capacité nutritive du substrat (Nu), toxitolérance (To), nitrophilie (N) et calciphilie (Ca) : axe 2 vs axe 1 (A) et axe 3 vs axe 1 (B)

### III. 1. 4. Description des communautés lichéniques

La lichénosociologie permet de décrire des communautés caractéristiques que l'on peut retrouver sur chacun des sites. Selon les conditions de prélèvement dans ces stations (lisière de forêts) qui n'est probablement pas représentatif des espèces rencontrées en milieu fermé, on retrouve dans chaque station les principaux cortèges lichéniques suivants (van Haluwyn et Lerond, 1993 ; van Haluwyn *et al.*, 2009) :

- **SP 11** : deux communautés principales sont présentes selon la nature du phorophyte, le *Leprarion incanae* avec *Lepraria incana* qui domine sur *Fagus* caractéristique d'un milieu humide non héliophile et le *Lecanorion carpinea* sur *Fraxinus* avec plusieurs espèces du genre *Lecanora* (*L. carpinea*, *L. chlarotera*, *L. argentata*) en lisière de forêt, photophile plus ou moins héliophile, cortège nitrotolérant et polluotolérant,
- **EPC 63** : on distingue les cortèges sur phorophyte feuillu (*Fraxinus* et *Crataegus*) avec des lichens fruticuleux (*Ramalina farinacea* et *Evernia prunastri*), des espèces foliacées (*Parmelia sulcata* et *Physcia adscendens*) et *Pertusaria coccodes* souvent photophiles, peu nitrophiles et peu polluotolérantes ; à l'inverse, sur les conifères

on retrouve le **Leprarion incanae** (*Lepraria incana*) accompagné du foliacé *Hypogymnia physodes* des milieux humides,

- **EPC 74** : comme la station précédente, la part de lichens foliacés et fruticuleux est plus important que pour SP 11, en distinguant les cortèges sur résineux (*Lepraria incana*, *Hypogymnia physodes* et *Pseudevernia furfuracea*) des cortèges sur les espèces feuillues dans lesquels on retrouve le **Lecanorion carpineae** accompagné d'espèces foliacées (*Parmelia sulcata* et *Pleurosticta acetabulum*) et de *Evernia prunastri* caractérisant une photophilie, une nitrotolérance et une sensibilité à la pollution acide,
- **Bex** : le cortège lichénique est caractérisé par des espèces foliacées du **Pleurostiction acetabuli** (*Parmelia sulcata* et *Melanelixia glabratula*), du **Lecanorion carpineae** (*Lecanora chlorotera* et *Lecidella elaeochroma*), et accompagné de *Evernia prunastri*, ainsi que *Chrysothrix candelaris* (cortège du **Calicion viridis**) ; ces espèces sont faiblement nitrophiles et peu polluotolérantes,
- **HET 54a** : la forte diversité lichénique de cette station fait ressortir une dominance du **Leprarion incanae** (*Lepraria incana*) accompagné de *Parmelia sulcata*, *Physcia adscendens*, *Melanelixia glabratula* et *Melanohalea exasperatula* (**Pleurostiction acetabuli**) et du **Lecanorion carpineae** (*Lecanora chlorotera*, *Lecanora compallens*...) ; deux espèces du cortège **Graphidion scriptae** (*Graphis scripta* et *Opegrapha rufescens*) caractéristiques des milieux peu perturbés (espèces nitrophobes et polluosensibles) font leur apparition,
- **EPC 08** : la faible diversité lichénique de cette station laisse quand même transparaître une diversité des cortèges avec **Pleurostiction acetabuli** (*Parmelia sulcata* et *Melanelixia glabratula*), **Lecanorion carpineae** (*Lecanora chlorotera* et *Lecidella elaeochroma*), **Leprarion incanae** (*Lepraria incana*), accompagnés cette fois-ci par le **Cladonion coniocraeae** avec *Cladonia fimbriata* acidophile faiblement nitrophile,
- **PM 72** : outre la présence de *Lepraria incana*, les cortèges diffèrent selon les phorophytes avec des petits foliacés comme *Physcia clementei* et *Hypogymnia physodes* sur *Pinus* et les cortèges de **Pleurostiction acetabuli** et **Lecanorion carpineae** (*Parmelia*, *Pertusaria* et *Lecanora*) sur *Quercus* et *Castanea*, espèces globalement plus ou moins nitrophobes et plus ou moins polluotolérantes ; ces cortèges sont accompagnés du **Cladonion coniocraeae** avec *Cladonia fimbriata*,
- **CHS 35** : la dominance de lichens crustacés est caractérisée par deux cortèges dominants, **Leprarion incanae** (*Lepraria incana*) et **Graphidion scriptae** (genres *Arthonia*, *Graphis*, *Enterographa* et *Opegrapha*...), principalement sur feuillus, indiquant une nitrophobie et une polluosensibilité des espèces de ce site.

En résumé, les huit stations sont caractérisées par des cortèges majoritairement décrits par des espèces de lichens crustacés. Seules les flores lichéniques de SP 11 et de EPC 08 présentent des espèces nitrophiles, voire polluotolérantes ; les autres stations intègrent souvent des espèces aux sensibilités diversifiées. On note cependant la présence plus marquée d'espèces nitrophobes dans les stations de CHS 35 et HET 54a.

## III. 2. Indices de bioindication de la qualité de l'air

### III. 2. 1. Calcul des indices de bioindication

Pour faire un état des lieux de la qualité environnementale du milieu, nous décidons maintenant d'étudier les indices lichéniques de la qualité de l'air (cf. § II.3.2 de la **Partie I**). Cinq d'entre eux sont calculés ici (détail des calculs pour chacun d'eux en **Annexe 18**) pour les huit stations étudiées :

- l'IPA d'après la méthode LeBlanc et Sloover (1970) ; afin de ne pas déterminer arbitrairement les classes de fréquences, nous choisissons d'utiliser les centiles comme bornes de séparation, sauf entre les classes 4 et 5 délimitées par la fréquence de 0,5 (**Tableau 40**),
- la VDL d'après la méthode Asta et al. (2002),
- l'indice soufré d'après la méthode van Haluwyn et Lerond (1986),
- l'indice azoté d'après la méthode Lallemand et al. (1996).

**Tableau 40.** Classes d'abondance à partir de la fréquence lichénique pour le calcul de l'IPA

classe	bornes
0	$f = 0$
1	$0 < f \leq 0,02$
2	$0,02 < f \leq 0,05$
3	$0,05 < f \leq 0,14$
4	$0,14 < f \leq 0,5$
5	$0,5 < f \leq 1$

Chacun de ces indices (**Tableau 41**) apporte une information différente : l'IPA tient compte de la nature des espèces présentes contrairement à la VDL et les indices soufré et azoté sont spécifiques à un type de polluant en fonction de la sensibilité des espèces prises en compte. Les valeurs de l'IPA, supérieures à celles trouvées dans la littérature considérant des sites non forestiers mais urbains et péri-urbains (Gombert *et al.*, 2004), sont maximales dans les stations de HET 54a, SP 11 et EPC 74 et minimales pour Bex et EPC 08. La forte diversité lichénique implique des valeurs élevées d'IPA dans toutes les stations (ces valeurs étant parfois même très nettement supérieure à la limite supérieure de l'échelle, **Figure 16**). En revanche, la VDL est maximale à HET 54a, EPC 74 et EPC 63 (diversité « élevée », Asta *et al.*, 2002), la station SP 11 arrivant en 4<sup>e</sup> position alors que Bex remonte en 3<sup>e</sup> position. La valeur minimale est observée pour CHS 35 et l'indice de EPC 08 est même supérieur à celui de PM 72 (diversité de ces trois stations estimée « moyenne », Asta *et al.*, 2002). En considérant toujours 12 arbres de variétés différentes (feuillus et résineux), nous diminuons la diversité moyenne, et par conséquent la VDL par rapport à certaines études dans des régions plus contaminées (Poličnik *et al.*, 2008 ; Behxhet *et al.*, 2013). Les différences observées entre ces deux indices peuvent être expliquées par la prise en compte de la nature des espèces représentées dans les stations de SP 11 ou EPC 08, par exemple. Plus spécifiquement, la présence d'une espèce faiblement représentée globalement à EPC 08 (*Anisomeridium bifforme*) contrebalance la faible diversité lichénique de cette station.

L'indice de la contamination soufrée indique une pollution faible (F) pour six stations sur huit, avec la présence de *Melanelixia glabratula* (anciennement *Parmelia glabratula*), *Pleurosticta acetabulum* (anciennement *Parmelia acetabulum*), *Ramalina farinacea*, *Pertusaria amara* et *Phlyctis argena*, seules EPC 63 et CHS 35 indiquent une pollution respectivement très faible (G) et moyenne (E) avec respectivement les espèces indicatrices *Physconia distorta* et *Parmelia sulcata*. De la même façon, pour l'indice azoté, la majorité des stations sont classées 4 (faible contamination azotée) par la présence de *Melanelixia glabratula*, voire 5 (sans pollution azotée) par l'absence de *Xanthoria parietina* chez SP 11 ; seules les stations armoricaine sont classées 3 (pollution moyenne). Cette possible contamination en azote enregistrée dans le Massif armoricain peut expliquer les faibles VDL de ces mêmes stations.



**Tableau 41.** Indices de bioindication de la qualité de l'air selon quatre méthodes

station	IPA <sup>1</sup>	VDL <sup>2</sup>	indice S <sup>3</sup>	indice N <sup>4</sup>
HET 54a	181	75	F	4
SP 11	160	57	F	5
EPC 74	155	72	F	4
CHS 35	111	37	E	3
PM 72	110	40	F	3
EPC 63	99	66	G	4
Bex	73	64	F	4
EPC 08	52	43	F	4

<sup>1</sup> Indice de Pureté Atmosphérique selon la méthode LeBlanc et Sloover (1970)

<sup>2</sup> Valeur de Diversité Lichénique selon la méthode Asta et al. (2002)

<sup>3</sup> selon la méthode van Haluwyn et Lerond (1986) :

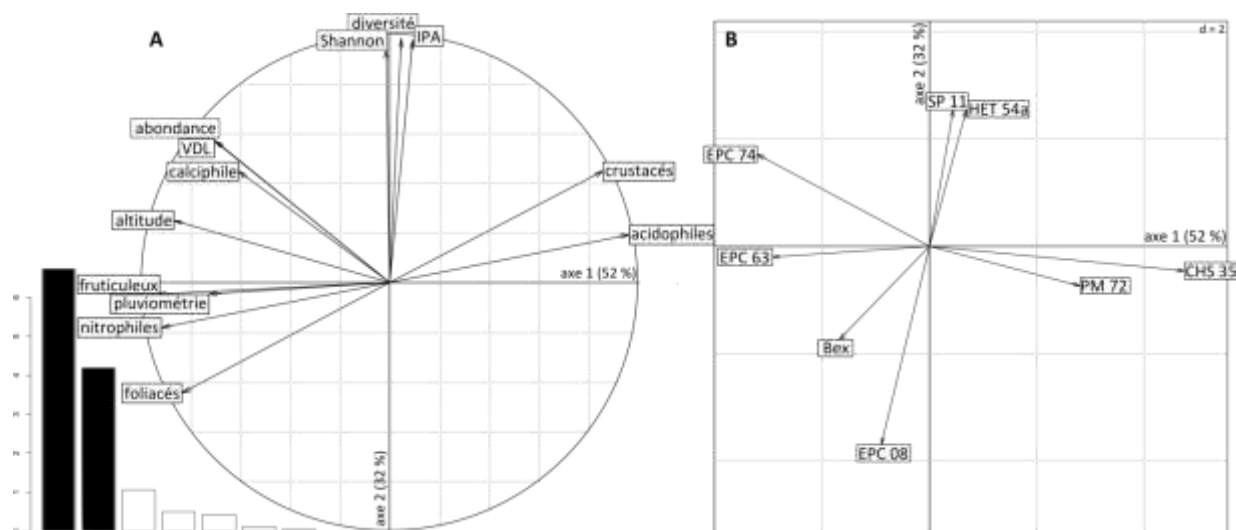
de A, pollution extrêmement forte à G, pollution très faible

<sup>4</sup> selon la méthode Lallemand *et al.* (1996) :

de 1, excès de composés azotés à 5, aucune atteinte azotée

### III. 2. 2. Relation entre les indices de bioindication

Après avoir calculé les indices de la qualité de l'air à partir des abondances ou diversités lichéniques, nous effectuons maintenant une ACP sur les huit stations d'étude pour comprendre les relations existant entre ces indices de bioindication et les différents paramètres précédents (**Figure 77**). Sont pris en considération deux des indices de bioindication (IPA et VDL, les indices S et N n'étant pas assez contrastés pour être interprétatifs), deux paramètres environnementaux (altitude et pluviométrie) et neuf paramètres écologiques (diversité lichénique, indice de Shannon, abondance lichénique, les proportions d'espèces nitrophiles, acidophiles, calciphiles, et les proportions d'espèces à thalle crustacé, foliacé et fruticuleux). Les deux premiers axes de cette analyse permettent d'expliquer 84 % de la variance. Le premier axe (52 % de la variance) distingue les espèces acidophiles des espèces nitrophiles (en lien avec l'opposition thalles crustacés et thalles foliacés). Les valeurs négatives de cet axe sont liées aux paramètres environnementaux et à l'abondance lichénique (ainsi qu'à son indice associé, la VDL). Le second indice (IPA) est quant à lui expliqué par le deuxième axe (avec 32 % de la variance) en association avec la diversité lichénique et l'indice de Shannon. Ils sont donc en quadrature avec les types de thalles et les caractères nitrophile et acidophile des lichens. Les stations sont séparés en quatre groupes : influence de l'IPA (HET 54a et SP 11) ou non (EPC 08, voire Bex) et influence de la VDL (EPC 74, voire EPC 63) ou non (CHS 35 et PM 72). Le nombre restreint de station ne permet cependant pas de généraliser ces relations entre indices et stations à l'échelle régionale.



**Figure 77.** ACP basée sur les données centrées-réduites environnementales (altitude et pluviométrie), écologiques (abondance et diversité lichéniques et indice Shannon) et de bioindication (IPA et VDL) ( $n = 8$ ) : représentation par variable (A) et par observation (B)

### III. 3. Prise en compte des données de bioaccumulation

Après avoir décrit les différents sites d'étude à travers divers indices de diversité lichéniques et écologiques basés sur les espèces présentes, nous allons maintenant introduire les données issues de la bioaccumulation. Nous allons donc utiliser des indices décrits dans la littérature qui prennent en compte les concentrations en métaux accumulés dans les lichens pour nous permettre de déterminer leurs liens avec les indices de répartition des espèces lichéniques.

#### III. 3. 1. Indices relatifs à la bioaccumulation

Le premier indice utilisé compare les concentrations des métaux accumulés dans les lichens avec les valeurs moyennes obtenues pour l'ensemble des stations étudiées : l'Indice de Pollution (IP) (Grodzińska, 1978 ; Mukherjee et Nuorteva, 1994). L'un de ces avantages est la possibilité de considérer autant d'éléments que souhaité. Il se détermine ainsi :

$$IP_i = \sum_1^j \frac{C_{ji} - C_{j\text{ moy}}}{C_{j\text{ moy}}}$$

avec  $i$ , la station

$j$ , l'élément polluant

$C_{ji}$ , la concentration de l'élément  $j$  dans la station  $i$

$C_{j\text{ moy}}$ , la concentration moyenne de l'élément  $j$

$n$ , le nombre total d'éléments

Deux autres indices ont été mis en œuvre par Nimis *et al.*, (2000) : l'Indice de Naturalité (IN<sup>23</sup>) et l'Indice d'Altération environnemental (IA<sup>24</sup>). Ceux-ci sont basés sur une échelle définie par Nimis et Bargagli (1999) classant les métaux par concentrations (**Annexe 4**). Ils sont déterminés à partir du nombre d'éléments présents dans

<sup>23</sup> IN en anglais pour *Index of Naturality*

<sup>24</sup> IA en anglais pour *Index of environmental Alteration*

les différentes classes de qualité environnementale (*naturality/alteration*) et pondérés par le numéro de la classe correspondant :

$$IN_i = 10 \left( \frac{\sum_{j=1}^2 ((3 - x_j) \cdot y_j)}{2n} \right)$$

$$IA_i = 10 \left( \frac{\sum_{j=6}^7 ((x_j - 5) \cdot y_j)}{2n} \right)$$

avec  $i$ , la station

$j$ , la classe de *naturality/alteration*

$x_j$ , la valeur de la classe  $j$

$y_j$ , le nombre d'éléments de la station  $i$  dans la classe  $j$

$n$ , le nombre total d'éléments

Tous les résultats de ces indices sont donnés pour chaque station dans le **Tableau 42**. Malgré les différences enregistrées, les deux derniers indices montrent très peu de contraste d'une station à l'autre, en particulier pour l'IA avec seulement trois valeurs (0, 60 et 120).

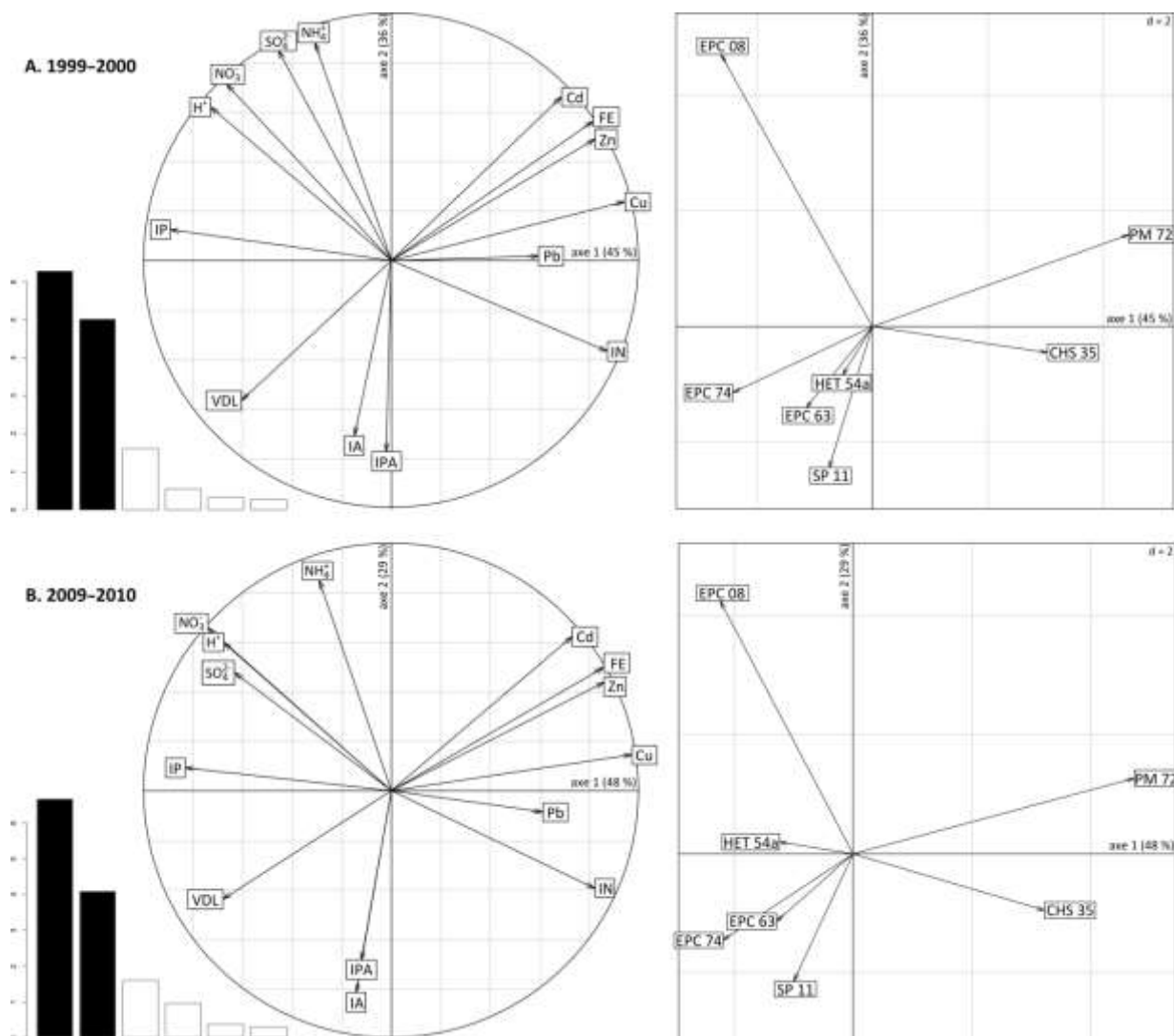
**Tableau 42.** Valeurs des indices relatifs à la bioaccumulation : indice de pollution (IP), indice de naturalité (IN) et indice d'altération environnementale (IA)

station	IP	IN	IA
PM 72	-6,30	840	0
HET 54a	-2,77	540	0
CHS 35	-2,28	960	120
SP 11	-0,20	660	120
Bex	0,51	360	60
EPC 63	2,66	600	120
EPC 74	3,81	180	120
EPC 08	4,57	120	0

### III. 3. 2. Relation entre les indices d'accumulation

Pour déterminer l'influence des éléments traces sur les indices de bioindication, nous effectuons maintenant une ACP (**Figure 78**) mettant en relation les données de bioindication (IPA et VDL), les données de bioaccumulation (IP, IN, IA et les facteurs d'enrichissement en Cd, Cu, Pb et Zn, les principaux polluants métalliques dans l'atmosphère) et les données de dépôts du RENECOFOR (dépôts totaux hors couvert en  $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  et  $NH_4^+$  pour les périodes 1999–2000 et 2009–2010). Les facteurs d'enrichissement sont préférés aux concentrations pour limiter la variabilité des données ; les résultats obtenus avec les concentrations en métaux sont cependant quasi similaires. Sept des stations d'étude sont considérés ici ; la station de Bex a été exclue du fait de l'absence de données relatives aux dépôts. Quelle que soit la période prise en compte, aucune différence significative n'est observée. Dans les deux cas, le premier axe (respectivement 45 et 48 % de la variance pour les périodes 1999–2000 et 2009–2010) permet d'opposer l'IN (associé avec les facteurs d'enrichissement en métaux) et l'IP (associé avec les dépôts atmosphériques et la VDL). Le deuxième axe (respectivement 36 et 29 % de la variance) place les indices de bioindication et l'IA vers les valeurs négatives alors que l'ensemble dépôts et facteurs d'enrichissement se trouvent à l'opposé. On observe néanmoins un gradient au sein des facteurs d'enrichissement : (influence dominante de l'axe 2)  $Cd > Zn > Cu > Pb$  (influence dominante de l'axe 1). De la même façon, un gradient permet de distinguer les dépôts entre eux :  $NH_4^+ > SO_4^{2-} > NO_3^- > H^+$ . La modification

majeure entre les deux périodes concerne  $\text{SO}_4^{2-}$  qui perd de l'influence du deuxième axe au cours du temps. Concernant les stations, dans les deux cas, EPC 08 est la station la plus influencée par les dépôts atmosphériques, PM 72 (et dans une moindre mesure CHS 35) par les facteurs d'enrichissement en métaux. La station de EPC 74 est influencée par la VDL, SP 11 par l'IPA, et EPC 63 et HET 54a sont intermédiaires aux deux stations précédentes. Seule la station de HET 54a montre une légère modification entre les deux périodes étudiées avec une influence plus marquée des dépôts aujourd'hui en s'éloignant du pôle IPA.



**Figure 78.** ACP basée sur les données centrées-réduites de bioindication (IPA et VDL), de bioaccumulation (IP, IN, IA et facteurs d'enrichissement en Cd, Cu, Pb et Zn et totaux FE) et de dépôts (dépôts totaux hors couvert en  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  du RENECOFOR) pour sept des stations d'étude (sans Bex) : représentation par variables et par observation prenant en compte les dépôts de 1999–2000 (A) et les dépôts de 2009–2010 (B)

# Partie IV.

## Discussion

---



cortège de lichens crustacés



## I. Facteurs d'influence

Dans ce premier volet, nous cherchons à mieux caractériser les facteurs influençant la bioaccumulation des éléments traces par les lichens et les mousses afin de mieux interpréter les résultats tant au niveau spatial (*cf. II*) que temporel (*cf. III*). Ainsi, nous allons tenter de déterminer l'influence de l'espèce – question très débattue dans la littérature, bien que parfois pas assez considérée –, l'influence du substrat à travers le transfert de celui-ci vers l'organisme bioaccumulateur, et l'influence de la nature des dépôts atmosphériques sur l'enregistrement biologique.

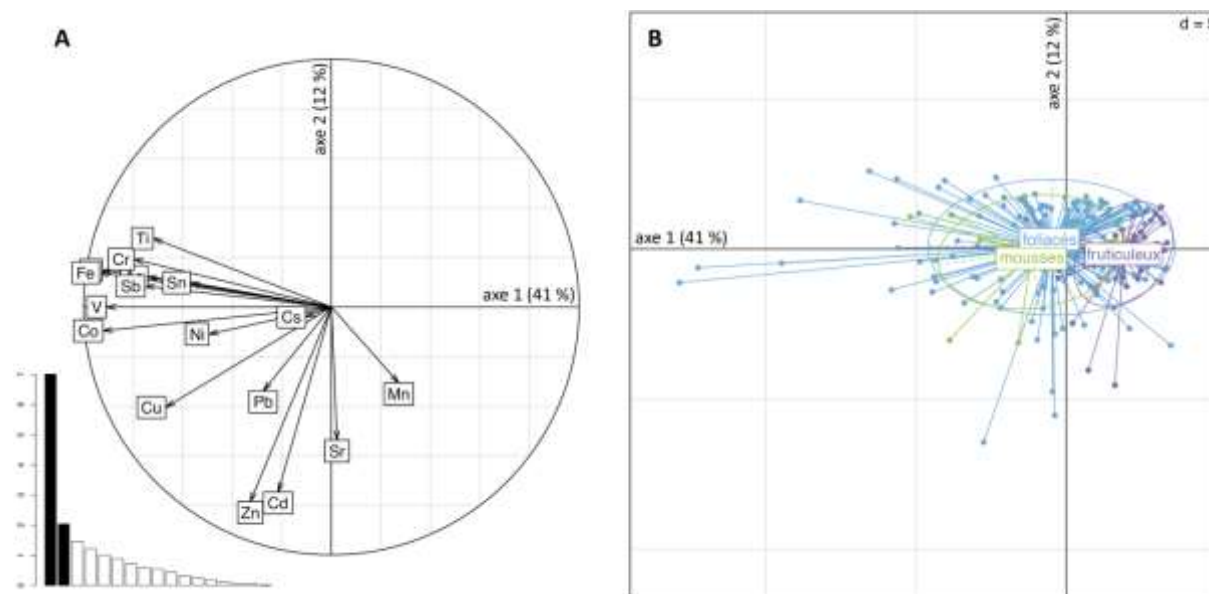
### I. 1. Effet de l'organisme considéré

Pour tenter de savoir quel organisme enregistre « le mieux » la composition de l'atmosphère, il convient de connaître, dans un premier temps, les différences dans l'enregistrement selon le groupe végétal considéré (mousses ou lichens) ou selon l'espèce étudiée. Cette question longtemps traitée dans la littérature (Folkeson, 1979 ; Lippo *et al.*, 1995 ; Loppi et Bonini, 2000 ; Bargagli *et al.*, 2002 ; Galsomies *et al.*, 2003 ; Szczepaniak et Biziuk, 2003 ; Bergamaschi *et al.*, 2007 ; Basile *et al.*, 2008) montre que des différences sont observables entre les lichens et les mousses épiphytes, sans pouvoir caractériser avec certitude les éléments les mieux enregistrés dans tel ou tel organisme pour être représentatif des dépôts atmosphériques.

#### I. 1. 1. Comparaison entre lichens et mousses

Pour comparer les teneurs en éléments traces entre les groupes d'organismes bioaccumulateurs (lichens ou mousses), il convient avant tout de tenir compte de l'écologie de ceux-ci, à savoir s'il s'agit d'espèces corticoles ou terricoles. Cette question est primordiale, en particulier pour les mousses qui ont été récoltées tantôt sur tronc (HET 54a, EPC 08, Louette-Saint-Pierre et Bazoches-au-Houlme), tantôt sur sol (Saint-Dié-des-Vosges). Ceci étant, le nombre d'échantillon est trop faible pour y répondre clairement en ce qui concerne les éléments majeurs. Les teneurs en ces éléments sont en effet très variables d'une espèce à l'autre (**Annexe 14**). La physiologie est largement impliquée dans ces différences bien que les facteurs environnementaux jouent aussi sur ces teneurs (Bates, 1992 ; Nash, 2008c).

Concernant les teneurs en éléments traces, à l'exception de HET 54a, les mousses présentent des concentrations souvent plus élevées que les lichens, et ce, quelle que soit leur écologie (**Annexe 3**). L'ACP réalisée sur l'ensemble des données en éléments traces issues des échantillons actuels (220 observations) montre que le premier axe (41 % de la variance) est guidé par Al, Co, Cr, Fe, V... et qu'il ne permet pas de discriminer les mousses des lichens foliacés (**Figure 79**). C'est en effet le groupe des lichens fruticuleux qui est isolé des deux autres groupes ( $p < 0,001$ , test de Kruskal-Wallis) par son influence moins prononcée de ces éléments-là. Le deuxième axe ne permet pas de distinguer de différence significative.

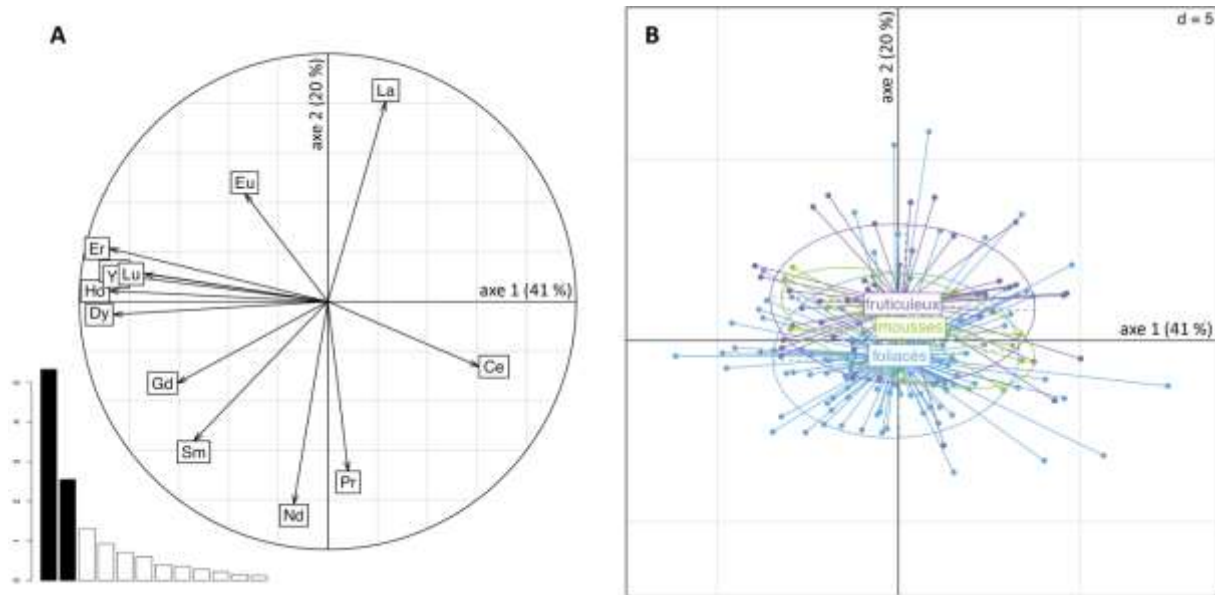


**Figure 79.** ACP basée sur les concentrations en éléments traces centrées-réduites ( $n = 220$ ) : représentation par variable (A) et par observation en distinguant les groupes des lichens foliacés, des lichens fruticuleux et des mousses (B)

Si l'on se restreint maintenant aux organismes épiphytes, la comparaison entre *H. cupressiforme* et *P. sulcata* (**Figure 35**) montre que c'est particulièrement vrai pour Al, Cs, Fe, Mn et Ti, comme déjà évoqué par Bargagli *et al.* (2002), que ces auteurs qualifient de « lithophiles ». En revanche, ils décrivent également des éléments préférentiellement accumulés par les lichens, désignés par l'adjectif « atmophile » (Cd, Pb, Cu, V et Zn), qui ne sont pas retrouvés ici, à l'exception de Zn. Ces deux qualificatifs illustrent, pour partie, l'origine préférentielle des métaux (**Tableau 1**). Pour l'ensemble des éléments non essentiels, l'explication de ces divergences observées réside dans les différences de morphologie existant entre une mousse et un lichen (Bargagli *et al.*, 2002 ; Cornelissen *et al.*, 2007), permettant une capture de particules atmosphériques plus ou moins efficace à partir de surfaces spécifiques différentes, comme ce qui est observable entre les feuilles de végétaux supérieurs et les mousses (Gjengedal et Steinnes, 1990). Il convient cependant de ne pas généraliser ces observations à l'ensemble des mousses et des lichens, d'autant plus lorsque le nombre d'échantillons est restreint.

Lorsque nous considérons maintenant les terres rares (**Figure 48**), éléments typiquement lithophiles (Goldschmidt, 1937), nous remarquons que l'effet de l'espèce considérée n'est que très peu prononcé. En effet, les signatures typiques observées (*e. g.* anomalies en Eu, en Gd ou en Tm) sont fortement influencées régionalement. Une ACP réalisée sur toutes les données actuelles de terres rares (193 observations) ne montre aucune différence entre les différents lichens et les mousses sur le premier axe représentant 41 % de la variance (**Figure 80**). En revanche, le deuxième axe (20 % de la variance) permet de différencier significativement les lichens foliacés des mousses ( $p < 0,05$ , test de Kruskal-Wallis), ce qui n'est pas le cas pour les lichens fruticuleux vs les mousses. Cette influence est donc statistiquement observable sans pour autant être le facteur dominant.





**Figure 80.** ACP basée sur les concentrations en terres rares centrées-réduites après normalisation par la somme des terres rares sans Tb ( $n = 193$ ) : représentation par variable (A) et par observation en distinguant les groupes des lichens foliacés, des lichens fruticuleux et des mousses (B)

Il apparaît donc difficile d'établir des règles universelles entre les taxa étudiés, en particulier à cause de la forte variabilité rencontrée au sein de chaque échantillon. En revanche, la morphologie, voire l'écophysologie, déjà évoquées par Bargagli *et al.* (2002) semblent être responsables pour partie de ces différences observées dans les teneurs en éléments traces, en jouant sur le piégeage des particules atmosphériques.

### I. 1. 2. Comparaison entre les espèces lichéniques

En se restreignant exclusivement au groupe des lichens, les différences de composition en éléments majeurs ne sont observées que pour Ca, avec de fortes disparités, comme le montrent les teneurs moyennes des deux espèces de lichens foliacés (*X. parietina* et *P. sulcata*) et l'espèce fruticuleuse *E. prunastri* (respectivement  $1\,990 \pm 930 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $8\,880 \pm 4\,990 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $7\,470 \pm 3\,650 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Pour les éléments traces, on remarque que ces différences ne s'observent principalement qu'entre les espèces à thalle foliacé et les espèces à thalle fruticuleux avec des teneurs plus faibles pour ces dernières. Ceci est illustré dans la **Figure 35** où il apparaît des concentrations plus faibles en Al, Co, Cs, Cu, Ni et V ( $p < 0,05$ , test de Student), différences plus marquées qu'entre lichens foliacés et mousses pour ces mêmes stations. Les ACP comparant les différents thalles lichéniques, tant sur les données en éléments traces (différence hautement significative sur l'axe 1,  $p < 0,001$ , test de Kruskal-Wallis, **Figure 79**) que sur les données de terres rares (différence hautement significative sur l'axe 2,  $p < 0,001$ , test de Kruskal-Wallis, **Figure 80**), montrent que (1) la morphologie est plus influente pour les éléments traces que pour les terres rares et (2) les différences enregistrées sont plus importantes au sein du groupe des lichens qu'entre lichens foliacés et mousses. Les anomalies enregistrées (positives ou négatives) restent cependant identiques d'une espèce à l'autre (**Figure 49**). Nous avons comparé les coefficients de variation à partir de quatre observations entre différentes espèces dans plusieurs stations (**Tableau 43**). Le manganèse et les deux éléments les moins concentrés (Cd et Cs) sont les trois éléments les plus variés d'une mesure à l'autre, quelle que soit la station et pour n'importe quelle espèce bioaccumulatrice. En revanche, il n'est pas possible de décrire une espèce plus robuste que les autres vis-à-vis des éléments traces (*X. parietina* à Hautpoul mais pas à Bazoches-au-Houlme, *P. sulcata* à Bex mais pas au Mont-Dore, *E. prunastri* à Bex mais pas à Bazoches-au-Houlme).

Les lichens fruticuleux ayant un rapport surface/volume plus important que les foliacés (Büdel et Scheidegger, 2008), la morphologie apparaît être responsable des différences observées dans nos résultats par le pié-

geage des particules atmosphériques. Nous pourrions donc nous attendre à une incorporation optimale des particules (et des éléments bioaccumulés à partir de ces particules) en raison de la surface de contact plus grande (chez les lichens fruticuleux). Or ce n'est pas ce que nous observons (**Figure 35**). Deux causes possibles peuvent être évoquées : (1) l'incorporation accrue d'éléments présents dans le ruissellement le long du tronc chez les lichens foliacés alors que les lichens fruticuleux n'ont qu'un seul point d'encrage, ou (2) une durée de vie plus faible pour les lichens fruticuleux et donc un temps d'accumulation plus réduit. En revanche, lorsque l'on ne considère que des espèces morphologiquement identiques, les différences observées sont minimales (e. g. les lichens foliacés, **Figure 36**). Nous pouvons donc penser que la morphologie de ces organismes est un facteur clef qui influence l'enregistrement des éléments métalliques par les lichens, primant probablement sur les caractéristiques écophysiologiques (Bergamaschi *et al.*, 2007). À titre de comparaison, il semble préférable pour éviter toute limitation de ne prendre en compte, lorsque cela est possible, que la même espèce, voire le même type de morphologie de thalle.

**Tableau 43.** Coefficients de variation sur les teneurs en éléments traces par station et par espèce ( $n = 4$ ) : *X. parietina* (Xp), *P. sulcata* (Ps), *E. prunastri* (Ep) et *P. furfuracea* (Pf) dans les stations de Hautpoul, du Mont-Dore, de EPC 74, de Bex, de HET 54a et de Bazoches-au-Houlme

	HAU		MTD		EPC 74			BEX		HET 54a		BAH		
	Xp	Ps	Ps	Pf	Ps	Ep	Pf	Ps	Ep	Ps	Ep	Xp	Ps	Ep
<b>Al</b>	13	53	68	47	48	19	32	9	7	81	32	38	46	80
<b>As</b>	15	46	48	59	15	18	27	17	7	48	17	68	43	54
<b>Cd</b>	34	34	23	52	75	117	80	52	27	14	51	62	46	59
<b>Co</b>	14	67	62	35	42	35	15	23	6	39	33	58	38	57
<b>Cr</b>	13	63	50	55	43	14	35	15	19	54	28	34	39	58
<b>Cs</b>	6	63	6	38	64	32	102	15	14	90	33	66	54	91
<b>Cu</b>	11	29	20	29	11	4	8	30	9	14	18	39	19	31
<b>Fe</b>	11	49	71	55	44	17	29	11	9	81	31	49	40	62
<b>Mn</b>	76	32	22	59	102	127	66	75	40	34	77	142	88	112
<b>Ni</b>	23	45	34	79	41	29	50	25	141	30	18	50	53	46
<b>Pb</b>	33	28	25	47	33	11	26	23	17	37	20	99	46	38
<b>Sb</b>	15	38	79	41	12	26	18	31	29	47	27	81	55	51
<b>Sn</b>	22	106	48	37	11	18	27	16	18	48	25	58	57	57
<b>Sr</b>	20	41	33	39	51	67	63	17	24	40	55	49	67	68
<b>Ti</b>	20	46	82	58	41	18	30	13	8	80	30	58	57	137
<b>V</b>	11	40	48	67	29	20	12	11	10	57	32	35	42	59
<b>Zn</b>	4	39	11	33	52	55	19	10	8	22	26	28	27	33
<b>μ</b>	<b>20</b>	<b>48</b>	<b>43</b>	<b>49</b>	<b>42</b>	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>23</b>	<b>23</b>	<b>48</b>	<b>32</b>	<b>60</b>	<b>48</b>	<b>64</b>

### I. 1. 3. Calibration interspécifique

La calibration interspécifique a souvent été recherchée entre différentes espèces de mousses ou de lichens pour permettre une prospection spatialement plus étendue (Folkesson, 1979 ; Sloof et Wolterbeek, 1993b ; Berg et Steinnes, 1997a ; Galsomies *et al.*, 1999, 2003). Des relations ont été recherchées sur les données moyennes de 10 stations entre les deux espèces de lichens foliacés dominantes : *X. parietina* et *P. sulcata* (**Figure 81**). Des relations linéaires positives significatives ont été trouvées pour (As), Co, Cr, Cs, Sn, (V) et (Zn). Le faible nombre de stations prises en compte ne permet pas de rendre compte de réelles tendances pour les autres éléments entre ces deux espèces, ce qui corrobore les relations difficilement mises en évidence dans la

littérature (Sloof et Wolterbeek, 1993b). Le manque de contraste dans les concentrations obtenues peut en être responsable pour partie. Ces relations ne peuvent donc être utilisées pour transformer les concentrations d'une espèce à une autre car pas assez fiables. Les relations entre les autres espèces lichéniques n'ont pas été testées faute d'un nombre suffisant de stations.

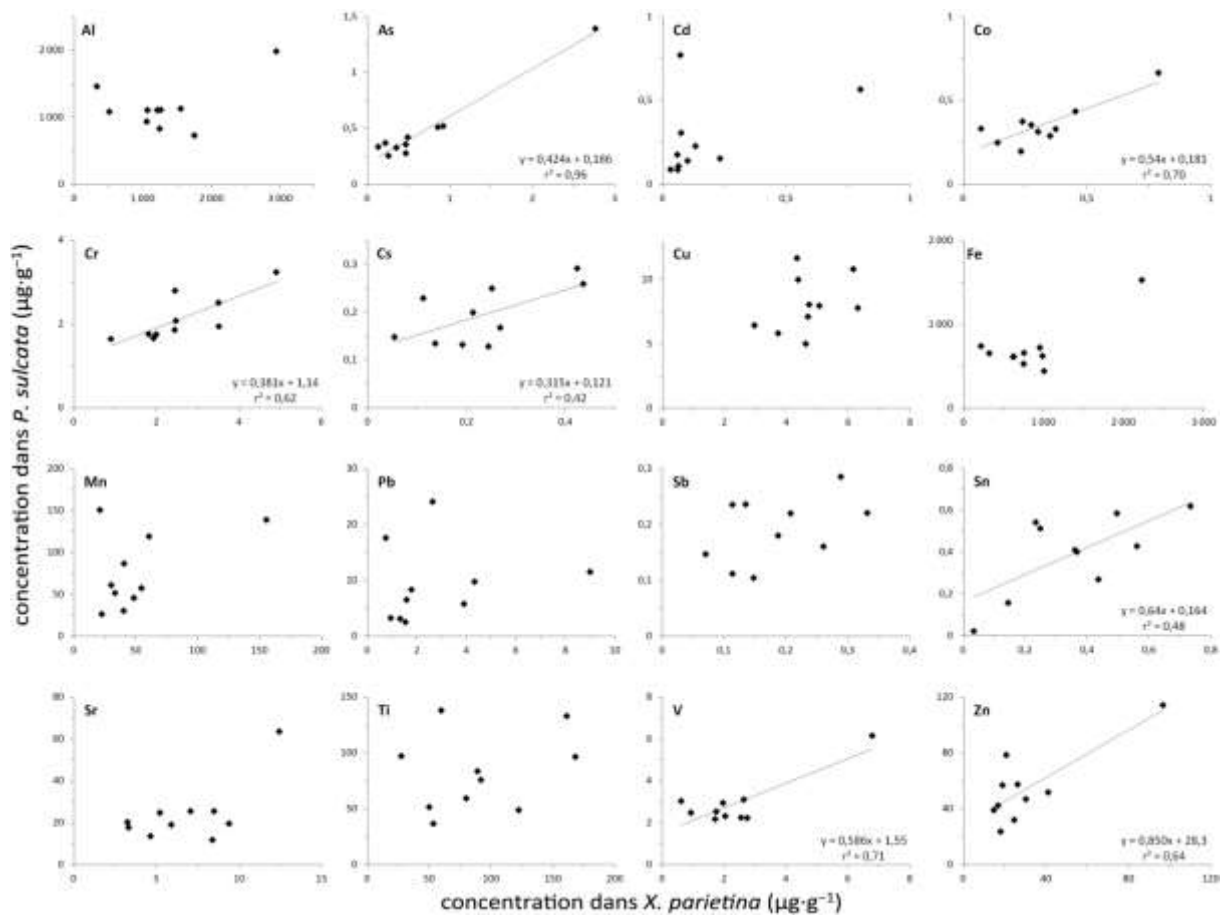


Figure 81. Relations entre les concentrations en éléments traces de *P. sulcata* vs *X. parietina* ( $n = 10$  stations)

## I. 2. Effet du support

La nature du substrat (minérale ou organique) influence la répartition des espèces lichéniques (corticoles, saxicoles, terricoles...). Chez les espèces corticoles, les paramètres physico-chimiques liés à l'espèce du phorophyte et à sa maturité, comme le pH de l'écorce (Easton, 1994 ; Gauslaa, 1995 ; Spier *et al.*, 2010 ; Fritz et Heilmann-Clausen, 2010), peuvent influencer les cortèges d'espèces de lichens. Le transfert d'éléments majeurs entre le substrat et le lichen est démontré tant par les teneurs de Ca (Prussia et Killingbeck, 1991), que par les signatures isotopiques comme pour N (Beck et Mayr, 2012 ; Adriaenssens *et al.*, 2012). Pour les éléments traces, la part du support reste encore mal connue. Hormis pour Mn, le transfert de certains éléments comme Cd ou Zn entre l'écorce et le lichen est encore soumis à controverse (Prussia et Killingbeck, 1991 ; Sloof et Wolterbeek, 1993a).

L'absence de corrélation entre les teneurs en éléments traces de ces deux matrices (**Tableau 30** et **Figure 45**) et les concentrations plus importantes dans les lichens que dans les écorces associées (à l'exception de Sr et de Cu, **Figure 46**) ne nous permettent pas de conclure quant à un potentiel transfert pour ces éléments. Par ailleurs, la variabilité des concentrations plus accrue pour les écorces (**Annexe 12**) comparée à celle des lichens et

des mousses n'indique pas un enregistrement robuste des dépôts atmosphériques par ces écorces (Lippo *et al.*, 1995). L'utilisation des écorces en bioaccumulation n'est pas adaptée aux milieux peu contrastés et nécessite un contexte de contamination plus marquée, comme le milieu urbain (Faggi *et al.*, 2010 ; Guéguen *et al.*, 2012). Les terres rares confirment cette conclusion (**Figure 51**) : pas de corrélation entre les profils et absence des signatures régionales d'origine lithogénique dans les écorces. De plus, un prélèvement d'écorce situé sur un même site, voire un même arbre, ne donne pas toujours la même signature (variabilité plus importante que celle observée dans les lichens). Quel que soit le profil étudié, l'anomalie en Eu est toujours positive (Massif central avec une lithologie caractérisée par une anomalie positive en Eu comme à Preuilley-sur-Claise avec l'anomalie inverse), pouvant impliquer la physiologie de l'arbre. En effet, de par leur proximité chimique, la substitution de  $\text{Ca}^{2+}$  par  $\text{Eu}^{3+}$  est favorisée (Zeng *et al.*, 2003), Ca ayant un rôle majeur dans la couche cambiale (Fromm, 2010) et une forte présence dans les écorces *via* les cristaux d'oxalates (Franceschi et Horner, 1980).

Ceci nous pousse à penser que (1) les écorces répondent moins efficacement aux facteurs environnementaux que les lichens ou les mousses du fait d'une possible influence biologique plus forte, alors que certains auteurs montrent que l'écorce intègre mieux les particules issues d'un transport longue distance (Laaksovirta *et al.*, 1976), et (2) l'influence de l'écorce sur les lichens bioaccumulateurs reste minime, l'écorce étant une matrice diluée comparée aux sols contaminés favorisant le transfert de métaux (Lambinon *et al.*, 1964 ; Goyal et Seaward, 1981). L'absence de différence entre les profils de terres rares des échantillons actuels (corticoles) et de leur homologue historique (saxicole) des stations de Hautpoul (Agnan *et al.*, 2013b) et de Plounéour-Ménez (**Figure 48**) soutient cette faible influence du substrat sur la bioaccumulation par les lichens.

### I. 3. Effet des dépôts

Afin de mieux comprendre l'origine des éléments bioaccumulés, des données de dépôts disponibles pour trois des stations étudiées (SP 11, EPC 63 et EPC 08) sont utilisées (Gandois, 2009). Elles comprennent les dépôts totaux (dépôts hors couvert) et pluviollessivats (dépôts sous couvert) récoltés toutes les semaines (l'analyse est effectuée sur un échantillon composite de 4 semaines) pendant un an (campagne 2007–2008, en supposant la variabilité inter-annuelle des dépôts faible face à l'enregistrement lichénique sur plusieurs années). Vingt éléments traces (les mêmes que ceux étudiés dans cette thèse, excepté Sr) dont les quatre premières terres rares ont été analysés (ICP–MS après filtration à 0,2  $\mu\text{m}$ , Gandois, 2009 ; Gandois *et al.*, *in progress*). Nous avons également pris en compte la composition géopédologique de ces stations (Ponette *et al.*, 1997), dont les teneurs des 100 premiers cm du sol de la dernière campagne d'analyse du « fond géochimique » de l'ONF (données non publiées), soit 5 échantillons pour chaque station : 0–10 cm, 10–20 cm, 20–40 cm, 40–80 cm et 80–100 cm (dissolution acide sur la fraction fine réalisée au CRPG de Nancy). Ces dépôts et les teneurs géopédologique de chaque station (**Tableau 44**) sont comparées avec les concentrations en éléments traces dans les lichens : *X. parietina* pour SP 11 (n = 5), *X. parietina* et *P. sulcata* pour EPC 63 (n = 8) et *X. parietina*, *P. sulcata* et *E. prunastri* pour EPC 08 (n = 5). À ces organismes corticoles sont ajoutées des mousses terricoles (*H. cupressiforme* et *Thuidium tamariscinum* (Hedw.) B., S. & G.) échantillonnées durant la campagne de 2008 par Gandois (2009) (**Tableau 45**).

**Tableau 44.** Dépôts hors couvert (HC) et sous couvert (SC) en éléments traces durant la campagne 2007–2008 (Gandois, 2009) et composition géopédologique (CG) de trois stations RENECOFOR

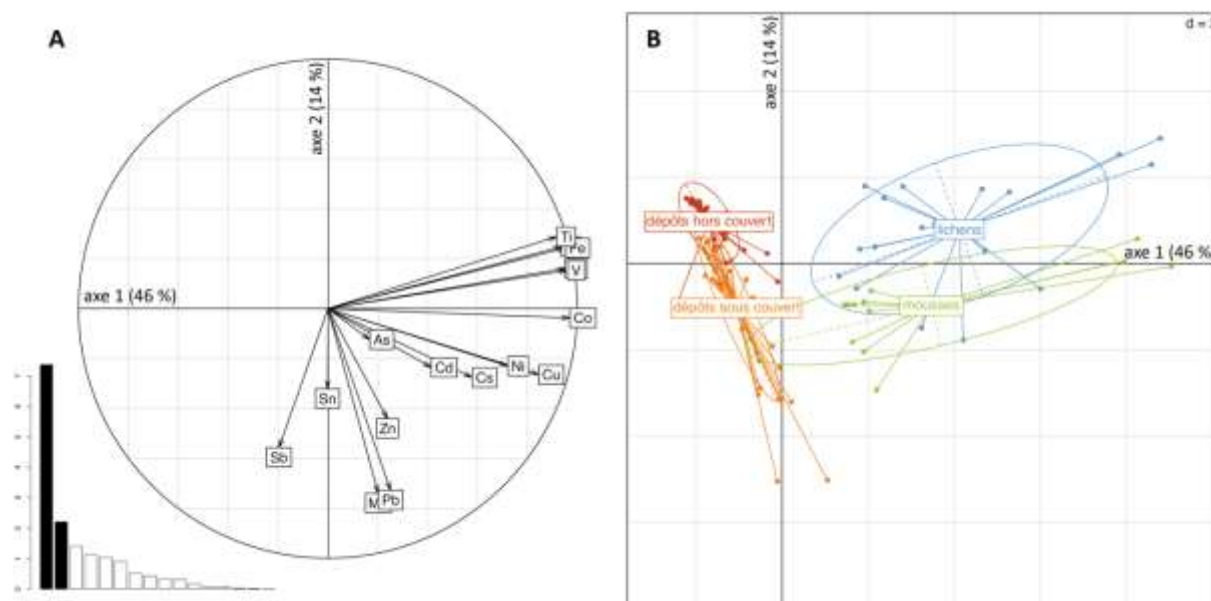
	SP 11			EPC 63			EPC 08		
	HC (g·ha <sup>-1</sup> ·a <sup>-1</sup> )	SC (g·ha <sup>-1</sup> ·a <sup>-1</sup> )	CG (µg·g <sup>-1</sup> )	HC (g·ha <sup>-1</sup> ·a <sup>-1</sup> )	SC (g·ha <sup>-1</sup> ·a <sup>-1</sup> )	CG (µg·g <sup>-1</sup> )	HC (g·ha <sup>-1</sup> ·a <sup>-1</sup> )	SC (g·ha <sup>-1</sup> ·a <sup>-1</sup> )	CG (µg·g <sup>-1</sup> )
Al	40,26	318,82	70 064,38	51,82	223,44	66 762,00	94,79	206,44	77 745,58
As	1,14	1,45	10,15	0,97	4,87	13,73	1,35	2,65	44,01
Cd	0,22	0,35	0,38	0,69	0,17	0,27	1,28	0,54	0,42
Co	0,16	0,70	13,17	0,13	0,30	12,61	0,24	0,46	3,61
Cr	0,72	0,90	106,50	0,73	1,35	90,98	0,96	1,43	103,08
Cs	0,07	0,13	9,11	0,08	1,18	9,41	0,19	0,52	5,84
Cu	8,47	16,29	17,70	7,72	11,28	23,75	11,91	13,34	30,11
Fe	19,19	156,52	37 905,26	27,25	103,39	35 939,84	59,56	111,65	32 466,44
Mn	20,11	288,50	446,71	23,66	547,42	819,69	45,73	1 465,02	280,51
Ni	6,54	5,75	43,09	3,84	3,16	33,55	6,95	6,37	11,79
Pb	2,18	48,66	24,45	2,37	21,01	28,87	11,40	29,07	37,11
Sb	6,50	10,07	0,72	0,60	5,94	0,95	1,82	7,98	2,20
Sn	0,71	2,36	2,89	0,59	2,97	4,15	0,86	78,92	3,78
Sr	–	–	217,20	–	–	108,06	–	–	64,44
Ti	0,56	3,19	4 573,03	0,58	3,00	4 124,72	1,03	1,69	6 155,31
V	2,72	3,16	109,20	2,20	2,35	118,58	5,35	3,90	110,16
Zn	217,68	95,19	97,45	465,76	115,72	76,72	182,15	213,69	48,12
La	0,03	–	35,61	0,05	–	26,89	0,05	–	26,25
Ce	0,05	–	69,21	0,08	–	50,09	0,06	–	53,21
Pr	0,01	–	7,41	0,01	–	5,18	0,01	–	5,94
Nd	0,03	–	30,41	0,05	–	20,06	0,03	–	21,78

**Tableau 45.** Nombre d'échantillons de chaque espèce : X. parietina (Xp), P. sulcata (Ps), E. prunastri (Ep), H. cupressiforme (Hc) et T. tamariscinum (Tt)

	lichens			mousses	
	Xp	Ps	Ep	Hc	1999
SP 11	5				3
EPC 63	3	5		3	3
EPC 08	1	2	2	3	

### I. 3. 1. Relations entre les éléments

L'analyse multivariée réalisée sur l'ensemble des concentrations en éléments traces (sauf Sr) des lichens, des mousses et des dépôts (**Figure 82**) permet de distinguer les différents types d'échantillons. Les organismes accumulateurs sont influencés par le premier axe (46 % de la variance), lui-même caractérisé par des éléments fortement liés avec la lithologie (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti et V). À l'inverse, comparés aux lichens et aux mousses, les dépôts hors et sous couvert ne sont pas influencés par cet axe, et par conséquent, par ces éléments. En revanche, certains échantillons de dépôts sous couvert sont influencés par le second axe (14 % de la variance), guidé par Mn, Pb, Sb, Sn et Zn. Ce deuxième axe permet également de discriminer légèrement les mousses des lichens ( $p < 0,001$ , test de Student).



**Figure 82.** ACP basée sur les concentrations en éléments traces centrées-réduites des lichens corticoles ( $n = 18$ ), des mousses terricoles ( $n = 12$ ), des dépôts hors couvert ( $n = 42$ ) et des dépôts sous couvert ( $n = 42$ ) des trois stations SP 11, EPC 63 et EPC 08 : représentation par variable (A) et par observation en distinguant la nature des échantillons (B)

Ces groupes d'éléments extraits de l'ACP nous servent de base pour explorer les relations existant entre eux à partir des différentes matrices (lichens, mousses, dépôts et géopédologie) : Co (pour l'axe 1), Mn, Pb et Zn (pour l'axe 2) et Cd et Cu. Pour une meilleure lisibilité, les concentrations ont été normalisées à Al. La première relation rend compte de deux éléments situés sur le premier axe : Co et Cu (**Figure 83 A**). Les signatures spécifiques de chacune des matrices permettent de dissocier les unes des autres, à l'exception des lichens et des mousses qui sont légèrement confondus entre eux ( $Co/Al_{mousse} > Co/Al_{lichen}$ ). La composition géopédologique de EPC 08 se différencie de ceux des deux autres stations par des rapports Co/Al plus faibles. Cette distinction ne s'observe pas dans les autres matrices (lichens, mousses ou dépôts). Les deux rapports étudiés des dépôts hors couvert sont plus importants, quelle que soit la station, que ceux des dépôts sous couvert.

La deuxième relation étudiée concerne Pb (influencé par l'axe 2) et Cd (faiblement influencé par les deux premiers axes de l'ACP, **Figure 83 B**). Dans ce cas, la signature lithologique présente peu de différence entre les stations, à l'exception de EPC 63 qui montre une amplitude du rapport Pb/Al plus importante liée à la diminution de la teneur en Pb avec la profondeur le long du profil pédologique. Les lichens et les mousses sont situés entre le pôle « géopédologie » et le pôle « dépôt », les mousses plus proches du second pôle que les lichens. La station EPC 08 apparaît la plus enrichie en Pb et en Cd relativement à Al, tant dans les deux organismes accumulateurs que dans les dépôts hors et sous couvert. Ceci est en lien avec le facteur d'enrichissement plus fort dans cette station (**Figure 38**). L'appauvrissement du rapport Cd/Al dans les pluviollessivats, comparativement aux dépôts totaux, n'est pas enregistré par les lichens, et peu par les mousses.

La troisième relation prend en compte deux éléments influencés par l'axe 2 : Mn et Zn (**Figure 83 C**). Dans ce cas, les signatures géopédologiques des trois stations sont bien distinctes, les lichens possèdent des rapports Mn/Al plus faibles que les mousses, et les dépôts sont aussi marqués par une différenciation sur ce même rapport ( $Mn/Al_{sc} > Mn/Al_{hc}$ ). Les lichens sont situés à l'intermédiaire entre la géopédologie et des dépôts hors couvert alors que les mousses le sont entre la géopédologie et les pluviollessivats.

Enfin, la dernière relation étudiée concerne les terres rares avec les rapports La/Nd en fonction de Ce/Al (**Figure 83 D**). Les teneurs en ces éléments dans les dépôts hors couvert étant inférieures aux limites de détection, ces dépôts ne sont pas pris en compte dans la relation. Les groupes géopédologiques et les lichens sont les matrices les plus homogènes entre les stations pour ces rapports. À l'inverse, les mousses et dans une plus large mesure les pluviollessivats présentent une plus forte variabilité, en particulier pour les dépôts sous couverts de EPC 08, station pour laquelle la signature lithologique est totalement gommée chez les mousses.

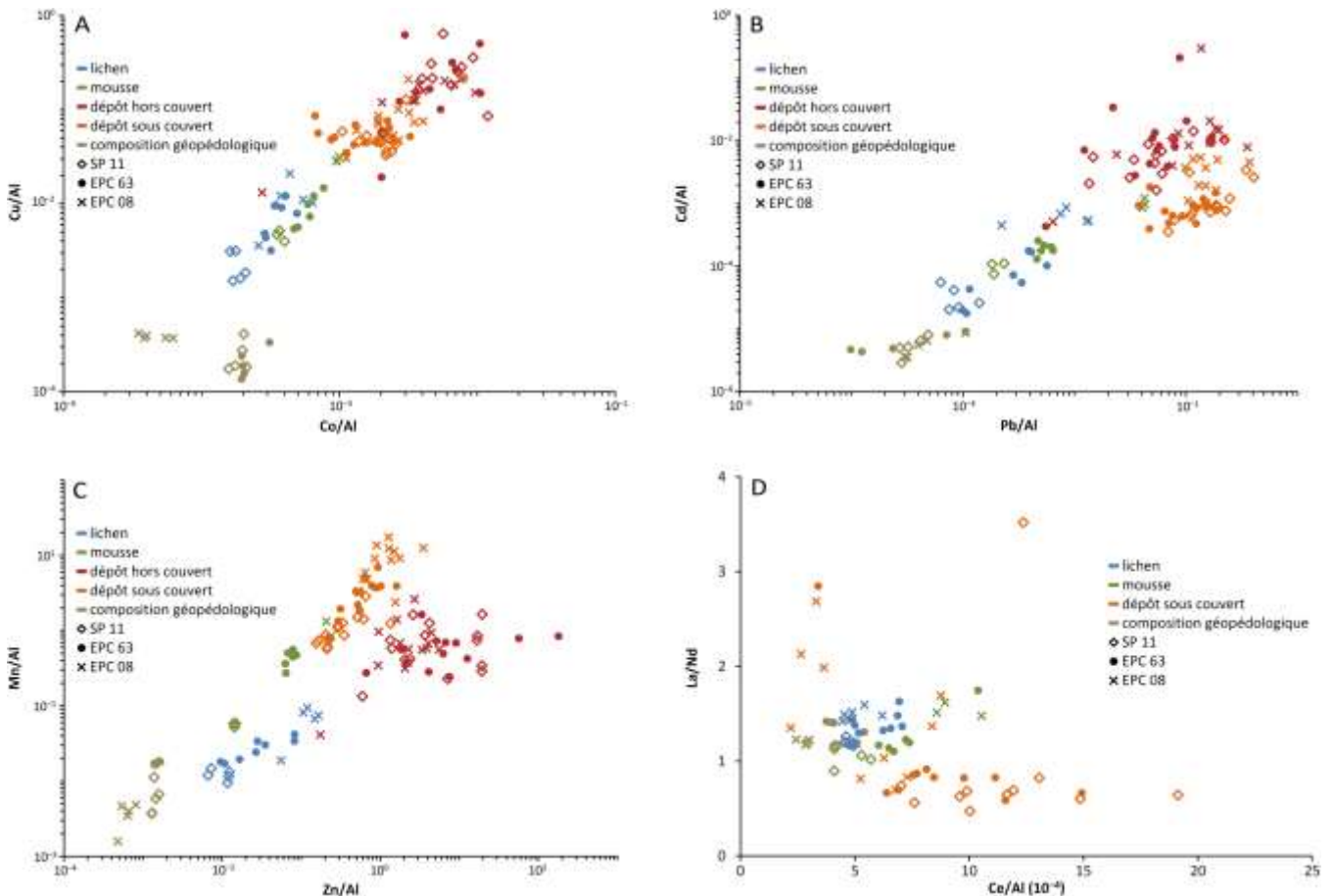


Figure 83. Relations entre éléments traces normalisés : Cu/Al vs Co/Al (A), Cd/Al vs Pb/Al (B), Mn/Al vs Zn/Al (C) et La/Nd vs Ce/Al (D)

### I. 3. 2. Influence des dépôts sur la bioaccumulation

Les dépôts hors et sous couverts ne comportant pas les mêmes signatures géochimiques que la géopédologie locale (après normalisation à Al), il devient possible de tracer les éléments chimiques accumulés dans les lichens et les mousses : quelle est la part des dépôts ? quelle est l'influence du couvert végétal ? qu'en est-il du ré-ennoiement de poussières ?

#### Dépôts atmosphériques vs composition géopédologique

Bien que certains auteurs aient tenté de mettre en lien les concentrations en métaux dans les dépôts humides avec les teneurs dans les mousses (Berg *et al.*, 1995 ; Amblard-Gross *et al.*, 2004), il semble difficile d'extrapoler leur travail ici, en particulier avec de nombreuses espèces étudiées (aux écologies variées) dans des stations ne possédant pas de contraste de contamination suffisant. En revanche, les signatures géochimiques (rapports entre éléments) peuvent être comparées entre les différentes matrices (Figure 83). Ces signatures enregistrées dans les différents bioaccumulateurs sont cohérentes avec les signatures géopédologiques locales. Ainsi, les lichens et les mousses se situent entre deux pôles : celui de la géopédologie et celui des dépôts. Pour EPC 08, la part des dépôts est toujours plus importante comparée aux deux autres stations : d'importants dépôts métalliques ont été identifiés sur ce site (Hernandez *et al.*, 2003 ; Gandois *et al.*, 2010c). À l'inverse, la part géopédologique domine dans la station de EPC 63, la lithologie magmatique caractéristique de cette station étant plus riche en éléments traces que pour les roches sédimentaires (Février-Vauleon, 2000). La comparaison entre les lichens corticoles et les mousses terricoles permet de mettre en évidence une proximité plus accrue des lichens vers le pôle géopédologique pour de nombreux rapports élémentaires (Co/Al, Cd/Al,

Pb/Al et Mn/Al). Cela indique un enregistrement environnemental local pour les lichens et plus lointain pour les mousses, comme déjà souligné par certains auteurs (Čeburnis et Valiulis, 1999 ; Szczepaniak et Biziuk, 2003).

La première explication concernant les différences observées entre les lichens et les mousses réside dans leurs diversités morphologiques et écophysiologicals (déjà évoqué, § 1.1.1 de cette présente partie). Les différences de concentrations entre ces deux organismes (**Figure 35**) montrent que les lichens sont plus sensibles aux dépôts secs et aux éléments associés aux particules (éléments lithogéniques) par un ré-envolement de poussières (Boonpragob et Nash, 1990), alors que les mousses sont plus enclines à enregistrer les dépôts humides (Bates, 1992), comme déjà observé par Reimann *et al.* (1999). L'hypothèse d'une contamination par le ruissellement le long du tronc pour les lichens peut être écartée, la végétation influençant davantage la composition des mousses. Une seconde raison des différences observées peut être attribuée à la période d'intégration des éléments chimiques inertes pour l'organisme, et par conséquent de l'accumulation de ces éléments depuis l'atmosphère (Nieboer *et al.*, 1978 ; Walther *et al.*, 1990). Bien que l'âge de l'organisme soit difficilement identifiable, nous pouvons considérer que les âges des lichens sont supérieurs à ceux des mousses : de l'ordre de la décennie pour les lichens (prélèvement du thalle entier) et de l'année pour les mousses (derniers brins récoltés).

### Influence du couvert végétal

Dans toute relation distinguant les signatures des dépôts hors couvert et sous couvert (Cd/Al, Mn/Al et Zn/Al, **Figure 83 B-C**), les mousses terricoles enregistrent la signature géochimique du dépôt sous couvert, et les lichens corticoles, celle du dépôt hors couvert. Les mousses sont donc plus sensibles à la végétation alentours à travers les pluviollessivats. En effet, la végétation joue un double rôle en tant que source (relargage des éléments au contact des dépôts) ou puits (assimilation d'une part des dépôts atmosphériques par le feuillage), comme cela est connu pour les éléments majeurs tels que Mg, K ou Ca (Ford et Deans, 1978 ; Lovett et Lindberg, 1984 ; Probst *et al.*, 1990 ; Dambrine *et al.*, 1995 ; Rodrigo *et al.*, 2003 ; Brecciaroli *et al.*, 2012). Le manganèse, Cd et Zn sont connus pour être en partie conditionnés par la végétation (Gandois *et al.*, 2010c), à travers la récréation foliaire ou par l'écorce comme mis en évidence pour ces trois éléments dans l'expérimentation de désorption (*cf.* § II.3 de la **Partie III**). Le manganèse, par exemple, participe aux cycles biogéochimiques complexes (Pacyna, 1998), et est facilement recyclé par la végétation et assimilé par les mousses. Trois hypothèses sont émises pour expliquer ces différences entre lichens et mousses vis-à-vis de la végétation : (1) le mode de vie de l'organisme pris en compte (corticole vs terricole) pouvant jouer sur l'assimilation préférentielle des pluviollessivats, (2) l'assimilation différentielle des dépôts humides et secs (les pluviollessivats incluent probablement quelques particules déposées en surface du feuillage et remises en solution lors des précipitations préférentiellement captées par les mousses), et (3) leurs rôles physiologiques chez les mousses faisant d'eux des micronutriments (comme Mn).

Il est également connu que la végétation joue un rôle sur le cycle biogéochimique des terres rares par un prélèvement préférentiel des terres rares légères depuis le sol (Stille *et al.*, 2006 ; Liang *et al.*, 2008). L'étude des terres rares chez les lichens montre régulièrement un enrichissement des terres rares légères comparées aux terres rares lourdes. Deux théories ont été formulées pour expliquer cette différence : une meilleure assimilation des terres rares légères (Chiarenzelli *et al.*, 2001) et un lessivage plus poussé des terres rares lourdes (Aubert *et al.*, 2006). Il apparaît que les profils de terres rares dans les lichens sont davantage dépendants de la lithologie locale (**Figure 50**, Agnan *et al.*, 2013b) plutôt que de la végétation au travers des dépôts sous couvert, l'origine de ces éléments dans les pluviollessivats étant issue de la fraction sèche déposée sur les feuilles (Spickova *et al.*, 2010), et donc potentiellement géographiquement moins locale.



### I. 3. 3. Mécanismes d'accumulation des dépôts atmosphériques

L'accumulation des métaux (absorption ou adsorption) lors de l'exposition des lichens à de fins brouillards est un mécanisme rapide (moins d'une semaine, **Figure 60**) sans montrer de seuil de saturation (pour de telles concentrations dans le temps imparti). Il s'agit, néanmoins, d'un dépôt en surface du thalle comme montré par les observations microscopiques (**Figure 62** et **Figure 63**), l'internalisation de particules plombées dans les cellules algales des échantillons de lichens étant très rare (**Figure 64**). L'affinité de sorption dépend cependant de l'élément chimique considéré, Cd étant plus facilement assimilé que Pb aux concentrations étudiées, comme montré par le modèle de bilan de masse (§ II.1.3 de la **Partie III**). En revanche, aucune compétition métallique n'a pu être mise en évidence dans nos conditions d'exposition (**Figure 61**), tant au niveau de la saturation de sites par Pb empêchant la fixation de nouveaux cations métalliques (Cd), qu'au niveau de substitutions d'éléments entre eux (Cd se substituant à Pb), comme ce qui peut être observé pour ces mêmes éléments dans d'autres compartiments, comme les sols (Pokrovsky *et al.*, 2012). Si ces mécanismes ont été montrés pour les lichens à l'échelle atomique (Nieboer *et al.*, 1978 ; Richardson et Nieboer, 1981), ils ne jouent pas de rôle significatif en bioaccumulation pour le temps imparti et dans des conditions proches de la réalité. Des expérimentations complémentaires (temps d'exposition plus long, concentrations supérieures...) seraient nécessaires pour valider ces conclusions. De plus, il serait intéressant de débiter l'exposition par Cd, élément le moins concentré et le moins adsorbable des deux (Elliott *et al.*, 1986).

L'application de diverses solutions (acides et/ou chargée en NaCl) sur des thalles lichéniques ne montre aucun effet sur la bioaccumulation des éléments traces étudiés face à la variabilité naturelle (à l'exception de Ti, **Figure 67**). Seule l'analyse des solutions permet de mettre en évidence un transfert d'éléments lors de l'application d'une solution de percolation, majoritairement influencé par les écorces pour Mn (Godt *et al.*, 1986 ; Probst *et al.*, 1990 ; Levia et Herwitz, 2000), mais aussi pour Cd et Sr (**Figure 70** et **Figure 71**). Ces derniers éléments peuvent être issus soit de la désorption, soit de la mise en solution de particules capturées par le lichen. L'augmentation de la force ionique de la solution apparaît plus influente sur la désorption que la diminution du pH seul dans la gamme observée. En revanche, le couplage de ces deux paramètres implique un effet tampon des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  vis-à-vis des ions  $\text{H}^+$ , neutralisant ainsi les effets, la mobilisation des éléments en solution acide pouvant favoriser l'accumulation des métaux libres par les lichens (Richardson *et al.*, 1984). Pour compléter la compréhension de ces mécanismes de transfert, de nouvelles expérimentations devraient être réalisées sur des périodes plus longues en utilisant des solutions plus contrastées.

### ✂ Synthèse du volet « facteurs d'influence »

---

Dans ce premier volet, divers facteurs capables de modifier l'enregistrement métallique par la bioaccumulation (lichens et mousses) ont été étudiés pour permettre une meilleure interprétation des résultats. Ainsi, l'organisme considéré peut influencer l'accumulation des éléments trace, la morphologie de l'espèce pouvant jouer un rôle sur la capture des particules atmosphériques. La calibration interspécifique n'est pas recommandée pour de faibles contrastes de contamination, la comparaison doit se faire, pour les lichens et les mousses, autant que possible entre des échantillons de même espèce, ou entre échantillons d'espèces différentes mais de même morphologie (thalles foliacés, par exemple). L'espèce du bioaccumulateur est même plus importante que celle de l'arbre support, celui-ci n'influençant pas (ou peu) la bioaccumulation par les lichens ou les mousses. Les écorces ne semblent pas aussi performantes dans la réponse aux dépôts atmosphériques que les lichens dans des environnements dilués comme les écosystèmes forestiers. En effet, les bioaccumulateurs sont influencés par deux sources dominantes concernant les éléments traces : la lithologie locale et les dépôts atmosphériques totaux. Les lichens enregistrent ainsi le contexte environnant plus ou moins local sans pour autant être un instantané de la composition atmosphérique. En revanche, les mousses sont davantage influencées par la végétation au travers des pluviollessivats.

---

## II. Distribution et sources de contamination atmosphérique

La prospection spatialisée des éléments métalliques et azotés à travers la bioaccumulation par les lichens et les mousses permet de définir des cortèges de contaminants caractéristiques de sources naturelles ou anthropiques à différentes échelles. Ainsi, il devient possible de distinguer la contamination locale (à l'échelle de la station) de l'influence plus générale. L'ensemble des données acquises vont donc nous permettre de mieux définir la répartition géographique des éléments chimiques étudiés dans le but de déterminer les sources potentielles. Les différentes échelles d'influences (globale et locale) vont être simultanément étudiées en s'efforçant d'identifier, à chaque fois, les types de sources potentielles (résumées pour chaque élément dans le **Tableau 46**). Les influences globales seront traitées dans un premier temps en distinguant l'effet régional et le fond géochimique (concentration naturelle en une substance chimique dans un milieu, en l'absence d'apport extérieur). La contamination locale fera l'objet d'une deuxième partie. Enfin, une dernière partie sera consacrée à la contamination azotée en effectuant une comparaison avec les dépôts atmosphériques. Pour une meilleure précision dans la comparaison des résultats, les lichens à thalle foliacé seront, dès que possible, privilégiés vis-à-vis des lichens fruticuleux et des mousses.

**Tableau 46.** Sources (en bleu) et origines (en vert) des différents éléments traces dans les environnements forestiers français (d'après nos résultats)

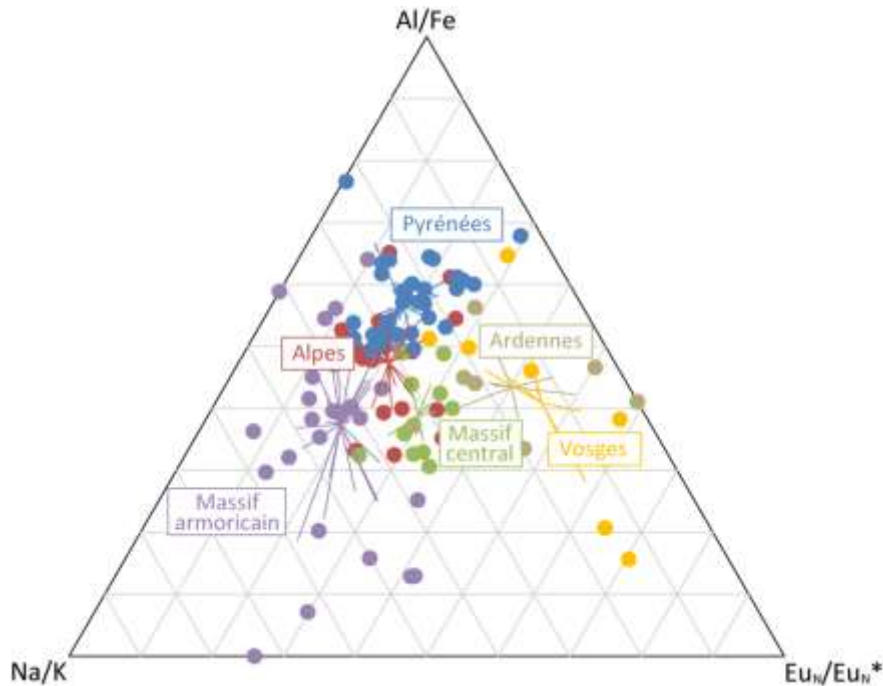
élément	type de source dominante		origine		
	naturelle	anthropique	globale	régionale	locale
Al	■		■	■	
As	■		■		■
Cd		■			■
Co	■		■		
Cr	■		■		
Cs	■	■			■
Cu		■		■	
Fe	■		■	■	
Mn					■
Ni	■		■	■	
Pb		■		■	■
Sb		■	■	■	
Sn		■	■	■	
Sr	■		■	■	
Ti	■		■	■	
V	■		■	■	
Zn		■			■

## II. 1. Distribution régionale et fond géochimique en éléments traces

Dans « influence globale », nous considérons deux types d'influences : l'effet régional que l'on retrouve dans toutes les stations d'une même région (e. g. Massif armoricain, Alpes ou Pyrénées) et le bruit de fond que l'on retrouvera dans toutes les stations étudiées. Ce dernier dépend bien évidemment de l'échelle considérée. Les données de bioaccumulation métallique par les lichens et les mousses nous permettent de caractériser cette influence globale en discernant les deux échelles précédemment définies (régionale et nationale pour le fond géochimique).

### II. 1. 1. Influence régionale de l'enregistrement par les lichens

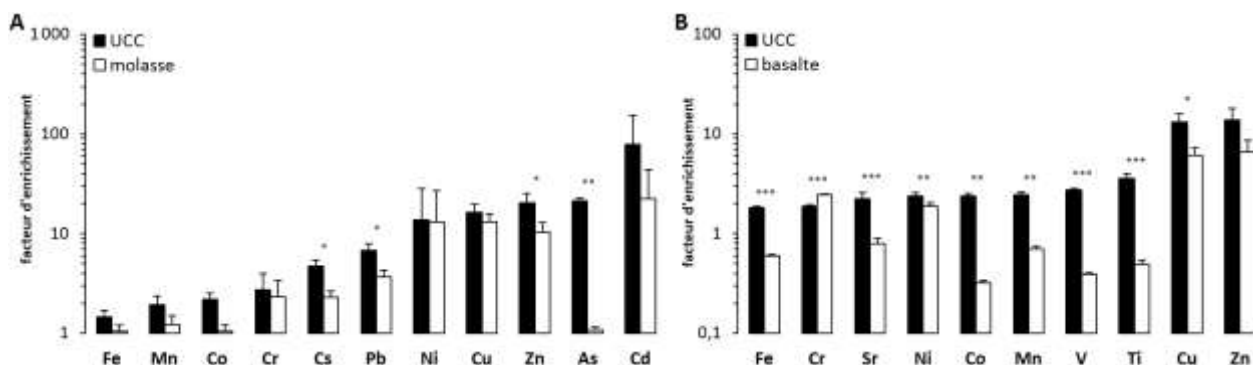
La comparaison des profils de terres rares des lichens prélevés dans différentes régions (**Figure 47**) nous permet de mettre en évidence une forte influence régionale dans les éléments bioaccumulés, régionalisme déjà mis en évidence par un transect national (Agnan *et al.*, 2013a). Cette influence peut être expliquée par la mise en suspension de poussières lithologiques régionales, gardant ainsi la signature en terres rares de la roche dominante (**Figure 50**). Ceci est très marquant pour l'anomalie en Eu, positive dans les lichens poussant en environnement basaltique (Weill et Drake, 1973) et négative dans ceux des environnements granitiques (Vidal *et al.*, 1984). Des rapports intermétalliques ont été mis au point pour tracer les particules atmosphériques (Azimi, 2004) : Mn/V et Fe/Mg pour la combustion de charbon (Rahn et Lowenthal, 1984), Cu/Sb pour le trafic routier (Stechmann et Dannecker, 1990 ; Weckwerth, 2001 ; Sternbeck *et al.*, 2002), Al/Fe pour la mise en suspension de particules terrigènes, Na/K pour l'océanité... Les deux derniers rapports ont été étudiés chez les lichens, mis en relation avec un troisième indicateur d'ordre lithologique : l'anomalie en Eu (**Figure 84**). Pour une meilleure comparaison, seuls des échantillons de lichens foliacés sont considérés ici, en privilégiant dans l'ordre *X. parietina*, puis *P. sulcata*, et enfin *H. physodes* (n = 107). Le diagramme ternaire ainsi obtenu permet de distinguer les différentes régions : les stations du Massif armoricain influencées par les embruns marins (Na/K), les Vosges et les Ardennes, et dans une moindre mesure le Massif central et certaines stations du Massif armoricain par l'anomalie en Eu ( $Eu_N/Eu_N^*$ ), et les Pyrénées et les Alpes par la mise en suspension de particules terrigènes (Al/Fe). Les éléments accumulés par les lichens sont donc fortement influencés par les conditions régionales liées à l'atmosphère, la lithologie ou encore les océans.



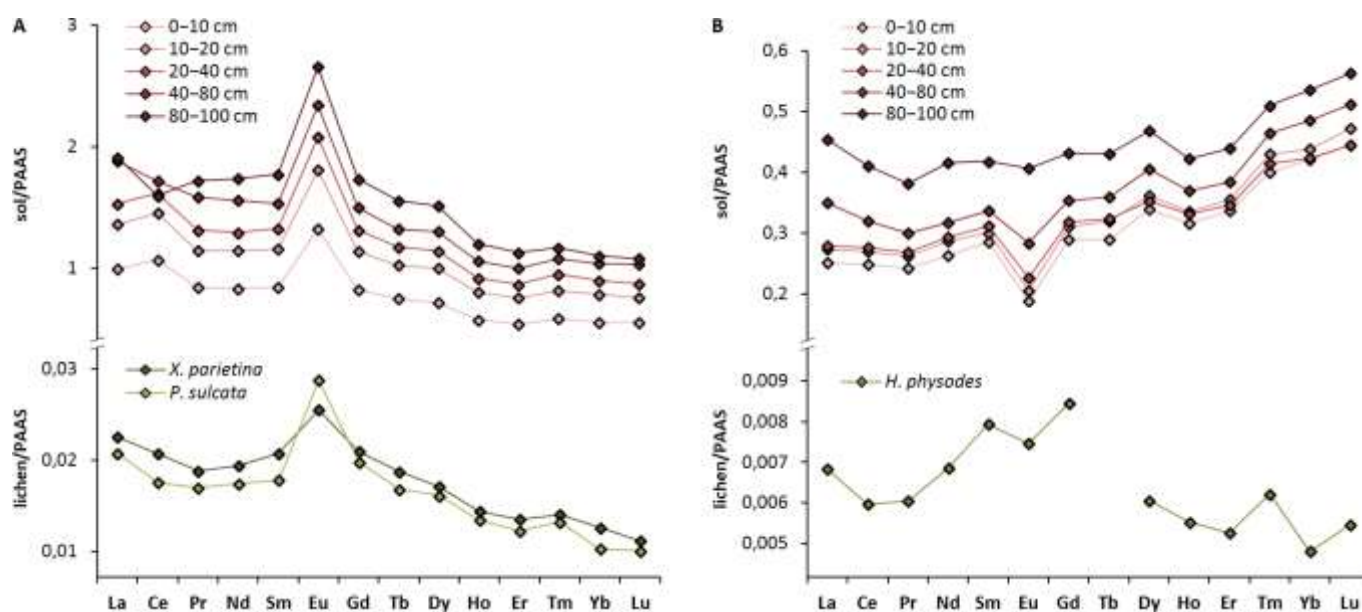
**Figure 84.** Diagramme ternaire entre trois marqueurs géochimiques (après transformation logarithmique et réduction de l'échelle à 0–1) : Al/Fe, l'anomalie en Eu ( $Eu_N/Eu_N^*$ ) et Na/K ( $n = 107$ ). Les couleurs distinguent les différentes régions : Pyrénées (bleu), Massif central (vert), Alpes (rouge), Vosges (orange), Ardennes (gris), Massif armoricain (violet)

Cette influence régionale pose problème lorsque l'on cherche à comparer des stations de régions distinctes. Ceci est particulièrement vrai pour déterminer le facteur d'enrichissement : l'UCC pris comme référence est intéressant pour une comparaison à petite échelle mais ne permet pas de distinguer l'impact anthropique de l'apport régional « naturel » (lithologie, embruns marins...). Pour illustrer ce propos, nous avons choisi de comparer les facteurs d'enrichissement selon le normalisant pris en compte (UCC et roche locale) au travers de deux exemples (**Figure 85**) : une roche sédimentaire dans le Tarn avec Castelnau-de-Lévis (N'Guessan *et al.*, 2009) et une roche magmatique dans le Massif central avec EPC 63 (Liotard *et al.*, 1988). On observe des comportements différents selon l'élément considéré, l'enrichissement pouvant être relativement semblable (e. g. Cr ou Ni) comme très variant (e. g. As et Cd à Castelnau-de-Lévis avec respectivement –95 et –72 %, Co et Ti à EPC 63 avec respectivement –87 –86 %). En effet, la teneur en As dans la molasse toulousaine est plus élevée que celle de l'UCC (N'Guessan *et al.*, 2009), expliquant les enrichissements assez importants en As dans les stations tarnaises. Le choix du normalisant apparaît donc primordial comme déjà évoqué pour les sols et les sédiments (Hernandez *et al.*, 2003 ; N'Guessan *et al.*, 2009). Ceci n'exclut en aucun cas l'enrichissement local effectivement présent, mais permet de distinguer l'enrichissement naturel de l'enrichissement anthropique. La source lithologique, voire géopédologique, doit être précisée : l'influence locale est-elle propre à la roche ou au sol, lui-même influencé par la végétation ? Pour y répondre, une comparaison est réalisée entre les terres rares des lichens et ceux des sols locaux de différentes profondeurs (données RENECOFOR/ONF). Les profils normalisés de terres rares des lichens sont donc confrontés aux profils des différents horizons de sol (**Figure 86**). Deux stations les plus illustratives ont été choisies – EPC 63 (Massif central) et PM 72 (Massif armoricain) – par rapport aux gradients existant le long du profil pédologique : accentuation ou inversion d'anomalies. Concernant EPC 63, les cinq profils pédologiques sont relativement semblables à l'exception de l'anomalie positive en Eu s'intensifiant avec la profondeur et de l'anomalie en Ce devenant négative en profondeur. Les profils des deux espèces de lichens (*X. parietina* et *P. sulcata*) se rapprochent des horizons profonds des profils de sols (40–100 cm), davantage caractéristique de la lithologie (comme observé en **Figure 50 A**). Pour le second exemple, les profils pédologiques semblent beaucoup moins proches du profil lichénique (*H. physodes*), principalement pour les terres rares lourdes très enrichies pour les sols. Ceci peut être expliqué par deux faits : une lithologie régionale moins homogène et donc moins robuste pour transmettre sa signature aux particules atmosphé-

riques, et des concentrations en terres rares plus faibles (cf. le rapport sol/PAAS). Concernant les terres rares légères, l'enrichissement relatif en La observé dans les lichens est également présent dans l'horizon profond (80–100 cm). Il semble donc que, pour des éléments traces sans rôle physiologique tels que les terres rares, l'accumulation par les lichens soit peu influencée par la litière du sol, mais davantage par les poussières lithologiques régionales.



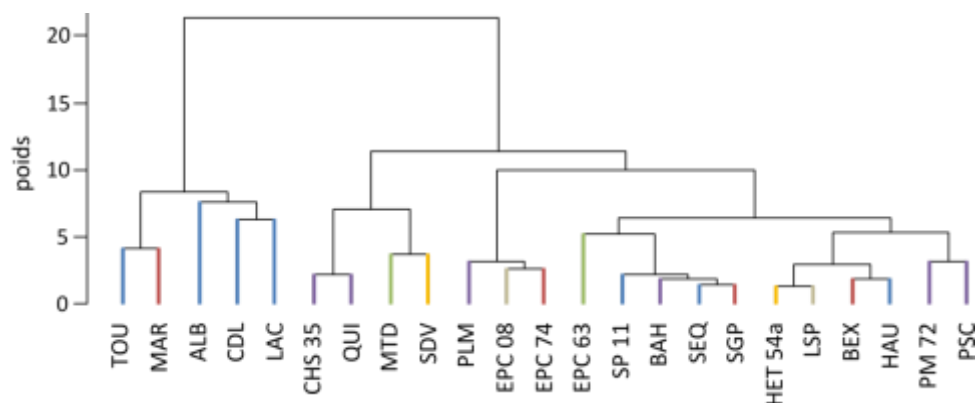
**Figure 85.** Comparaison des normalisants des facteurs d'enrichissement de *X. parietina* (normalisé à Al) : UCC et molasse locale (N'Guessan et al., 2009) pour Castelnaud-de-Lévis dans le Tarn ( $n = 3$ , **A**) et UCC et basalte local (Liotard et al., 1988) à EPC 63 dans le Massif central ( $n = 3$ , **B**) (\* $p < 0,05$ , \*\* $p < 0,01$  et \*\*\* $p < 0,001$ , test de Student)



**Figure 86.** Comparaison des profils de terres rares normalisés au PAAS entre les échantillons de lichens actuels (en vert) et les différents horizons (0 à 1 m) de sol (en rouge) de deux placettes forestières : EPC 63 (**A**) et PM 72 (**B**) (d'après les données de RENECOFOR/ONF)

Nous cherchons maintenant à connaître la part de l'influence régionale dans l'enregistrement des éléments traces par les lichens dans le but de comprendre les dépôts atmosphériques. En s'appuyant sur les concentrations des 17 éléments étudiés jusqu'ici, un dendrogramme est réalisé pour dresser les relations existant entre les 23 stations (**Figure 87**). L'effet régional constaté jusqu'alors apparaît moins net. En effet, bien que la majorité des stations tarnaises (ou à proximité du département) soient regroupées ensemble (Toulouse (TOU), Albi (ALB), Castelnaud-de-Lévis (CDL) et Lacaune (LAC)), deux autres en sont éloignées (Le Séquestre (SEQ) et Hautpoul (HAU)). Il en va de même pour les autres régions (Vosges, Ardennes, Massif central...). Quelques convergences sont expliquées par des similitudes pour certains éléments : concentrations très élevées en Cs pour les stations du Mont-Dore (MTD) et de Saint-Dié-des-Vosges (SDV), concentrations élevées en Mn et Sr pour

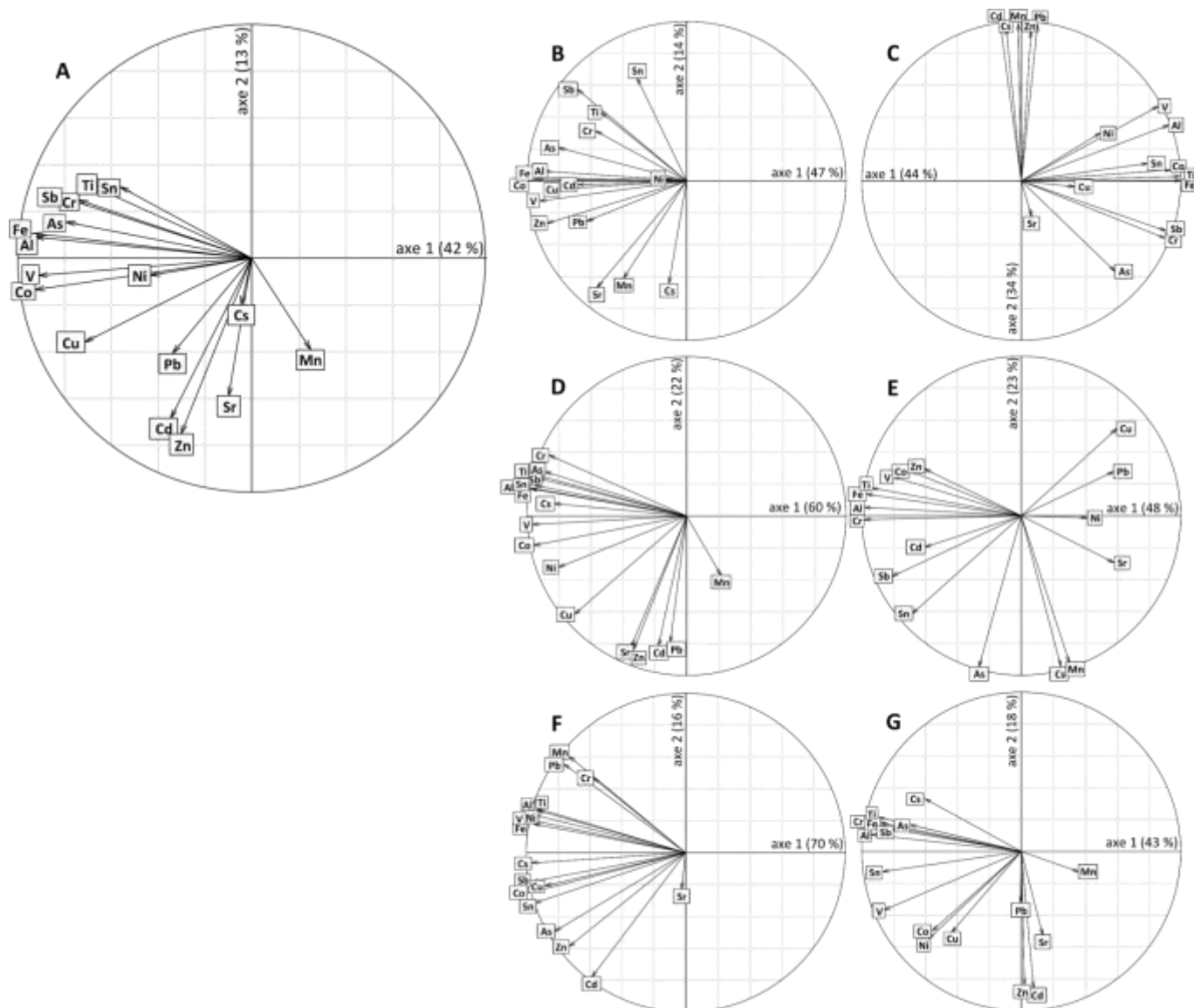
Quimperlé (QUI) et CHS 35 (**Figure 38**). Le régionalisme s'efface donc devant une influence plus marquée localement.



**Figure 87.** Dendrogramme basé sur la distance euclidienne et la méthode d'agrégation de Ward entre les stations distinguées par régions (bleu : Pyrénées, vert : Massif central, rouge : Alpes, orange : Vosges, gris : Ardennes, violet : Massif armoricain) à partir des concentrations en éléments traces des lichens foliacés ( $n = 23$ )

Pour continuer cette investigation des sources en éléments traces d'un point de vue spatialisé, une ACP est réalisée sur ces mêmes données en distinguant les six régions d'étude (**Figure 88**). Dans toutes les ACP sans exception, le premier axe (entre 43 et 70 % de la variance) inclut des éléments à forte affinité avec les oxydes (**Annexe 1**) caractérisant l'influence lithologique : Al, As, Co, Cr, Fe, (Ni), Sb, Sn, V et Ti (Bargagli *et al.*, 2002 ; Szczepaniak et Biziuk, 2003 ; Basile *et al.*, 2008). Des spécificités régionales s'observent néanmoins : éléments supplémentaires à ce cortège comme dans les Ardennes et les Vosges (Cd, Zn...) ou éléments manquants (comme As dans les Vosges). En effet, pour les Vosges, les éléments supposés lithogéniques (valeurs négatives de l'axe 1) sont opposés aux éléments typiquement anthropiques tels que Pb et Cu (secteurs énergétique et industriel), impliquant une opposition et non une complémentarité des sources et/ou des mécanismes mis en jeu entre l'émission dans l'atmosphère et l'enregistrement dans les lichens. Quant aux Ardennes, tous les éléments semblent influencés par un premier axe robuste (axe le plus important avec 70 % de la variance), rendant l'identification des sources difficile, qui laisse supposer que les éléments anthropogéniques appartiennent au même cortège que les éléments lithogéniques (*i. e.* confondus dans le bruit de fond régional). Ceci implique une contamination d'ordre régionale à cette échelle. Les deuxièmes (et troisièmes non montrés ici) axes des ACP régionales met en évidence des sources additionnelles : (1) anthropogéniques (Cd, Cs, Cu, (Ni), Pb, Sr, Zn...) bien marquées dans le Massif central, les Alpes et le Massif armoricain, et (2) biogéniques (Mn, souvent lié à Cd, Pb et Sr par leur capacité à être libérés par la végétation, Gandois *et al.*, 2010c) comme dans les Pyrénées, dans les Alpes (selon le troisième axe non montré). Des relations sont fréquemment retrouvées au sein des différentes régions. C'est le cas, notamment, de Cd-Zn, ayant tous les deux des caractéristiques physico-chimiques proches en dépit de rôles biologiques très différentes (Zn étant biogénique contrairement à Cd, **Annexe 1**), ce qui leur confère une proximité comportementale dans l'environnement (**Figure 33 A**). Ainsi, de nombreux auteurs les retrouvent également associés entre eux (Nimis *et al.*, 2000 ; Brunialti et Frati, 2007 ; Gandois *et al.*, 2010c).

Les lichens enregistrent donc très bien le signal régional, en particulier à travers les éléments présents dans les particules lithologiques issues de l'érosion des roches et des sols (la dissolution totale entraîne une prise en compte des particules silicatées probablement déposées en surface des thalles). Les influences autres que lithologique (activité anthropique, recyclage biologique...) apportant des cortèges élémentaires différents arrivent en second lieu.



**Figure 88.** ACP basées sur les concentrations en éléments traces centrées-réduites des échantillons actuels de lichen foliacés : représentation par variable, toute région confondue ( $n = 107$ , **A**), Pyrénées ( $n = 35$ , **B**), Massif central ( $n = 10$ , **C**), Alpes ( $n = 20$ , **D**), Vosges ( $n = 7$ , **E**), Ardennes ( $n = 7$ , **F**) et Massif armoricain ( $n = 28$ , **G**)

## II. 1. 2. Fond géochimique et distribution régionale

Après avoir caractérisé l'influence de l'échelle régionale sur la bioaccumulation par les lichens, nous allons maintenant changer d'échelle pour évaluer le niveau de base – ou bruit de fond – que l'on rencontre naturellement sans apport extérieur à l'échelle nationale. La notion de fond géochimique peut être un paramètre robuste à ces fins (Hawkes et Webb, 1962). Il permet, en effet, de caractériser les niveaux d'enregistrement de base spécifique de la zone géographique étudiée.

### Détermination du fond géochimique

Le fond géochimique est basé sur la moyenne ( $\mu$ ) et l'écart type ( $\sigma$ ) de la distribution « naturelle », *i. e.* après élimination des valeurs liées à une possible contamination. Il se détermine par la relation suivante :

$$\text{fond géochimique} = \mu \pm 2\sigma$$



La limite supérieure (ou niveau seuil) de ce fond géochimique ( $\mu+2\sigma$ ) est notée  $F_G$ . Pour déterminer la distribution naturelle », de nombreuses méthodes sont mises au point (Matschullat *et al.*, 2000 ; Redon *et al.*, 2013). Nous choisissons d'utiliser la méthode de fonction de distribution qui tient compte d'une distribution naturelle jusqu'à la médiane et évalue les deux derniers quartiles tel un « miroir » des deux premiers (cf. **Annexe 19** pour plus de détail). Pour éviter tout biais méthodologique, nous n'avons considéré que les espèces de lichens foliacés (*X. parietina*, *P. sulcata* et *H. physodes*). Au total, 107 échantillons sont pris en compte en limitant le nombre d'échantillons par stations entre 2 et 5 pour ne pas modifier la représentativité de chaque site (**Tableau 47**). D'autres méthodes de détermination du fond géochimique ont été écartées : trop subjective pour la méthode des fréquences cumulées, pas assez spécifique selon les éléments chimiques pour la méthode des valeurs aberrantes  $4\sigma$ , ou trop restrictive pour la méthode  $2\sigma$  itérative. Le détail des calculs et les résultats de toutes ces différentes méthodes sont présentés en **Annexe 19**.

**Tableau 47.** Valeurs limites du fond géochimique ( $F_G$ ) et proportion de dépassement ( $D$ ) d'après la nouvelle distribution de chaque élément trace des lichens foliacés à l'échelle nationale à partir de la méthode de la fonction de distribution

élément	$F_G$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	D (%)	élément	$F_G$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	D (%)
Al	2 320	16	Ni	3,18	10
As	0,85	17	Pb	5,99	28
Cd	0,25	30	Sb	0,29	23
Co	0,62	13	Sn	0,75	13
Cr	4,23	14	Sr	18,6	21
Cs	0,43	21	Ti	130	23
Cu	9,91	20	V	3,94	11
Fe	1 330	17	Zn	44,8	30
Mn	66,0	27			

### Distribution spatiale des éléments traces

La distribution spatiale des 17 éléments traces est réalisée *via* l'élaboration d'une cartographie à l'échelle nationale représentant l'ensemble de la gamme de chaque élément à partir des données de bioaccumulation par les lichens en y incluant le dépassement du seuil du fond géochimique déterminé précédemment (**Figure 89**). La première observation concerne les éléments lithogéniques (Al, As, Co, Cr, Fe, (Ni), (Sr), V et Ti) avec un nombre de stations dépassant le seuil du fond géochimique limité (excepté Sr et Ti) et pour lesquels un gradient régional s'opère ; les concentrations croissent selon l'axe NO–SE : les stations présentant les concentrations les plus élevées, voire excédentaires au seuil du fond géochimique, se situent dans le quart sud-est de la France (Pyrénées, Alpes et Massif central). Ceci est en adéquation avec les observations effectuées dans le réseau BRAMM (Rausch de Trautenberg *et al.*, 2013). L'explication évoquée est le ré-envolement de particules terrigènes régionales sous climat plus sec (Harmens *et al.*, 2008), corroborant l'observation effectuée dans la **Figure 84** (station des Pyrénées et des Alpes plus proches du pôle Al/Fe). Certaines stations, telles que Le Mont-Dore ou Lacaune, disposent cependant d'une précipitation annuelle identique, voire supérieure, par rapport aux autres régions. L'influence de paramètres environnementaux (pluviométrie et altitude) favorisant les dépôts atmosphériques ne sont donc pas retenus ici pour expliquer à eux seuls la distribution des éléments traces enregistrés. La plupart de ces éléments étant davantage concentrés le long des vallées du Rhône et du Rhin (Rausch de Trautenberg *et al.*, 2013), la production locale n'est pas exclue, ce qui pourrait favoriser une contamination vers les régions environnantes (Alpes et Massif central). Les exceptions de Sr et Ti peuvent s'expliquer par une influence de la lithologie locale sur des terrains riches en Ti pour le Massif central et le Massif armoricain. L'apport transfrontalier constitue également des sources additionnelles potentielles : les pays limitrophes comme l'Allemagne ou l'Espagne pour Cr, ou le transport longue distance comme les remon-

tées de poussières sahariennes (Hamonou *et al.*, 1999 ; Pérez *et al.*, 2006). Les émissions de ces éléments ont fortement diminué ces dernières années (CITEPA<sup>25</sup>), expliquant qu'on les retrouve majoritairement dans le fond géochimique. Le cas de As en est un exemple concret avec une baisse continue des émissions (-51 % entre 2000 et 2010, d'après le CITEPA) par la diminution de la combustion d'énergie fossile, l'amélioration des procédés industriels, et jusqu'à l'interdiction des pesticides arsenicaux dans les années 1990-2000 (Spinosi *et al.*, 2009). Ainsi, cet élément, ancien dangereux polluant, est actuellement inclus dans le groupe des éléments lithogéniques (**Figure 33 A** et **Figure 88**).

À l'inverse de ce premier groupe de métaux, les autres éléments traces présentent une source localisée. L'exemple le plus illustratif est celui de Cs avec quatre sites isolés excédant le seuil supérieur du fond géochimique, dont deux dépassent de loin ce seuil :  $\times 8$  pour Saint-Dié-des-Vosges et  $\times 12$  pour Le Mont-Dore. Des sources ponctuelles, notamment lithogéniques ou anthropiques, sont probables pour expliquer la répartition de ces éléments chimiques ; ces sources sont certainement couplées aux conditions environnementales (climatique et altitudinale) favorisant les dépôts atmosphériques (pour Le Mont-Dore, mais pas pour Saint-Dié-des-Vosges). Le cadmium, Mn Pb et Zn apparaissent comme étant les éléments dépassant ponctuellement le plus fréquemment le seuil du fond géochimique (6 stations sur 23 pour Cd et 8 stations sur 23 pour Mn, Pb et Zn). Trois de ces quatre éléments (Cd, Pb et Zn) constituent des polluants encore bien présents aujourd'hui, malgré la diminution de leurs émissions (-81, -53 et -54 % entre 2000 et 2010, respectivement, d'après le CITEPA). Concernant Cd et Zn, les Ardennes, les Alpes (Martigny et EPC 74), Le Mont-Dore (pour Zn), Toulouse, PM 72 et la pointe bretonne sont les stations les plus affectées, souvent liées aux activités métallurgiques et industrielles. Pour Pb, en plus du trafic, sa présence est souvent liée aux activités métallurgiques (Vosges, Albi, La-caune et CHS 35). Le dépassement enregistré à EPC 08 est cohérent avec les fortes teneurs en Pb dans l'horizon pédologique de surface, mais les résultats de EPC 63 et HET 54a ne corroborent pas (teneurs supérieures dans le sol pour EPC 63 alors que les lichens ne montrent pas de dépassement du seuil, Hernandez *et al.*, 2003). Le manganèse constitue un élément plus complexe dans l'interprétation des sources car fortement influencé par la végétation (*cf.* § 1.3.2 de cette présente partie), et probablement par les précipitations annuelles favorisant la libération de cet élément (EPC 74, Le Mont-Dore, pointe bretonne...). Concernant Cu, seules trois stations dépassent le seuil du fond géochimique (Toulouse, EPC 74 et Martigny) montrant que, malgré la stabilisation des émissions à l'échelle nationale depuis quelques années (-11 % entre 2000 et 2010 d'après le CITEPA), le niveau enregistré dans les sites forestiers ne présente pas de contamination ponctuelle, expliquant sa position intermédiaire entre les éléments lithogéniques et les éléments anthropogéniques dans les ACP nationale et régionales (**Figure 88**). Il en va de même pour Sb et Sn, tous les deux corrélés entre eux (**Figure 33 A**) avec un dépassement enregistré pour Toulouse, Albi et Martigny. Il devient donc intéressant de se pencher sur l'influence locale à l'échelle de la station pour déterminer les origines potentielles de ces cortèges d'éléments.

---

<sup>25</sup> [www.citepa.fr](http://www.citepa.fr)

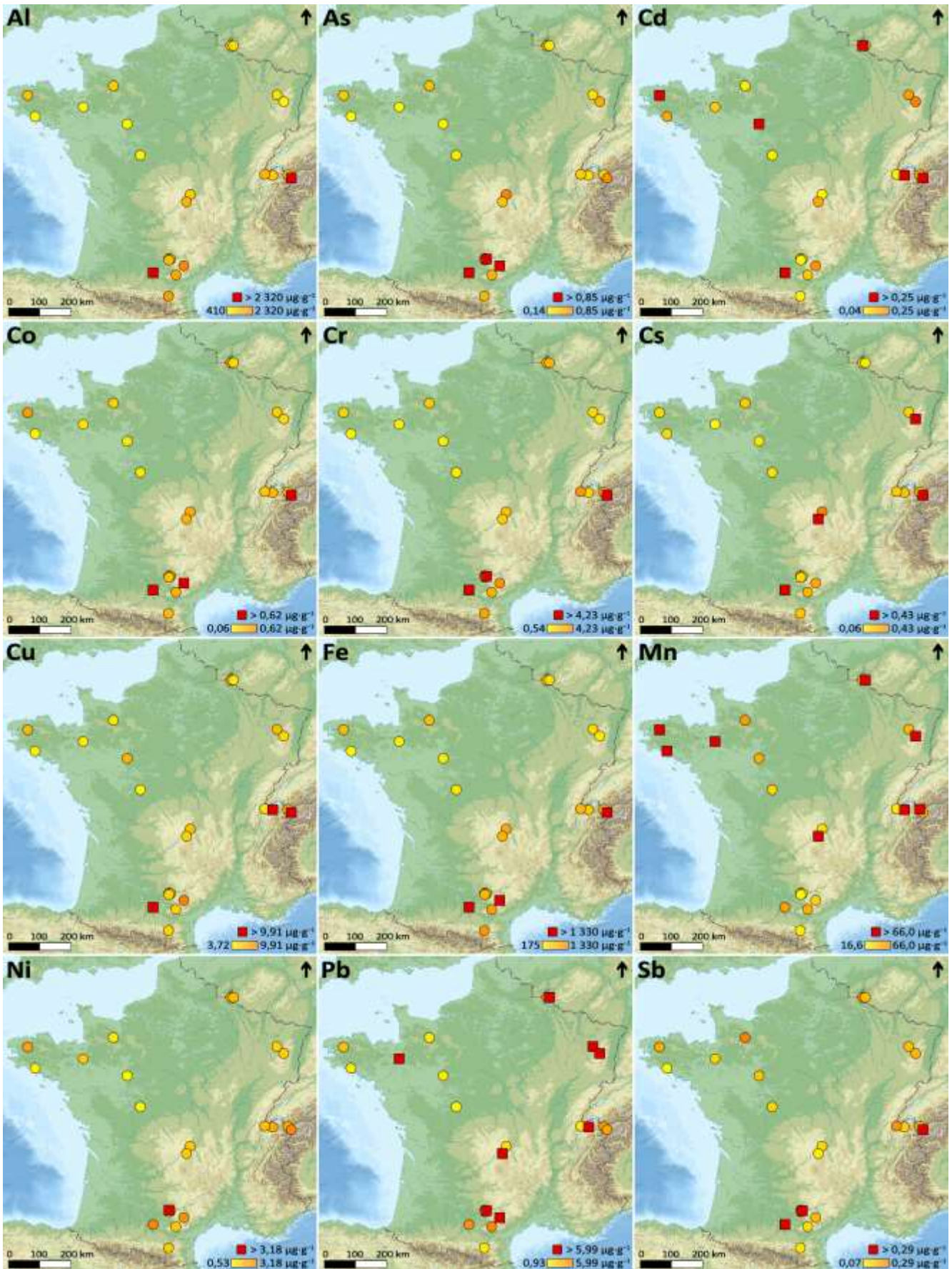


Figure 89. Distribution géographique des teneurs lichéniques (lichens foliacés uniquement) en éléments traces (ronds orangés) et seuil de dépassement du fond géochimique (carrés rouges)



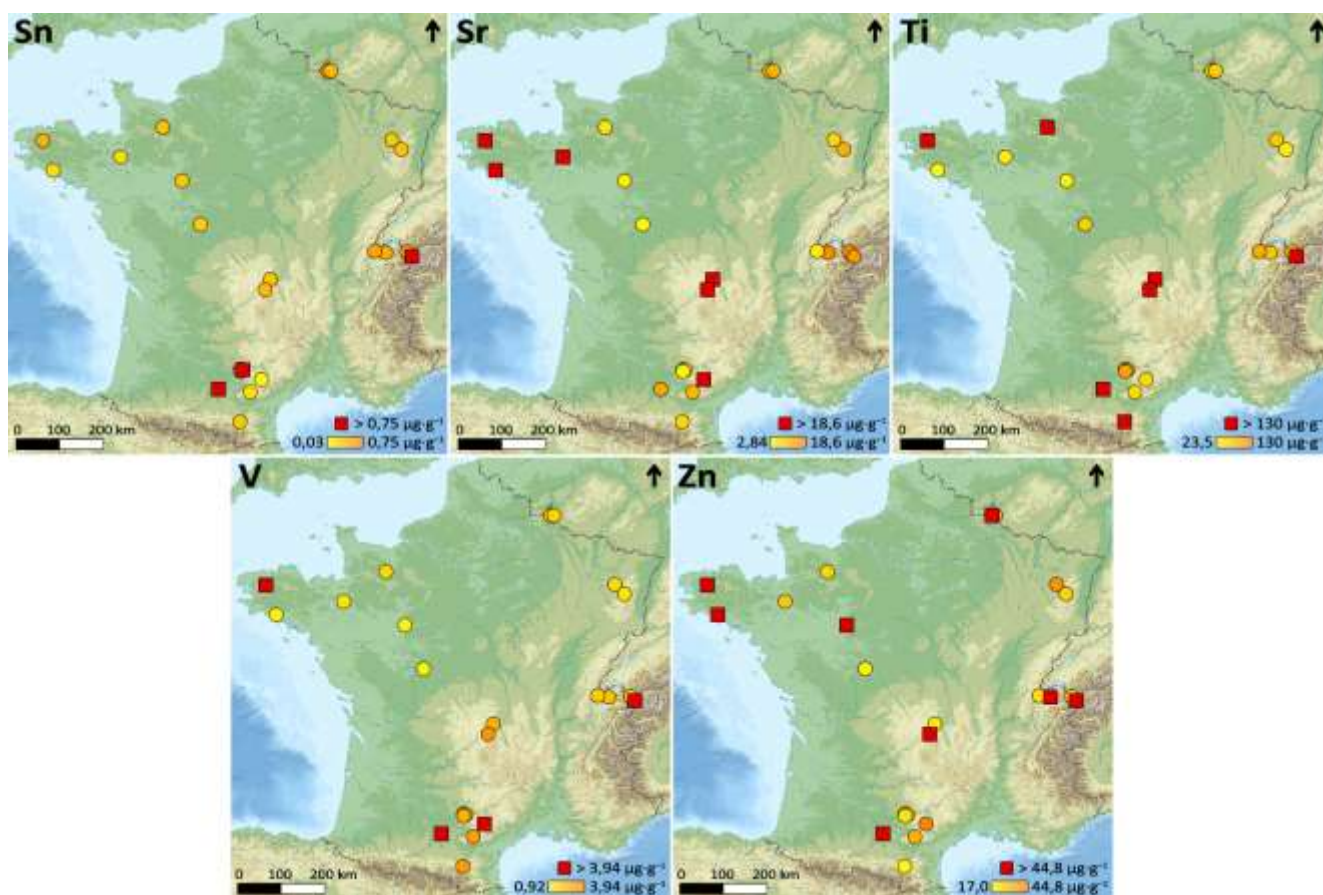


Figure 88 (suite). Distribution géographique des teneurs lichéniques (lichens foliacés uniquement) en éléments traces (ronds orangés) et seuil de dépassement du fond géochimique (carrés rouges)

## II. 2. Sources des contaminations locales en éléments traces

Afin de mieux préciser l'origine des éléments enregistrés par les lichens, un changement d'échelle s'avère indispensable. Nous allons dorénavant nous intéresser à la station à partir des cortèges élémentaires issus de la bioaccumulation en tentant d'expliquer les anomalies rencontrées par région. Les données issues des lichens sont comparées aux résultats des campagnes de 1996, 2000 et 2006 du réseau BRAMM (Rausch de Traubenberg *et al.*, 2013), aux estimations d'émissions du CITEPA<sup>26</sup>, aux registres d'émissions de l'iREP<sup>27</sup> et aux données minières et géochimiques du BRGM<sup>28</sup>.

### II. 2. 1. Pyrénées

La première station d'étude – celle de la périphérie de Toulouse – peut être considérée comme un « témoin positif » car elle constitue, avec celle d'Albi, l'une des rares stations urbaines. Ceci explique les concentrations en métaux, dont 13 dépassent le seuil du fond géochimique, bien que les enrichissements ne soient pas les plus élevés du fait de la forte concentration en Al (**Figure 38**). De nombreux secteurs de production peuvent alors être suspectés : le transport (Al, Co, Cr, Cu, Zn...), l'industrie manufacturière (As, Cr, Cu, Sb et Zn), le traitement

<sup>26</sup> [www.citepa.fr](http://www.citepa.fr)

<sup>27</sup> [www.irep.ecologie.gouv.fr](http://www.irep.ecologie.gouv.fr)

<sup>28</sup> [www.brgm.fr](http://www.brgm.fr)

des déchets (As, Cd, Sb, Sn, V...) et l'énergie (As, Cd, Cr, Fe, Sn, V...). Seul Cs n'est pas souvent considéré dans ces registres d'émissions ; il est difficile d'en interpréter une origine potentielle. Ces nombreux secteurs sont donc à l'origine de divers cocktails de contaminants sans discrimination possible.

Le contexte environnemental d'Albi et de sa banlieue proche (Le Séquestre et Castelnau-de-Lévis) est différent de celui de Toulouse. Le cortège d'éléments dépassant le seuil du fond géochimique dans cette station est plus restreint et caractéristique de secteurs plus spécifiques. La première source évoquée concerne l'exploitation des mines de charbon du bassin houiller de Carmaux-Albi (Carbonifère) au nord d'Albi situé sur les communes de Blaye-les-Mines et de Cagnac-les-Mines (Monnié, 1929). Son exploitation, arrêtée à la fin des années 1950, a probablement fortement impacté la région en métaux jusqu'à aujourd'hui, notamment As, Ni et Pb. Une seconde source potentielle en métaux concerne le secteur de l'industrie, et plus précisément celui du verre avec la verrerie d'Albi (VOA) d'une capacité de 180 000 t dans ces deux fours à combustion continue (d'après la VOA<sup>29</sup>). L'iREP indique des émissions en As, Cd, Cr et Ni : actuellement en diminution, il n'est pas impossible que cette verrerie participe à l'émission d'éléments polluants. Enfin, le traitement des déchets peut également être responsable d'une partie de la contamination enregistrée (comme Sb et Sn dont les facteurs d'enrichissement sont maximaux dans cette station, **Figure 38**), notamment par l'UIOM de Saint-Juéry (nord-est d'Albi) en service entre 1975 et 1999 et aux rejets atmosphériques jugés peu conformes par l'Institut National de Veille Sanitaire (INVS) (Fabre *et al.*, 2008). La répartition de la plupart des métaux enregistrés à travers les lichens (Albi > Le Séquestre ≈ Castelnau-de-Lévis) corroborent assez bien avec la localisation des sources précédemment citées (nord/nord-est d'Albi, Agnan *et al.*, 2013b). Seul Ni dépasse le seuil du fond géochimique dans la station de Castelnau-de-Lévis sans être enregistré à Albi. Aucune de ces trois stations n'est soumise à un fort impact en Pb. En revanche, ses signatures isotopiques (**Figure 40**) constituent une curiosité propre au département du Tarn : la station d'Albi, tout comme celle de Hautpoul, possède une signature différente de la droite de l'ESP (rapports <sup>208</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb plus faibles), ainsi que celle du Séquestre (rapports <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb plus élevés). La conservation de ces signatures dans les échantillons d'herbiers (**Figure 41**) montre bien la robustesse de cette influence à travers le temps. La source naturelle par l'émission de particules terrigènes de molasse (rapports <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb plus élevés, N'Guessan *et al.*, 2009) n'est convaincante que pour Le Séquestre (avec un défaut du rapport <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb dans les lichens). Quant aux deux autres stations, seule l'influence d'une activité métallurgique pourrait expliquer la modification de pente observée (ce qui semble assez surprenant pour deux stations éloignées de 50 km l'une de l'autre). L'hypothèse la plus probable est celle d'une signature du matériel lithologique local (la molasse considérée ne provenant pas du Tarn) différente dans le Tarn influençant les poussières atmosphériques de cette région, la majeure partie des poussières de Pb étant émise dans l'atmosphère par des processus de re-suspension qui peuvent considérer des particules âgées de plusieurs décennies (Del Rio-Salas *et al.*, 2012). De la même façon, l'anomalie en Gd rencontrée à Albi et dans le Tarn en général, avec une robustesse à travers le temps (Agnan *et al.*, 2013b), ne peut être expliquée par un apport anthropique (*e. g.* rejets hospitalier de produits contrastant en imagerie médicale) comme observé dans les eaux de surface (Bau et Dulski, 1996 ; Kümmerer et Helmers, 2000 ; Knappe *et al.*, 2005), mais plutôt par une anomalie lithologique (cet élément présentant de larges anomalies dans certains échantillons de molasse, Redon *et al.*, *in progress*).

Les deux stations du sud et de l'est du Tarn (Hautpoul et Lacaune) présentent de forts dépôts d'éléments lithogéniques expliqués par deux phénomènes couplés : précipitations annuelles moyennes élevées (1 200 mm·an<sup>-1</sup> dans les deux cas) et apport transfrontalier depuis l'Espagne notamment en Cr ou Ni (Harmens *et al.*, 2008). La station de Hautpoul ne montre pas d'anomalie spécifique, outre celle observée dans les signatures isotopiques de Pb déjà évoquée pour la région albigeoise. Concernant Lacaune, six éléments dépassant le seuil du fond géochimique : As, Co, Fe, Pb, Sr et V. Un premier élément de réponse réside dans l'activité minière aux alentours de Lacaune : présence d'anciens sites miniers de métaux de base (Pb) et de Fe. L'anomalie en As (troisième facteur d'enrichissement au niveau national par ordre décroissant, **Figure 38**) peut également s'expliquer au niveau de la lithologie : une ardoisière est présente au nord de Lacaune non loin du site de prélèvement. En effet, Lacaune se situe sur 300 m de schistes ardoisiers à nodules phosphatés, entrelacés de lits

<sup>29</sup> www.voa.fr

pyriteux abondants localement (BRGM). La pyrite peut être riche en As (Henke et Hutchison, 2009) et l'exploitation d'ardoises favoriser l'émission de poussières minérales enrichies en As. Il semble donc que l'activité liée à l'extraction actuelle ou passée du sous-sol soit tenue pour responsable de la contamination enregistrée dans cette station pourtant isolée.

Enfin, le dernier site étudié dans la région des Pyrénées concerne la station audoise. Comme pour Hautpoul, elle est caractérisée par de fortes teneurs en éléments lithogéniques (et un dépassement du seuil du fond géochimique pour Ti). Les explications évoquées sont ici aussi le couplage de deux phénomènes : un dépôt important par les fortes précipitations annuelles ( $1\,200\text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ) et transport particulaire transfrontalier depuis l'Espagne (e. g. Cr et Ni).

## II. 2. 2. Massif central

Les deux stations du Massif central (EPC 63 et Le Mont-Dore) présentent de fortes concentrations dans les lichens en Sr et Ti (dépassement du seuil dans les deux cas). Ceci est dû à la nature même de la roche basaltique locale, elle-même enrichie en ces deux éléments (**Figure 85**). L'érosion des roches joue ici un rôle fondamental dans les dépôts d'éléments traces. Malgré la présence d'un ancien site minier plombo-argentifère à 10 km au nord-ouest de EPC 63 (site de Pontgibaud), aucune influence n'est à noter sur cette station. En revanche, le site du Mont-Dore semble davantage impacté par les métaux avec de plus fortes concentrations dans les lichens (principalement en Cs, Mn, Pb et Zn). Les très fortes précipitations annuelles moyennes ( $1\,800\text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ) sont responsables, pour partie, de ces dépôts atmosphériques. Le manganèse, enrichi dans la station du Mont-Dore (**Figure 38**) peut avoir une double origine : d'une part la végétation comme énoncé précédemment, et d'autre part l'origine lithogénique (**Figure 85**). En effet, Mn se retrouve dans les filons de minéraux intermédiaires, entre cryptomélane et hollandite, au sein des nappes de ponces composant le substrat basaltique du Mont-Dore (Guerin et Perseil, 1996). Le lien existant avec Cd (influencé par le deuxième facteur de l'ACP, **Figure 88 C**) pourrait justifier cette hypothèse, Cd étant fortement adsorbé à la cryptomélane (Lu *et al.*, 2007). Concernant Cs, aucune donnée géochimique ou de registre d'émissions ne permet d'expliquer la forte anomalie observée pour la station du Mont-Dore. Cette anomalie n'étant pas présente aussi intensément dans l'échantillon d'herbier n'est donc *a priori* pas reliée à la lithologie locale. L'apport en Cs radioactif ( $^{137}\text{Cs}$  ou  $^{134}\text{Cs}$ ) est exclu – du moins dans sa grande majorité – car une concentration lichénique de plus de  $5\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de  $^{137}\text{Cs}$  ( $5,38 - 0,25$ , en prenant Hautpoul comme référence) impliquerait une activité de plus de 16 kBq dans un seul gramme d'échantillon de *P. sulcata* ( $10\,000\text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  correspondent à l'activité du minerai d'uranium).

Pour le transect altitudinal du puy de Dôme, le cortège d'éléments lithogéniques montre un comportement spécifique à cette station (**Figure 43** et **Annexe 11**). Les fortes concentrations observées en altitude pourraient être expliquées par des dépôts plus importants par les précipitations plus intenses en altitude (Fowler *et al.*, 1988). Un chantier ayant été réalisé sur la route (entre le 4<sup>e</sup> et le 5<sup>e</sup> prélèvement) lors de l'échantillonnage, nous pouvons supposer que les poussières émises par les engins ont été responsables, pour partie, de ces anomalies en éléments terrigènes sur les sites les moins protégés par le couvert forestier (*i. e.* en haut du transect). À l'inverse, les fortes concentrations en Cd et Zn dans le bas du profil semblent influencer par ce couvert végétal (Gandois *et al.*, 2010c), ce qui explique que les sites fermés soient les plus concentrés. Le manganèse ne suit cependant pas la même tendance, fait probablement causé par l'apport terrigène (poussières du chantier) dominant devant les autres influences possibles (**Figure 42**). Enfin, le dernier cortège d'éléments (Pb, Sb et Sn) apparaît typiquement d'origine anthropique (pas d'influence par la végétation ou par les poussières terrigènes) avec un comportement plus aléatoire. La signature isotopique de Pb nous indique une origine liée au transport routier (**Figure 44**), expliquant les enrichissements localement élevés bien que la normalisation à Al rende les facteurs d'enrichissement plus faibles.

### II. 2. 3. Alpes

La troisième région d'étude concerne les Alpes et ses quatre stations entourant le lac Léman. Cette région s'avère parfois impactée par les métaux, notamment avec les sites de EPC 74 et de Martigny. *A contrario*, la station de Saint-Génis-Pouilly ne présente aucun dépassement de seuil, et celle de Bex uniquement en Mn (végétation). Débutons avec Martigny qui est l'une des stations la plus impactée par un cortège mêlant éléments lithogéniques et anthropogéniques (Al, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Sb, Sn, Ti, V et Zn). Cette commune accueille plusieurs industries telles qu'une entreprise de galvanisation (dépôt de Ni, Cr et d'acier). Ceci pourrait expliquer la présence de nombreux métaux, dont Cr. Paradoxalement, le niveau en Pb n'est pas si élevé par rapport aux autres métaux. Le fort impact industriel et métallurgique de Martigny se répercute, dans une moindre mesure, sur la station de Bex qui, plus forestière, enregistre un dépassement unique en Mn. Les sédiments du lac Léman ont également enregistré une pression en métaux depuis plusieurs décennies comme Cd, Cu, Pb ou Zn (Vernet et Scolari, 1979). Des sources exogènes additionnelles peuvent également être suspectées. C'est le cas des activités du verre et des ferro-alliages en Savoie (Rausch de Traubenberg *et al.*, 2013) pouvant être responsables des dépôts de As et Cu, ou encore de l'extraction minière aux alentours de Saint-Gervais-les-Bains (d'après le BRGM, 30 km au sud-ouest de Martigny). Cette dernière constitue une source en Cu, Zn, Pb, Sb, Sn et As. L'influence minière peut aussi être responsable d'une partie des éléments enregistrés dans la station de EPC 74 (mines de Saint-Gervais-les-Bains ou mines plus proches de métaux de base). La situation géographique de ce site (forte altitude, fortes précipitations et éloignement de sources d'émissions polluantes en activité d'après l'iREP) explique les concentrations relevées à EPC 74 que l'on ne retrouve pas dans la station proche plus urbaine et localisée en plaine, Saint-Génis-Pouilly. Cette observation permet de mettre en évidence la composition de l'enregistrement synoptique (*i. e.* global) caractéristique en altitude, comme décrit dans la vallée d'Aspe dans les Pyrénées (Veschambre, 2006), constitué de métaux issus de sources éloignées mais caractéristiques de la contamination régionale : Cd, Pb et Zn (deuxième axe de l'ACP, **Figure 88 D**).

### II. 2. 4. Vosges

En se déplaçant vers le nord, les deux stations vosgiennes ont des comportements relativement semblables : les concentrations lichéniques sont globalement faibles, légèrement plus fortes pour Cd, Sr et Zn, seul Pb dépassent le seuil du fond géochimique dans les deux stations (avec des enrichissements des plus élevés au niveau national, **Figure 38**), et Cs et Mn dans celle de Saint-Dié-des-Vosges uniquement. Le contexte industriel et historique de cette région n'est donc que très peu mis en évidence ici. Outre le contexte métallurgique régional (notamment à Sainte-Marie-aux-Mines et La Croix-aux-Mines), l'anomalie en Pb à HET 54a trouve son explication à moins de 10 km au sud-est : la cristallerie Baccarat introduit dans l'air des particules de Pb, Sb et As (d'après l'iREP). Le plomb étant très peu soluble (**Figure 8**), son apport peut être issu du transport atmosphérique particulaire longue distance pour la station de Saint-Dié-des-Vosges, voire transfrontalier (depuis l'Allemagne, Harmens *et al.*, 2008), contrairement aux éléments plus solubles comme Cd et Zn (**Annexe 1**). Ceci justifierait la présence de Pb à l'opposé des éléments lithogéniques selon le premier axe de l'ACP (**Figure 88 E**) : apport global mais sources opposées aux apports terrigènes. La nature géochimique du massif vosgien peut également contribuer à l'explication de certaines anomalies (d'après le BRGM) : c'est le cas de Pb, mais aussi de Cs, élément plus de 8x supérieur au seuil du fond géochimique (hypothèse d'une contamination radioactive écartée car la très forte concentration impliquerait une activité très élevée). La source naturelle en Cs est cohérente avec les concentrations relevées dans les échantillons de lichens tant actuels qu'historiques.

### II. 2. 5. Ardennes

Le massif des Ardennes se rapproche du massif vosgien avec un certain nombre d'éléments enregistrés dans les lichens présentant de fortes concentrations (éléments anthropogéniques comme Cd, Mn, Pb ou Zn, et dans

une moindre mesure As, Ni, Sn et Sr). L'activité régionale, fortement industrielle, est donc tenue pour responsable de ces concentrations (d'après l'iREP et le BRGM) : l'industrie automobile (Peugeot-Citroën à Charleville-Mézières) pour Cd et Zn, la métallurgie (Cd, Pb et Zn) et l'exploitation minières (Cu, Mn, Pb et Zn) proche de EPC 08, ainsi que le transport transfrontalier depuis la Belgique (Harmens *et al.*, 2008) et la région de la Rhur. Les dépassements de seuils du fond géochimique sont pourtant moins importants que dans certains sites des Alpes (Martigny ou EPC 74) sans contexte industriel régional aussi puissant. Il semble donc que la contamination anthropique des Ardennes soit incluse dans le bruit de fond régional ou que les éléments classiquement reconnus comme lithogéniques soient au même niveau que les éléments anthropogéniques (montré par un premier axe de variance de l'ACP très fort par rapport aux autres régions, **Figure 88 F**).

## II. 2. 6. Massif armoricain

Enfin, la dernière région étudiée concerne le Massif armoricain au sens large et ses six stations. Toutes présentent de faibles concentrations en éléments lithogéniques dans les lichens. Les cartes réalisées à partir des mousses dans le cadre du réseau BRAMM fournissent les mêmes résultats. À l'exception de Preuilly-sur-Claise (dans l'Indre-et-Loire) qui ne présente aucune anomalie, toutes les autres stations dépassent le seuil du fond géochimique pour au moins un élément chimique. La station de PM 72 dans la Sarthe, caractérisant un dépassement pour Cd et Zn, les deux éléments physico-chimiquement proches. Les sources caractéristiques de ces deux éléments sont le secteur énergétique et celui de la métallurgie. Le registre des émissions nous informe de la présence d'une société métallurgique située à Saint-Pierre-des-Corps (banlieue est de Tours) à 30 km au sud-est de PM 72. Celle-ci est la source majoritaire de Zn dans la région Centre (d'après l'iREP). Les vents dominants de PM 72 proviennent du nord-est et du sud-est (d'après les données météorologique du RENECOFOR), concordant avec l'origine industrielle. Plus au nord de PM 72 se trouve la station de Bazoches-au-Houlme (Orme, limite avec le Calvados). Ce site est caractérisé par une anomalie en Ti ainsi que par des concentrations lichéniques en certains métaux (Al, As, Fe et Sb) légèrement plus fortes que dans les autres stations de la même région (comme observé pour les mousses du réseau BRAMM). Aucune donnée d'émissions ne nous permet de suspecter une source industrielle. En revanche, le registre minier du BRGM indique l'exploitation de métaux précieux et de Fe (Ti et Mn) aux alentours pouvant expliquer ces anomalies. L'exploitation minière est elle-aussi mise en cause pour la contamination en Pb rencontrée dans la station de CHS 35 (pas de données relatives à une contamination industrielle locale d'après l'iREP). Pour Sr, l'observation concomitante sur les trois sites de la pointe bretonne (CHS 35, Quimperlé et Plounéour-Ménez) nous guide vers une source lithologique. En effet, les données géochimiques du massif granitique indiquent de fortes teneurs pour de nombreux métaux, dont Cr, Sr, V et Zn (BRGM). Ces apports terrigènes peuvent être favorisés dans un contexte de fortes précipitations ( $1\,400\text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ) par les nombreuses activités minières présentes sur la pointe du Finistère (mines de Fe (Mn/Ti), de métaux de base (Cu/Pb/Zn) et de Sb/Sn/As), apportant par la même occasion de nombreux métaux. L'origine océanique *via* les embruns marins n'est pas exclue pour Cd et Zn dans les deux stations littorales (Quimperlé et Plounéour-Ménez).

## II. 3. Contamination azotée

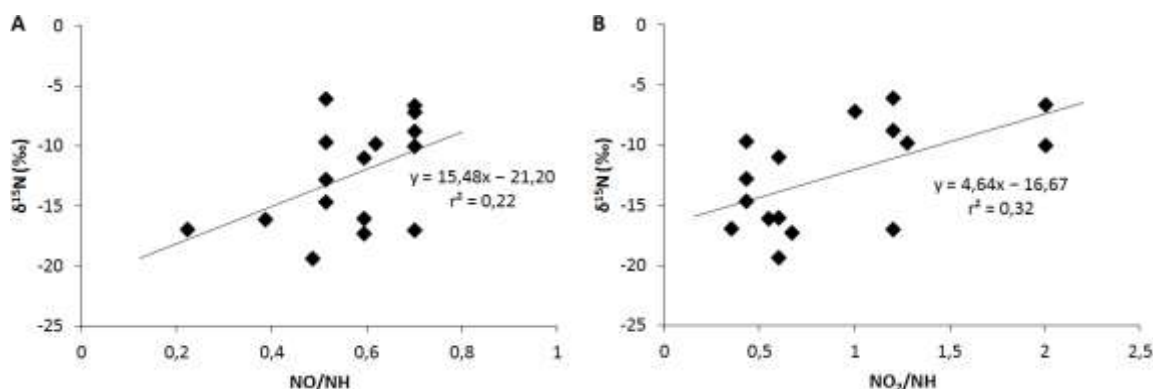
La contamination azotée est étudiée dans les stations RENECOFOR à partir des concentrations en N total et des signatures isotopiques  $\delta^{15}\text{N}$ . Il semble difficile d'estimer l'intensité de la contamination à travers les teneurs en N : forte variabilité et valeurs faiblement contrastées (**Figure 52**). En effet, à l'exception des stations de EPC 63 et EPC 74 qui présentent des concentrations en N plus faibles par rapport aux autres stations, nous n'observons pas de différence significative dans les lichens étudiés. De plus, cet élément est constitutif de la matière organique laissant penser que le choix de l'espèce influence les résultats obtenus, bien que certains



auteurs notent une augmentation de la concentration en N dans les mousses et des lichens dans des conditions plus contrastées (Pitcairn *et al.*, 1995 ; Harmens *et al.*, 2011).

La signature isotopique apparaît quant à elle plus robuste (**Figure 55**) et a déjà fait l'objet d'évaluation des sources de contamination (Pearson *et al.*, 2000 ; Liu *et al.*, 2008). En revanche, la grande variété des molécules azotées (l'ion  $\text{NO}_3^-$  solubles et assimilables par les végétaux, la base faible  $\text{NH}_3$ , les deux gaz toxiques fortement réactifs  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  inclus sous le terme  $\text{NO}_x$ , le gaz  $\text{N}_2\text{O}$  faiblement réactif issu de la dénitrification partielle...) et l'étendue de leur gamme de signatures (**Figure 10**) rendent complexe cette discrimination des sources. Les signatures isotopiques issues des quatre espèces de bioaccumulateurs ont donc été étudiées et comparées aux données de dépôts ( $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  totaux hors et sous couvert) mesurés par le RENECOFOR ( $n = 7$  en hors couvert et 6 en sous couvert) et aux données de dépôts (secs, humides et totaux de N oxydé  $\text{NO}$  et réduit  $\text{NH}$ ) et de concentrations atmosphériques ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}$ ) modélisées par le réseau EMEP ( $n = 16$ ). Pour rappel, seules des espèces de chlorolichens sont considérées ici, ne risquant donc pas d'affecter les signatures isotopiques par l'assimilation de  $\text{N}_2$  atmosphérique comme c'est le cas par les cyanobactéries chez les cyanolichens.

Pour déterminer les relations existant entre  $\delta^{15}\text{N}$  et les différents dépôts et/ou concentrations atmosphériques, les coefficients de corrélation de Spearman sont calculés (**Tableau 48**). Le nombre de stations prises en compte n'est cependant pas identique selon le réseau considéré (entre 6 et 16), ce qui peut affecter l'interprétation de ce coefficient. Seules deux corrélations sont significatives :  $\delta^{15}\text{N}$  vs  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$  des dépôts sous couvert mesurés par le RENECOFOR (probablement dû au faible nombre de stations prises en compte) et  $\delta^{15}\text{N}$  vs  $\text{NO}_{\text{total}}$  des dépôts simulés par le réseau EMEP. Pour le reste, les meilleurs coefficients sont obtenus avec les rapports entre les fractions oxydée et réduite de N quelles que soient les données considérées (dépôts ou concentrations atmosphériques, mesurées ou modélisées). La **Figure 90** montre deux relations avec les droites de régression linéaire pour le rapport  $\text{NO}/\text{NH}$  des dépôts estimés par le réseau EMEP et pour le rapport  $\text{NO}_2/\text{NH}$  des concentrations atmosphériques de ce même réseau. On observe dans les deux exemples une corrélation positive bien que faiblement significative. Ces corrélations sont adaptées en fonction des signatures isotopiques propre à chaque molécule azotée (**Figure 10**) et des données de la littérature (Pearson *et al.*, 2000) : proches de 0 pour les  $\text{NO}_x$  anthropiques, préférentiellement négatives pour les formes de N réduit ( $\text{NH}_3$ ) et variables selon la forme sèche ou humide pour  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$ . Les nitrates constituent une source de N oxydé supplémentaire aux  $\text{NO}_x$ . Les rapports  $\text{N}_{\text{oxydé}}/\text{N}_{\text{réduit}}$  étant positivement corrélés aux signatures isotopiques, et connaissant les signatures de chaque molécule, des valeurs élevées de ces rapports supposent des dépôts de  $\text{NO}_3^-$  relativement faibles face aux  $\text{NO}_x$ . Malheureusement, aucune donnée n'est disponible concernant les teneurs ponctuelles en  $\text{NO}_x$  ; seules les estimations des concentrations atmosphériques montrent des valeurs identiques ou légèrement plus faibles que  $\text{NO}_3^-$ . Une des différences dominantes dans les signatures isotopiques concerne la forme sèche ou humide du dépôt de molécules azotées, tant pour  $\text{NO}_3^-$  que pour  $\text{NH}_4^+$  (**Figure 10**) : les fractions sèches de ces deux ions possèdent une signature toujours positive. Bien que la part de N apporté par la voie sèche soit sensiblement équivalente à celle de N apporté par la voie humide, la nutrition azotée par les lichens se fait préférentiellement par les dépôts occultes et humides (Nash, 2008a), apportant les signatures les plus négatives de  $\text{NH}_4^+$  (jusqu'à  $-15/-18$  ‰), s'ajoutant à celles de  $\text{NH}_3$  ( $-13$  à  $-5$  ‰).

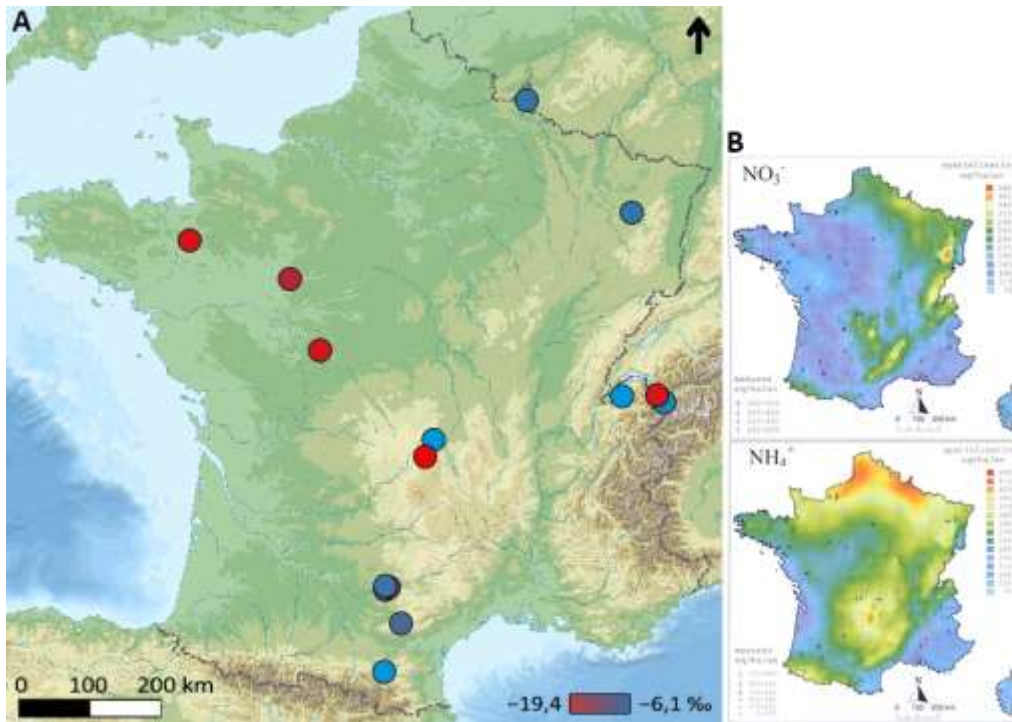


**Figure 90.** Relation entre estimations du réseau EMEP et  $\delta^{15}\text{N}$  des lichens foliacés ( $n = 16$ ) : rapport  $\text{NO}/\text{NH}$  des dépôts (A) et rapport  $\text{NO}_2/\text{NH}$  des concentrations atmosphériques (B)

**Tableau 48.** Coefficients de corrélation de Spearman ( $\rho$ ) et  $p$ -valeurs entre les signatures isotopiques  $\delta^{15}\text{N}$  des lichens et les dépôts ou concentrations atmosphériques en molécules azotées données par les réseaux de surveillances (RENECOFOR et EMEP)

		dépôt RENECOFOR		dépôt EMEP			concentration EMEP		
		$\rho$	p-valeur		$\rho$ (n = 16)	p-valeur		$\rho$ (n = 16)	p-valeur
hors couvert (n = 7)	$\text{NO}_3^-$	0,43	0,337	$\text{NO}_{\text{total}}$	0,52	0,039	$\text{NO}_2$	0,20	0,455
	$\text{NH}_4^+$	0,18	0,702	$\text{NO}_{\text{sec}}$	0,11	0,693	$\text{NO}_3^-$	0,07	0,802
	$\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$	0,36	0,432	$\text{NO}_{\text{humide}}$	0,48	0,060	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$	-0,26	0,335
sous couvert (n = 6)	$\text{NO}_3^-$	0,26	0,623	$\text{NH}_{\text{total}}$	-0,07	0,806	$\text{NO}_2/\text{NO}_3^-$	0,33	0,210
	$\text{NH}_4^+$	-0,66	0,156	$\text{NH}_{\text{sec}}$	-0,24	0,371	$\text{NO}_2/\text{NH}$	0,44	0,085
	$\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$	0,83	0,042	$\text{NH}_{\text{humide}}$	0,08	0,762	$\text{NO}_3^-/\text{NH}$	0,38	0,142
				$\text{NO}_{\text{total}}/\text{NH}_{\text{total}}$	0,43	0,099			
				$\text{N}_{\text{sec}}/\text{N}_{\text{humide}}$	-0,30	0,254			

Bien que les relations entre la nature/forme des composés azotés présents dans l'atmosphère et la signature isotopique dans les lichens soient complexes, une cartographie basée sur les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  est maintenant réalisée afin de comparer la contamination azotée à l'échelle nationale (**Figure 91 A**). Les signatures toujours négatives (voire très négatives comparées aux molécules atmosphériques) impliquent un probable fractionnement isotopique lors de l'incorporation et de l'accumulation de N dans les lichens. Cette distribution permet de mettre en évidence un régionalisme en faisant ressortir les stations du Massif armoricain aux  $\delta^{15}\text{N}$  très faibles (de -16 à -19,5 ‰), et donc impactées par une contamination en  $\text{NH} - \text{NH}_3$  et/ou  $\text{NH}_4^+$ , la signature isotopique de  $\text{NH}_4^+$  étant comprise entre -5 et 0 ‰ (Heaton, 1986) – d'origine agricole à travers l'élevage et la fertilisation des sols (Bouwman *et al.*, 1997). Seuls Albi et ses environs (Albi et Le Séquestre), Le Mont-Dore et Bex présentent localement des signatures isotopiques plus négatives. À l'exception de l'agglomération albigeoise (site le plus urbain), les mesures effectuées pour les deux autres stations ont été réalisées sur des espèces de lichens fruticuleux (*E. prunastri* et *P. furfuracea*) dont la morphologie peut potentiellement jouer un rôle dans l'incorporation des composés azotés. La comparaison de ces résultats avec la spatialisation nationale des dépôts azotés (Pascaud, 2013) permet de confirmer, pour partie, ces conclusions avec un apport moindre en  $\text{NO}_3^-$  dans le Massif armoricain par rapport aux autres régions étudiées (Ardennes, Vosges, Alpes et Massif central), seule la station de SP 11 fait exception (**Figure 91 B**).



**Figure 91.** Distribution géographique des  $\delta^{15}\text{N}$  des lichens foliacés : les stations en rouge indiquent une contamination par les formes réduites de N alors que les stations en bleu sont davantage impactées par les formes oxydées de N (A). Dépôts totaux annuels moyens entre 2005 et 2008 en  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  (Pascaud, 2013) (B)

### ↳ Synthèse du volet « distribution spatiale »

L'enregistrement des éléments traces par les lichens est soumis à une forte influence régionale majoritairement d'origine lithogénique *via* des particules terrigènes issues de l'érosion et ayant la même signature que la roche locale (terres rares, contenu en Ti sur les roches basaltiques...). L'influence océanique est également observée dans les stations littorales, source de Na pour les lichens. La comparaison du contenu en éléments traces et des signatures isotopiques de Pb entre les différentes régions françaises permet de mettre en évidence un régionalisme. La moitié sud du territoire est influencée par les apports terrigènes dus au climat plus sec. Une contamination en éléments traces est plus prononcée dans les régions des Alpes (Cd, Pb, Sn, Zn...), alors que le nord-ouest de la France est la région la moins impactée. À l'échelle de la station, la caractérisation des cortèges de contaminants est primordiale pour déterminer les sources. Avec l'aide du contexte local (géologique, minier, industriel...), il devient possible de tracer les contaminants et de discriminer les sources naturelles des sources anthropiques.

Concernant le traçage de la contamination azotée, l'étude des isotopes paraît indispensable pour tracer les sources de pollution. La signature  $\delta^{15}\text{N}$  illustre le rapport entre deux formes de N : les formes oxydées et les formes réduites. Ainsi, les échantillons de la région du Massif armoricain témoignent d'une contamination agricole ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ) que l'on ne retrouve pas dans les autres régions.

---

### III. Évolution de la contamination atmosphérique

La répartition géographique de la contamination atmosphérique (métallique et azotée) à travers la bioaccumulation par les lichens nous a permis d'estimer les sources naturelles et anthropiques dans chaque région et chaque station. Nous allons donc maintenant nous intéresser à la dimension temporelle de cette contamination atmosphérique et chercher à déterminer les sources de contamination des siècles derniers. Pour cela, les résultats des échantillons d'herbiers, patrimoine de l'Université Paul Sabatier (Toulouse III), sont utilisés. Nous allons donc traiter ce volet en deux parties. Dans un premier temps, nous discuterons des conditions de l'utilisation des herbiers avant de décrire l'histoire de la contamination atmosphérique en France depuis 150 ans. Seule la contamination par les éléments traces sera discutée ici, la mauvaise conservation des éléments majeurs comme N dans les échantillons d'herbiers ne permettant pas une rétrospection historique.

#### III. 1. Conditions d'utilisation des herbiers

La correspondance des profils de terres rares entre les échantillons actuels et historiques (**Figure 48**) confirme la conservation des données de bioaccumulation dans les échantillons d'herbiers. En revanche, et malgré la forte variabilité naturelle connue (**Tableau 13**), les fortes concentrations observées dans certains échantillons (notamment *P. sulcata* à Hautpoul et *S. purum* à Saint-Dié-des-Vosges, **Annexe 3**) nous poussent à nous poser un certain nombre de questions relatives aux conditions de conservation (traitement chimique, contamination des planches de conservation, empoussièrement) et à l'intégrité de ces échantillons (possible dégradation), malgré leur protection dans des feuilles de papier conservées dans des armoires durant ces nombreuses années. Une contamination extérieure ou une mauvaise qualité des échantillons historiques peut devenir limitant pour l'utilisation d'un tel matériel comme archive environnementale. Nous allons donc, dans un premier temps, limiter les points de blocage pour pouvoir utiliser pleinement ces échantillons.

##### III. 1. 1. Conservation des échantillons

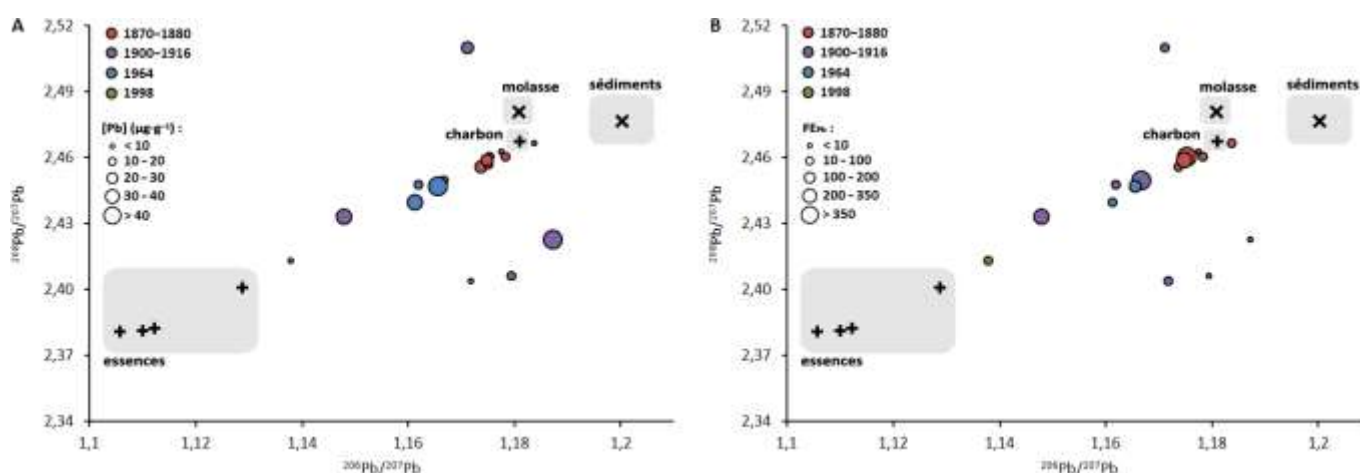
Pour expliquer les fortes concentrations moyennes en éléments traces dans les échantillons d'herbiers (**Tableau 28**), l'hypothèse d'un apport extérieur durant les nombreuses années de conservation est donc émise : contamination par traitement, par contact avec les planches des herbiers, ou par empoussièrement. Nous savons qu'aucun traitement récent n'a été réalisé sur ces échantillons et l'absence d'auréole autour des échantillons (signe d'une utilisation antérieure de biocides à As, Pb ou Hg) permet d'écarter la première hypothèse concernant le traitement des échantillons. Les deux autres types de contamination vont maintenant être examinés. Le possible empoussièrement des échantillons est d'abord examiné. Cette hypothèse est évoquée par Purvis *et al.* (2007) pour expliquer les fortes concentrations en métaux obtenues dans certains échantillons historiques. En effet, une source de poussière dans la pièce de conservation constituerait une source en éléments traces, ce qui modifierait le contenu métallique analysé dans les lichens et les mousses. Cet apport en poussière serait d'autant plus important que les concentrations en métaux sont fortes (*e. g.* Hautpoul dans notre étude). Pour répondre à cette question, nous avons comparé les spectres de terres rares actuels et historiques (**Figure 48**) : dans l'hypothèse d'une contamination par des poussières déposées dans les herbiers et sur

leurs échantillons, celles-ci apporteraient un cortège d'éléments incluant des terres rares, et transmettraient ainsi une signature spécifique à tous ces échantillons (d'autant plus importante que les concentrations sont fortes). Or, une parfaite adéquation entre les profils des échantillons historiques et ceux de leurs homologues actuels permet de réfuter cette hypothèse. L'empoussièrément ne permet donc pas d'expliquer les différences de concentrations avec les échantillons d'herbiers.

La seconde source de contamination possible concerne les planches de conservation : la composition du papier d'époque pourrait être enrichie en certains métaux (Pb, As...) et souiller nos échantillons par simple contact. Pour tester cette hypothèse sans avoir analysé les planches de conservation, nous avons comparé les concentrations en Pb des échantillons de lichens et de mousses historiques et leurs signatures isotopiques. Comme nous l'avons vu précédemment, l'isotopie de Pb permet de tracer les sources de Pb (**Figure 40**) : dans l'hypothèse d'une contamination en Pb des échantillons, une corrélation entre signature isotopique et concentration devrait s'observer du fait de la même source (signature isotopique de la planche de papier). Ces corrélations ont donc été recherchées entre les concentrations (et facteurs d'enrichissement) en Pb et les différents rapports isotopiques au travers des coefficients de Spearman (**Tableau 49**) et d'un diagramme de rapports isotopiques (**Figure 92**). Aucune relation ne peut être mise en évidence, ni pour les concentrations, ni pour les facteurs d'enrichissement, car les signatures des échantillons présentant des anomalies en Pb ne sont pas homogènes entre elles et proches d'échantillons sans anomalie. Ceci montre l'absence d'influence sur les concentrations en Pb anormalement élevées dans certains échantillons.

**Tableau 49.** Coefficients de corrélation de Spearman ( $\rho$ ) et p-valeurs entre les concentrations en Pb ( $[Pb]$ ) ou les facteurs d'enrichissement en Pb ( $FE_{Pb}$ ) et les signatures isotopiques  $^{206}Pb/^{207}Pb$ ,  $^{208}Pb/^{206}Pb$  et  $^{208}Pb/^{207}Pb$  des lichens et mousses d'herbiers

[Pb]	$\rho$	p-valeur	$FE_{Pb}$	$\rho$	p-valeur
$^{206}Pb/^{207}Pb$	-0,15	0,573	$^{206}Pb/^{207}Pb$	-0,50	0,043
$^{208}Pb/^{206}Pb$	0,13	0,606	$^{208}Pb/^{206}Pb$	0,49	0,048
$^{208}Pb/^{207}Pb$	-0,22	0,400	$^{208}Pb/^{207}Pb$	0,04	0,881

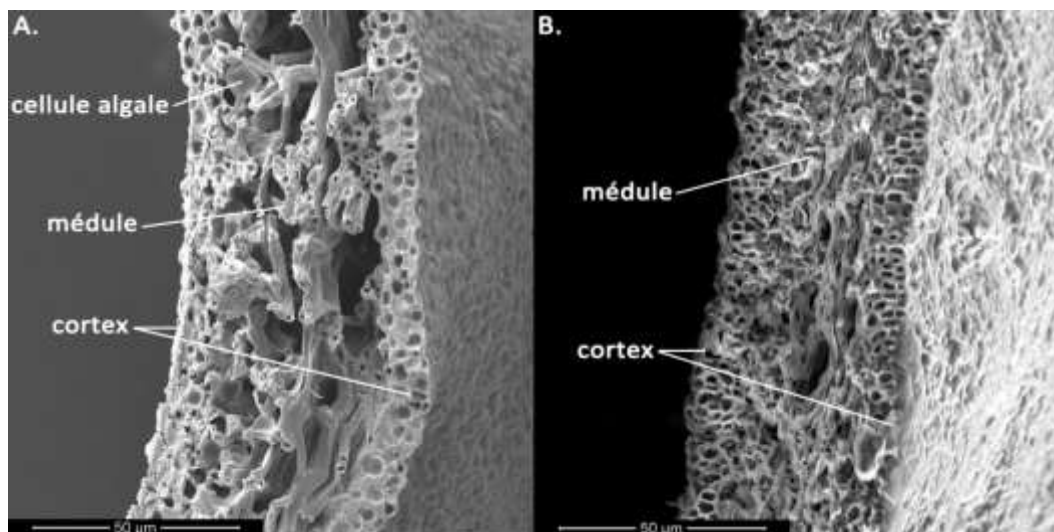


**Figure 92.** Diagramme des rapports isotopiques  $^{208}Pb/^{207}Pb$  vs  $^{206}Pb/^{207}Pb$  des échantillons historiques de lichens et de mousses regroupés par période (1870 à 1998,  $n = 17$ ) et comparaison avec les signatures des roches du Miocène (Monna et al., 1995) et de la molasse toulousaine (N'Guessan et al., 2009) constituant le pôle naturel (x) et du charbon et des essences suisses (Chiaradia et Cupelin, 2000) pour le pôle anthropique (+). La taille des points indique les gammes des concentrations en Pb ( $[Pb]$ , A) ou du facteur d'enrichissement de Pb ( $FE_{Pb}$ , B)

### III. 1. 2. Intégrité des échantillons d'herbiers

Ayant écarté l'hypothèse de la contamination des échantillons historiques pour expliquer leurs fortes concentrations, il reste à vérifier l'intégrité de ces échantillons. Les anomalies observées dans certains échantillons de lichens ou de mousses montrent une tendance identique pour l'ensemble des éléments étudiés (cf. § 1.1.1 de la **Partie III**). Ces rapports des concentrations élevés historiques/actuelles, déjà observés dans la littérature (Rühling et Tyler, 2004), peuvent trouver une autre explication que l'apport exogène : la dégradation (minéralisation) de la matière organique entraîne une perte de la masse totale et par conséquent une augmentation relative de la masse minérale (dont les éléments traces). Pour vérifier cette hypothèse, nous allons nous intéresser aux deux éléments majeurs analysés : C et N.

Le carbone et N sont deux éléments constitutifs de la matière organique, qui nous permettent de mieux comprendre l'évolution de cette fraction organique. La comparaison entre leur concentrations dans les lichens historiques et ceux récoltés récemment n'est pas évidente (**Figure 53** et **Annexe 15**) : C semble diminuer en moyenne (mais pas toujours, comme pour *P. sulcata* à Hautpoul) alors que N ne montre pas de tendance. Cette difficulté réside dans l'unité utilisée, un rapport massique (%) constituant un problème pour les éléments dominants car influençant la prise d'essai. Ainsi, le rapport C/N, indice utilisé pour mettre en évidence l'état de dégradation de la matière organique (McGill et Cole, 1981), n'est pas un indicateur robuste avec des évolutions trop divergentes selon les échantillons (**Figure 54**). Le taux de cendre ( $\tau$ , rapport masse après combustion/masse avant combustion d'un échantillon) s'avère donc plus approprié pour caractériser la matière organique des échantillons d'herbiers (**Tableau 50**). Plus  $\tau$  est élevé, plus la proportion de matière minérale par rapport à la masse totale est forte, et plus la fraction organique est faible (donc dégradée). Bien que la relation ne soit pas linéaire, nous pouvons remarquer que l'échantillon le plus riche en éléments traces (*P. sulcata* à Hautpoul), avec un rapport  $Al_h/Al_a$  de 36,9, est celui qui a un rapport  $\tau_h/\tau_a$  maximal ( $\tau_h/\tau_a = 7,0$ ), ce qui signifie que la fraction organique dans cet échantillon est très réduite. Les signatures isotopiques de C des échantillons de lichens (**Figure 56**) permettent de confirmer cette hypothèse en montrant un déplacement des  $\delta^{13}C$  vers des valeurs moins négatives, signe caractéristique de la dégradation de la matière organique (Natelhoff et Fry, 1988 ; Boström *et al.*, 2007). La comparaison des observations microscopiques au MEB entre les thalles de lichens actuels et historiques (**Figure 93**) permet de confirmer cette potentielle minéralisation des constituants organiques : épaisseur plus fine pour le thalle historique (contraction des tissus biologiques) et absence des cellules algales.



**Figure 93.** Observations microscopiques au MEB d'un thalle actuel (A) et historique (B) de *X. parietina* (caractéristiques respectives  $2,65 \cdot 10^{-3}$  Pa/5 kV et 161 Pa/10 kV)

La mise en évidence d'une telle dégradation, probablement de nature bactérienne durant les nombreuses années de conservation, n'exclut pas l'utilisation de ces échantillons. Il faut néanmoins faire attention dans les conclusions relatives à l'évolution de la contamination : les concentrations brutes ne permettent pas d'interpréter telles quelles l'évolution de la contamination. En effet, ces échantillons laissent transparaître une « sur-concentration », tel un biais interprétatif. Il devient donc préférable d'utiliser des méthodes normalisantes (rapport entre éléments, facteur d'enrichissement...) pour pallier ces anomalies, comme nous l'avons fait.

**Tableau 50.** Résultats du taux de cendre ( $\tau$ ) pour six stations pour l'échantillon historique ( $\tau_h$ ) avec son équivalent actuel ( $\tau_a$ ). Comparaison avec les rapports  $\tau_h/\tau_a$ ,  $Al_h/Al_a$  et  $REE_h/REE_a$

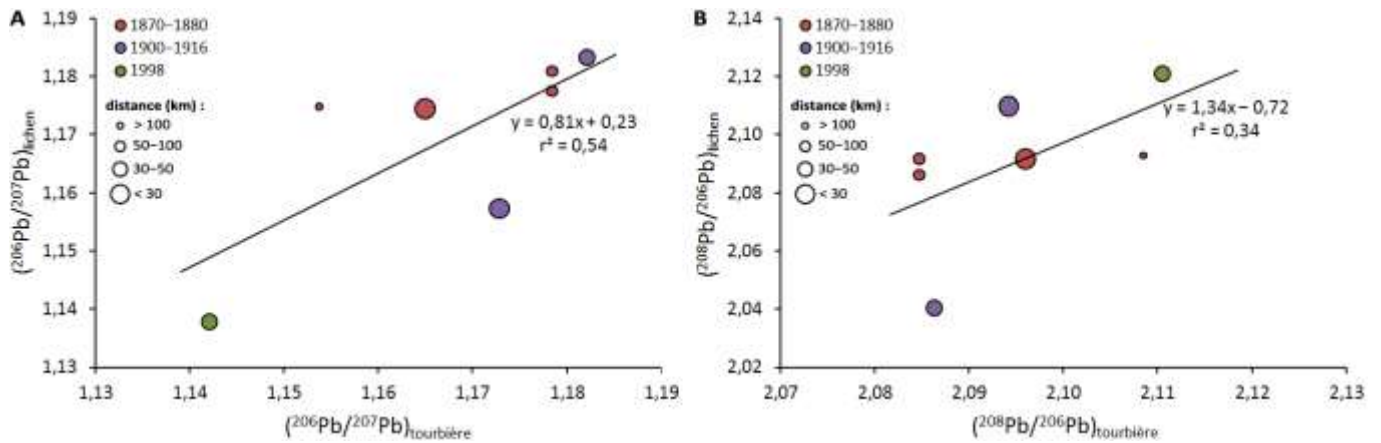
station	espèce	$\tau_h$ (%)	$\tau_a$ (%)	$\tau_h/\tau_a$	$Al_h/Al_a$	$REE_h/REE_a$
Le Séquestre	<i>X. parietina</i>	5,2	2,7	1,9	6,2	5,5
Hautpoul	<i>P. sulcata</i>	36,4	5,2	7,0	36,9	39,2
Le Mont-Dore	<i>P. furfuracea</i>	2,3	2,6	0,9	0,7	0,8
Preuilley-sur-Claise	<i>X. parietina</i>	5,2	2,5	2,1	1,9	2,2
Bazoches-au-Houlme	<i>E. prunastri</i>	0,9	1,4	0,6	0,6	0,6
Quimperlé	<i>H. physodes</i>	4,6	7,8	0,6	5,2	5,8

### III. 2. Comparaison avec les tourbières

Après avoir confirmé que les herbiers pouvaient être utilisables comme bioaccumulateurs historiques de la pollution atmosphérique, nous cherchons maintenant à les comparer avec un modèle reconnu en paléoenvironnement : les tourbières ombrotrophes (Shotyk, 1996 ; Krachler *et al.*, 2003 ; Le Roux *et al.*, 2005). La comparaison entre les données issues des tourbières et la bioaccumulation par les mousses récoltées durant plusieurs décennies a déjà fait l'objet d'études (Steinnes *et al.*, 2003). En revanche, ces données paléoenvironnementales n'ont jamais été comparées aux échantillons d'herbiers. C'est ce que nous proposons ici pour valider le modèle « herbier » comme archive environnementale.

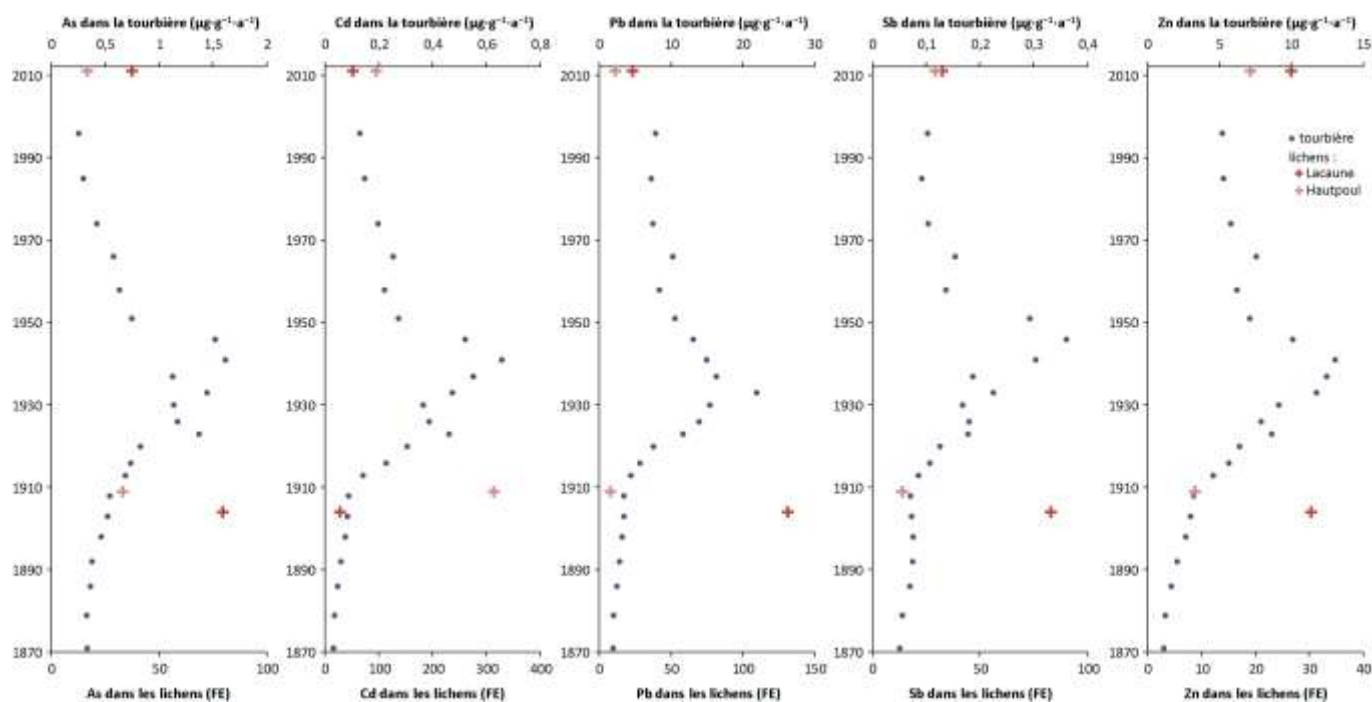
Nous avons donc, dans un premier temps, comparé les signatures isotopiques de Pb entre ces deux matrices à l'aide de sept sites d'étude : Hautpoul, Le Mont-Dore, Saint-Génis-Pouilly, Bex, Martigny, Saint-Dié-des-Vosges et Louette-Saint-Pierre (**Figure 94**). Deux rapports isotopiques sont utilisés ici ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) en indiquant la distance (et donc la précision) entre les tourbières et les sites de récoltes des lichens historiques. La meilleure relation positive est obtenue pour le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $y = 0,81x + 0,23$ ,  $r^2 = 0,54$ ). Dans les deux cas, le point le plus éloigné des droites de régression linéaire est celui ayant une distance de séparation maximale entre tourbière et site de récolte (Louette-Saint-Pierre). Cette observation nous confirme la conservation de l'information paléoenvironnementale dans les échantillons vieux de plus de 100 ans.





**Figure 94.** Diagramme des rapports isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (A) et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (B) entre les échantillons de lichens d'herbiers et de tourbes en distinguant les différentes périodes. La taille des points indique la distance séparant la tourbière de la zone de prélèvement des lichens (d'après Weiss et al., 1999a ; De Vleeschouwer et al., 2007 ; Forel et al., 2010)

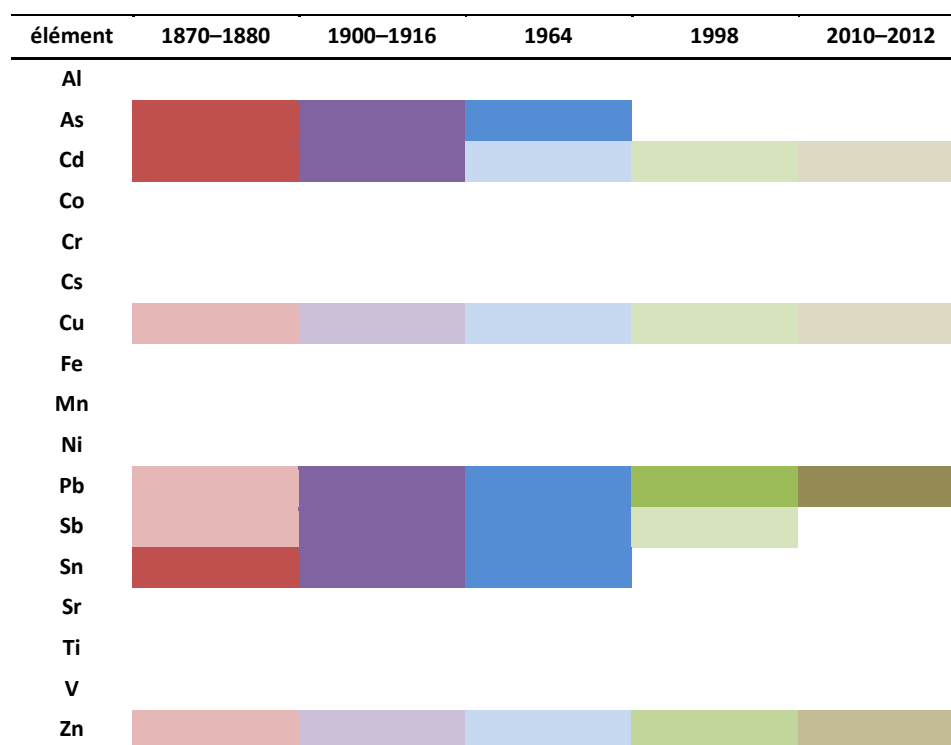
La comparaison des estimations des dépôts atmosphériques entre les bioaccumulateurs et les tourbières s'avère complexe. En effet, pour les lichens et les mousses, la comparaison est réalisée entre l'échantillon d'herbier et son homologue actuel, alors que pour les tourbières, la rétrospection est continue (au pas de temps dépendant de l'épaisseur des tranches réalisées) sans disposer de l'instant initial (correspondant à l'échantillon de lichen ou de mousse actuel). Cependant, en supposant le temps de résidence des éléments chimiques dans les lichens de quelques années, nous pouvons aisément comparer ces deux différentes matrices avec un pas de temps de plusieurs années pour la tourbière. Les facteurs d'enrichissement issus des lichens (*P. sulcata* à Lacaune et *X. parietina* à Hautpoul) sont donc confrontés aux concentrations massiques ramenées à l'année de la tourbière des Pansières (10 km de Lacaune et 30 km de Hautpoul) (Figure 95). Les tendances évolutives illustrées par les profils des cinq éléments traces donnés en exemple (As, Cd, Pb, Sb et Zn) montrent que l'enregistrement par la tourbière se rapproche davantage de celui observé dans la station de Hautpoul que celle de Lacaune (à l'exception de Cd). Ceci peut s'expliquer par les conditions environnementales plus isolées des sites de Hautpoul et des Pansières comparés à celui de Lacaune (malgré la proximité de la tourbière avec la station de Lacaune). La tourbière et les lichens enregistrent donc majoritairement un environnement local lors d'une forte contamination ; le fond géochimique arrive en second plan. Plus généralement, les observations réalisées à partir des tourbières européennes donnent des tendances similaires comme la réduction récentes des dépôts en Pb, As ou Cd, alors que pour Zn la problématique n'est pas encore réglée, voire d'autres métaux plus localement comme Sb ou Sn (De Vleeschouwer et al., 2010 ; Forel et al., 2010 ; Allan et al., 2013).



**Figure 95.** Chronologie des enregistrements métalliques (As, Cd, Pb, Sb et Zn) par la tourbière des Pansières et par les échantillons de lichens actuels et historiques tarnais (*P. sulcata* à Lacaune et *X. parietina* à Hautpoul)

### III. 3. Histoire récente de la contamination

Les informations tirées de l'utilisation du modèle « herbiers » étant cohérentes, les résultats obtenus dans les échantillons de lichens et de mousses des collections universitaires vont maintenant être discutés ici pour analyser la contamination atmosphérique du passé. Il est cependant nécessaire de tenir compte de la situation géographique, la variabilité à la fois temporelle et spatiale nécessite une attention particulière. En effet, une généralisation des tendances observées à l'ensemble du territoire français peut être périlleuse. Nous allons donc caractériser les cortèges de polluants sur chaque période temporelle étudiée (1998, 1964, 1900–1916, 1870–1880) et les comparer avec la contamination récente mise en évidence dans le chapitre précédent (cf. § II.2 de cette présente partie) en s'efforçant de distinguer les différentes régions. Les grandes conclusions de cette analyse sont résumées dans le **Tableau 51**. Il est cependant important de tenir compte du temps de résidence des métaux dans les lichens mis en évidence dans les expérimentations de sorption (cf. § I.3.3 de cette présente partie) qui ne permet donc pas une précision à l'année : un échantillon ne peut donc représenter l'année de récolte indiquée.

**Tableau 51.** Cortèges de contaminants métalliques en France depuis 1870 jusqu'à nos jours (d'après nos résultats). L'intensité des couleurs indique l'intensité de la contamination pour chaque période considérée

### III. 3. 1. 1998

Pour cette première période rétrospective, une seule station nous est accessible en 1998 : celle de Saint-Génis-Pouilly dans les Alpes. La différence majeure concerne Pb qui présente une amélioration en l'espace des 15 dernières années (**Figure 39**). Cette amélioration est liée à la diminution des essences plombées depuis plusieurs décennies et interdites en France depuis 2000 (Bliefert et Perraud, 2008) comme le montre les signatures isotopiques de cet élément : la contribution anthropique était de 79 % en 1998 pour atteindre 47 % en 2011 (**Figure 41**). Ces observations corroborent celles effectuées dans les tourbières et sédiments lacustres régionaux en lien avec la baisse des émissions atmosphériques (Weiss *et al.*, 1999a ; Arnaud *et al.*, 2004). Notons que l'échantillon de 1998 doit représenter l'environnement atmosphérique de quelques années auparavant, lors d'une contamination plombée supérieure (*cf.* le temps de résidence des métaux dans les lichens, § 1.3.3 de cette présente partie). Cependant, selon l'analyse isotopique, la contribution anthropique était 1,7× plus forte dans le passé (de 47 % à 79 %), alors que les facteurs d'enrichissement montrent un enrichissement 2× supérieur en 1998 (de  $\log(4)$  à  $\log(18)$ , le facteur d'enrichissement étant une échelle logarithmique). La contribution historique de Pb n'est donc pas exclusivement issue des essences plombées. Une source additionnelle – minoritaire – de Pb existe, pouvant être liée à l'activité industrielle plus polluante à l'époque : nombreux décrets d'application de la loi sur l'air LAURE ont été mis en place après 1996 pour encadrer davantage les émissions atmosphériques industrielles. Ceci est en lien avec les enrichissements plus élevés il y a 15 ans pour d'autres métaux : *e. g.* Cu, Mn et Sb.

### III. 3. 2. 1964

La deuxième époque étudiée concerne la seconde moitié du xx<sup>e</sup> siècle avec deux échantillons de la pointe bretonne (Quimperlé et Plounéour-Ménez) récoltés à quatre jours d'intervalle en 1964. Les rapports d'enrichissements montrent une contamination historique en As, Pb et Sn pour les deux sites (**Figure 39**). Dans

les deux cas, la proportion de Pb liée aux essences plombées a augmentée entre ces deux périodes, principalement pour Quimperlé (respectivement entre 1964 et 2012 : de 43 à 73 % pour Quimperlé et de 48 à 53 % pour Plounéour-Ménez, **Figure 41**) : la contribution du transport routier est donc plus importante actuellement qu'il y a 50 ans. Bien que l'utilisation des essences plombées ait débuté en 1920 (Miquel *et al.*, 2001), le pic de pollution à Pb n'a été enregistré que dans les années 1970 (**Figure 3**, Monna, 2008). L'observation des échantillons de lichens bretons indique donc que quelques années avant 1964, l'origine routière n'est pas la seule source plombée pour expliquer les facteurs d'enrichissement élevés en 1964. L'enrichissement en As, Cd, Sb et Sn, éléments caractéristiques des émissions de la combustion du charbon (Finkelman, 1999 ; Chen *et al.*, 2013), nous oriente vers une origine fossile pour Pb. Ceci est confirmé par les signatures isotopiques des échantillons historiques plus proches du pôle charbon (Chiaradia et Cupelin, 2000), s'écartant légèrement de la droite de l'ESP (Haack *et al.*, 2002), ce qui est observé pour tous les échantillons récents. Cette origine mixte peut être à l'origine de l'éloignement entre Pb et As (**Figure 34 C**). Concernant l'enrichissement récent en Sr (élément supposé issu de l'érosion naturelle de la roche locale), l'hypothèse d'un empoussièrément régional plus intense peut être émise en se basant sur l'évolution des précipitations estimées en baisse pour une partie du Massif armoricain de 1950 à 2000 (Commissariat Général au Développement Durable, 2011).

### III. 3. 3. Début du xx<sup>e</sup> siècle

La contamination du début du xx<sup>e</sup> siècle est évaluée au travers de cinq stations des Pyrénées (la région albigeoise, Hautpoul et Lacaune), du Massif central (Le Mont-Dore) et du Massif armoricain (Preuilley-sur-Claise). Trois grandes tendances évolutives peuvent-être mises en avant (Lacaune, Le Mont-Dore et Preuilley-sur-Claise montrant une évolution proche). Pour Albi (et ses deux stations voisines du Séquestre et de Castelnaud-Lévis), la contamination actuelle rivalise avec celle de 1900 : les anomalies rencontrées en 2010 sont plus fortes que dans le passé (Sb et Sn par exemple, **Figure 39**). Une contribution de la combustion fossile durant le siècle dernier peut néanmoins être mise en évidence, expliquant ainsi les enrichissements conjoints en As, Cd, Pb et Sn et leur association entre eux (**Figure 34 B**). Le rapport isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  confirme cette source par le calage des échantillons lichéniques sur la signature du charbon fossile (**Figure 41**). Cette région albigeoise est fortement liée à l'activité minière depuis le xiii<sup>e</sup> siècle *via* l'exploitation du bassin houiller de Carmaux-Albi (Monnié, 1929). C'est au xx<sup>e</sup> siècle qu'on observe un paroxysme en lien avec le fort développement industriel de la région. Les anomalies isotopiques sur le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  d'Albi et de Hautpoul, d'une part, et du Séquestre d'autre part, sont identiques à celles rencontrées dans les échantillons actuels (*cf.* § II.2.1 de cette présente partie, sans explication supplémentaire). Il n'est pas exclu que la verrerie d'Albi (VOA) évoquée comme source de contamination actuelle ait également participé à la contamination durant cette époque, notamment As et Pb (début de l'activité : xiv<sup>e</sup> siècle).

Des trois stations tarnaises, Hautpoul est la seule à présenter une dégradation récente de la qualité de l'air, en particulier pour Cd, Cu, Mn, Pb et Zn (jusqu'à plus de 8× pour Zn, **Figure 39**). Ceci est vérifié sur les deux échantillons de lichens (*X. parietina* et *P. sulcata*) de 1909 dans la même station. Une première explication réside dans des facteurs d'enrichissement actuels des plus élevés dans cette région pour ces éléments (sans pour autant montrer d'anomalie spécifique) malgré le caractère isolé de ce site de prélèvement (**Figure 38**). On peut donc supposer que les conditions environnementales du début du siècle dernier étaient encore plus saines qu'aujourd'hui malgré une démographie de Mazamet légèrement supérieure en 1900 (d'après les estimations Cassini-EHESS<sup>30</sup>). Cette conclusion n'est pas identique pour l'est du Tarn avec Lacaune qui présente une tendance inverse en 1904 pour As, Cd, Pb, Sb et Sn, cinq éléments caractéristiques de la combustion du charbon. L'analyse isotopique de Pb n'ayant pas été effectuée, nous ne pouvons confirmer cette hypothèse. En revanche, l'évolution de la population nous indique une activité non négligeable au début du siècle dernier (3 500 habitants au début du xx<sup>e</sup> siècle contre 2 600 aujourd'hui, d'après Cassini-EHESS). Il est à noter que le rapport d'enrichissement historique/actuel pour As est plus faible que pour d'autres stations (comme Le Mont-

<sup>30</sup> [www.cassini.ehess.fr](http://www.cassini.ehess.fr)

Dore), confirmant la contamination actuelle par l'exploitation des schistes ardoisiers plus importante, bien que cette exploitation ait débuté avant 1900 (d'après la mairie de Lacaune). En comparant ces deux stations d'étude (Hautpoul et Lacaune), il apparaît clairement que la pollution enregistrée sur Lacaune est localisée sur cette commune, bien qu'espacées de 35 km uniquement l'une de l'autre.

Les deux dernières communes étudiées sont liées à la précédente (Le Mont-Dore et Preuilley-sur-Claise). Ces deux stations montrent également des enrichissements caractéristiques d'une contamination atmosphérique issue de la combustion du charbon (As, Cd, Pb, Sb et Sn, **Figure 39**). Les signatures isotopiques de Pb confirment cette contribution « énergie fossile », à l'exception de l'échantillon de *P. furfuracea* de 1901 au Mont-Dore (**Figure 41**). Ces deux sites étaient, au début du siècle dernier, davantage peuplés qu'aujourd'hui (diminution de 30 % pour Le Mont-Dore et de 43 % pour Preuilley-sur-Claise, selon les estimations Cassini-EHESS). Dans les deux échantillons historiques du Mont-Dore, de nombreux métaux sont plus enrichis qu'à Preuilley-sur-Claise en 1916 (e. g. As, Pb, ainsi que Zn) : la mine polymétallique de Pontgibaud (30 km au nord du Mont-Dore) en activité durant la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle (Cauuet *et al.*, 2005) peut être responsable d'une partie des dépôts métalliques enregistrés dans la station auvergnate. L'enrichissement moindre en Cs durant le début du XX<sup>e</sup> siècle démontre soit une origine actuelle pas exclusivement lithologique comme proposée dans le § II.2.2, soit que le site de prélèvement en 1901 ne correspondait pas exactement à celui de 2011.

### III. 3. 4. Fin du XIX<sup>e</sup> siècle

Pour terminer l'évaluation historique de la contamination atmosphérique, remontons maintenant à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle (1870–1880) avec 5 sites d'études : Bex et Martigny (Alpes), Saint-Dié-des-Vosges (Vosges), Louette-Saint-Pierre (Ardennes) et Bazoches-au-Houlme (Massif armoricain). La contamination historique dans les Alpes et dans les Vosges apparaît moins évidente que dans les autres régions. Cette tendance peut, d'une part, s'expliquer par les fortes concentrations enregistrées actuellement (**Figure 39**), mais aussi d'une activité moindre dans ces régions durant cette période. La signature du charbon fossile apparaît tout de même présente 150 ans auparavant (enrichissement en As et Pb et signature isotopique de Pb caractéristique de cette époque, **Figure 41**), source quasi exclusive de Pb malgré son faible enrichissement. Ces stations sont souvent moins impactées : appauvrissement (comparativement à aujourd'hui) en Cd, Cu, voire dans certains cas Sb, Sn et Zn dans les Alpes (**Figure 39**). La démographie de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle constitue une autre piste exploitable : la commune de Saint-Dié-des-Vosges comptait environ 12 300 habitants en 1871 (selon les estimations Cassini-EHESS), soit près de la moitié de la population actuelle. La pression anthropique a donc été moindre durant cette époque comparée à celle observée aujourd'hui. En revanche, la station ardennaise montre, quant à elle, un contexte plus impacté en 1873 par sa situation géographique plus proche du nord de la France, région plus active : production énergétique (As, Cd et Pb) et industrielle (Cu et Zn).

La station de l'ouest français (Bazoches-au-Houlme) se distingue des autres sites. Les enrichissements tant relatifs (**Figure 39**) qu'absolus (**Annexe 3**) témoignent d'une contamination polymétallique bien plus marquée avec une forte pression de la combustion fossile (As, Cd, Pb et Sn). Durant cette époque, la démographie de la commune de Bazoches-au-Houlme était près de deux fois plus élevée (d'après les estimations Cassini-EHESS). Ce contraste Est-Ouest, malgré les mêmes signatures isotopiques de Pb pour des enrichissements dissemblables, est en lien avec le régionalisme mis en évidence dans la **Figure 1** à travers le nombre d'établissements industriels. Contrairement au début du XX<sup>e</sup> siècle, la moitié ouest de la France correspondait, à cette époque-ci, à la zone géographique la plus industrialisée impliquant l'utilisation du charbon comme source énergétique principale. Ce régionalisme qui scinde la France en deux tend à réduire les signatures globales des cortèges métalliques (comme le groupe As–Cd–Pb de la source énergétique, **Figure 34**).

### ↳ Synthèse du volet « évolution historique »

---

Après avoir discuté les conditions de conservation des échantillons d'herbiers et éliminé les sources potentielles de contamination (pas d'influence liée au traitement de conservation ou à l'empoussièrement des échantillons...), nous avons validé le modèle « hercier » en tant qu'archive environnementale malgré un début de dégradation de la matière organique *via* une comparaison avec un modèle reconnu dans le domaine : les tourbières. Seules des méthodes exploratoires utilisant une normalisation peut être efficace à ces fins. La prospection historique des 150 dernières années sur l'ensemble du territoire français nous impose de tenir compte tant de la variable temporelle que spatiale.

Les éléments émergents (*e. g.* Sb ou Sn) mis en évidence localement mis à part, le principal contaminant des environnements récents (15 ans auparavant) est Pb causé par le transport routier et l'utilisation des essences plombées. En remontant dans le temps, la combustion du charbon comme source énergétique apparaît l'activité la plus impactante durant le  $xx^e$  siècle (1900–1964), avec l'émission de As, Cd, Pb, voire Sb et Sn. Des activités additionnelles ont influencé localement l'environnement atmosphérique. C'est le cas de l'extraction métallique (dans le Massif central avec As, Pb et Zn) ou minière (à Albi). Au-delà du siècle dernier, le facteur situation géographique devient encore plus important pour caractériser la contamination atmosphérique du passé. Il y a 150 ans, la France est alors scindée en deux parties : l'ouest plus industrialisé est donc influencé par la combustion fossile (As, Cd, Pb), alors que l'est est légèrement moins impacté.

---

## IV. Prise en compte des éléments traces dans la bioindication

Depuis les années 1970, de nombreuses approches floristiques pour évaluer la pollution atmosphérique se sont succédées. Bien que les mécanismes mis en jeu soient de mieux en mieux connus, les modifications des cortèges de polluants lors des dernières décennies ont nécessité de considérables transformations des échelles mises en place (e. g. l'échelle de Hawksworth et Rose élaborée en 1970 basée sur la pollution soufrée n'est plus adaptée telle quelle de nos jours). Les travaux de recherche menés par les Suisses (Herzig *et al.*, 1987) dans le but d'identifier la meilleure formulation de l'IPA à partir d'une comparaison avec différents polluants atmosphériques (SO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Cl, Pb, Cu, Zn, Cd, poussières...) ont permis de mettre en évidence la réponse holistique et non réductionniste des lichens vis-à-vis de leur environnement (van Haluwyn et Lerond, 1993). Il a même été démontré que la prise en compte des métaux comme polluants améliore grandement la relation entre l'IPA et la qualité de l'air. Cependant, la détermination des polluants incriminés dans les échelles de bioindication est complexe dans le cas d'une contamination multiple. Nous souhaitons donc déterminer l'influence des éléments traces sur la diversité lichénique et sur les échelles de bioindication en couplant plusieurs jeux de données (bioindication, bioaccumulation, données de dépôts...). Avec seulement huit stations, cette étude n'a pas pour vocation de définir une nouvelle échelle de bioindication, d'autant plus en considérant des sites forestiers *a priori* non soumis à de fortes contaminations métalliques. En revanche, ces observations exploratoires pourront servir de pistes de recherche pour des travaux futurs.

### IV. 1. Qualité de l'air par la lichénosociologie

La description des communautés lichéniques présentes sur chaque site permet de mettre en évidence une cohérence entre les divers indicateurs disponibles. En effet, les cortèges d'espèces photophiles (*Evernia prunastri*, *Parmelia sulcata*, *Physcia adscendens*...) se retrouvent dans les sites influencés par le facteur lumière (EPC 63 et EPC 74, **Figure 76**) de même que le *Leprarion incanae* (caractéristique des milieux humides) est présent dans les stations influencées par le facteur humidité (SP 11, EPC 08 ou CHS 35). Malgré la faible diversité de la station de EPC 08, elle comporte un cortège acidophile (*Cladonia coniocraeae*) comme montré par l'influence de l'indice de toxitolerance (**Figure 76**) et des dépôts atmosphériques (**Figure 78**). En revanche, certains écarts sont tout de même observables, comme la nitrophobie des cortèges présents dans les stations PM 72 et CHS 35 (*Pleurostiction acetabuli*, *Lecanorion carpinea* et *Graphidion scriptae*). La lichénosociologie peut donc présenter certaines limites lorsque nous nous plaçons à l'échelle de la station. Il est alors nécessaire d'étudier d'autres paramètres écologiques additionnels pour une meilleure vision de la qualité de l'air locale.

### IV. 2. Qualité de l'air par la diversité lichénique

Le changement d'échelle depuis la communauté à l'individu s'avère donc une deuxième approche possible, à partir notamment des paramètres de diversité lichénique. La variété des phorophytes utilisés (**Figure 72**) montre un léger décalage selon la nature, résineux ou feuillu, de l'arbre support, et ce, tant à l'échelle globale qu'en considérant chaque site séparément (**Figure 73** et **Annexe 16**). À l'exception de *Abies*, les résineux sont

moins enclins à accueillir une forte diversité que les feuillus. En revanche, considérer 12 arbres – la plupart des protocoles de bioindication se limitent à 10 arbres (LeBlanc et Sloover, 1970), voire moins (van Haluwyn et Lerond, 1986 ; VDI, 1995) – nous permet d'échantillonner plus d'espèces de lichens présentes sur le site étudié (Giordani *et al.*, 2011). On favorise ainsi la diversité lichénique au détriment peut-être de l'abondance par la considération d'arbres divers. Il est à noter que *Fraxinus* est le phorophyte ayant la plus grande diversité, probablement dû à son écologie : cette essence est davantage rencontrée en milieu ouvert et en condition isolée ce qui favorise l'implantation d'espèces photophiles. En effet, le paramètre lumière est un facteur influençant les stations comme EPC 63 ou EPC 74 aux fortes abondances lichéniques (**Figure 77**). Il n'est pas exclu que d'autres paramètres liés à la chimie de l'écorce influencent également cette diversité. Bien que la diversité lichénique globale soit importante (92 espèces au total), toutes ces espèces ne sont pas représentées de la même façon selon la station considérée. Les huit espèces les plus abondantes représentent, par exemple, plus de 50 % de la fréquence totale : *Lepraria incana*, *Parmelia sulcata*, *Lecanora chlorotera* et *Melanelixia glabrata* pour ne citer que les plus fréquentes (**Figure 75**). La différence entre les stations est néanmoins très importante (SP 11 a une diversité 2,7 fois plus élevée que EPC 08).

Pour aller plus loin, une description plus précise des espèces (proportions des différents thalles, d'espèces nitrophiles, d'espèces acidophiles...) est nécessaire comme première approche souvent considérée comme efficace dans la recherche de la qualité de l'air (Llop *et al.*, 2012). La capacité nutritive du support apparaît comme le paramètre écologique le moins influent sur la répartition des espèces lichéniques (**Figure 76**). Les autres indices permettent de distinguer les stations humides (CHS 35), les stations de milieu ouvert (Bex et EPC 63), les stations impactées par la contamination atmosphérique (EPC 74, EPC 08 et PM 72), les stations non impactées (Bex, SP 11 et CHS 35), les stations calcaires (SP 11) et les stations non calcaires (EPC 08). Ces résultats sont en adéquations avec les conditions environnementales (pluviométrie et lithologie) et les données issues de la bioaccumulation. La structuration par type de thalles lichéniques apparaît aussi un indice discriminant (**Figure 77**) : les espèces à thalle crustacé (liées aux espèces acidophiles) s'opposent à celles à thalle foliacée et fruticuleux (liées aux espèces nitrophiles). L'abondance lichénique est favorisée par les communautés nitrophiles, calciphiles et riches en espèces foliacées et fruticuleuses (valeurs négatives de l'axe 1). Ce pôle constitue un indicateur de bonne qualité de l'air. L'azote et le calcium sont donc deux facteurs favorables à l'implantation de certaines espèces de lichens responsables de l'abondance lichénique en s'opposant aux espèces acidophiles. En revanche, aucune influence n'est observée (la diversité lichénique prenant en compte toutes les espèces quel qu'en soit le type de thalle).

Les deux indices de bioindication retenus (IPA et VDL) concordent avec les paramètres écologiques permettant leur calcul, à savoir la diversité lichénique (et l'indice de Shannon) pour l'IPA (indice favorisé par le protocole de prélèvement à travers la diversité) et l'abondance lichénique pour la VDL (**Figure 77**). Contrairement à sa dénomination – *valeur de diversité lichénique* – ce dernier indice n'illustre pas la diversité *in-situ*. De la même façon, l'IPA ne semble refléter que la diversité alors que sa détermination prend aussi en compte le recouvrement des différentes espèces. De ces deux indices de biodiversité, seule la VDL est influencée positivement par les conditions environnementales (altitude et pluviométrie, **Figure 77**), comme déjà modélisé dans la littérature (Giordani, 2007).

### IV. 3. Indices de bioindication et pollution métallique

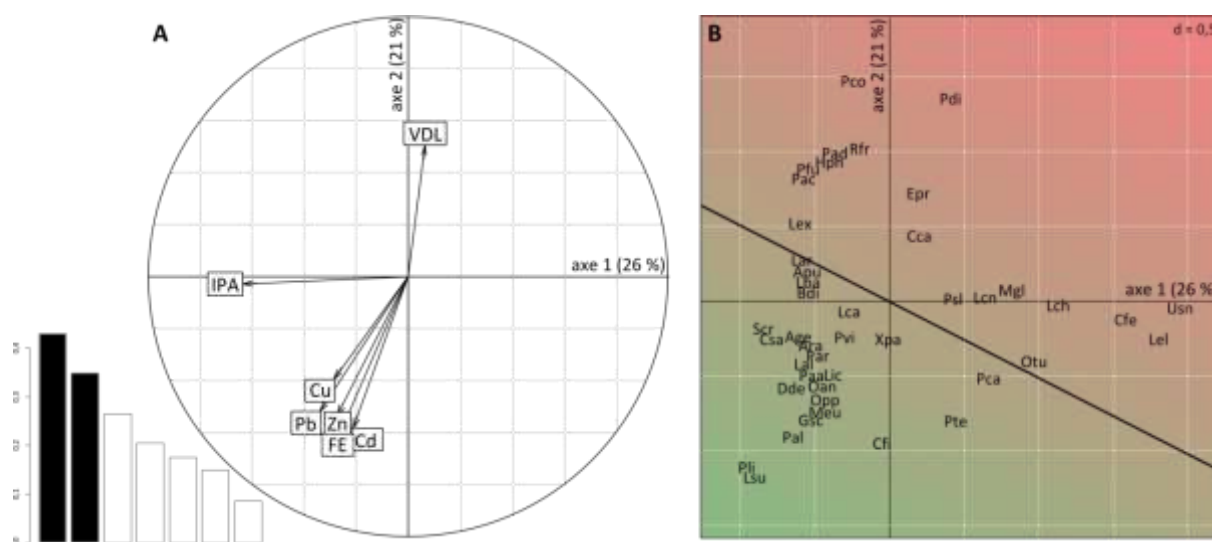
L'un des principaux biais des méthodes de la bioindication basées sur la sensibilité des espèces lichéniques concerne le nombre réduit d'espèces renseignées sur leur sensibilité vis-à-vis des polluants atmosphériques. Dans notre relevé de 92 espèces, 29 % des espèces sont renseignés dans les échelles de NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> (Gombert, 1999), 22 % dans l'échelle de van Haluwyn et Lerond (1986) et seulement 12 % pour l'échelle azotée de Lallemand *et al.* (1996). C'est pour cela que nous ne considérerons ici que deux indices de bioindication basés respectivement sur la diversité et l'abondance lichénique (IPA et VDL) pouvant inclure toutes les espèces. La



comparaison avec les paramètres de contamination (dépôts atmosphériques et facteurs d'enrichissement dans les lichens) nous permet de mieux évaluer les indices écologiques affectés par ces contaminants (**Figure 78**). En effet, l'IPA caractérise l'état de l'atmosphère pour les dépôts et facteurs d'enrichissement considérés en s'opposant à eux selon le deuxième axe. Un gradient s'observe entre la contamination alcaline ( $\text{NH}_4^+$ ) davantage opposée à l'IPA que la contamination acide ( $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ ). On peut donc supposer que les dépôts alcalins sont plus impactants aujourd'hui qu'il y a 30 ans, par leur capacité à modifier la nature de la végétation lichénique (de Bakker, 1989 ; van Herk, 2001 ; Pinho *et al.*, 2009), sans jouer sur la diversité (quadrature entre IPA et communautés acidophiles ou nitrophiles, **Figure 77**). Les espèces acidophiles sont considérées comme les plus sensibles vis-à-vis de la contamination atmosphérique (Llop *et al.*, 2012), et principalement de la contamination alcaline. En revanche, les dépôts en  $\text{SO}_4^{2-}$  un siècle auparavant étaient plus influents qu'ils ne le sont aujourd'hui (**Figure 78**). À l'exception de cette seule différence, aucune modification majeure dans l'ACP n'est enregistrée en l'espace de 10 ans. Ceci implique soit un effet d'hystérésis – retard dans la réponse lichénique face à un changement environnemental – modéré dans des conditions diluées, soit une faible variation des dépôts sur les 10 dernières années excluant l'hystérésis.

En s'intéressant plus spécifiquement aux facteurs d'enrichissement, la VDL semble avoir une meilleure réponse à la contamination métallique. En revanche, tous les éléments traces ne sont pas aussi bien anti-corrélés avec cet indice : Cd, Zn et la somme des facteurs d'enrichissement des 17 éléments traces étudiés en bioaccumulation répondent le mieux contrairement à Pb et Cu. Cette différence peut s'expliquer par l'affinité de certains éléments avec les poussières alcalines (l'axe 2 est tiré par les dépôts en  $\text{NH}_4^+$ ), mais il serait trop périlleux de donner une tendance basée à partir de sept stations seulement. Les indices de bioaccumulation (IP, IN et IA) ne sont, quant à eux, pas utilisables dans la détermination de la qualité de l'air : l'indice de qualité (IN) proche des contaminants métalliques (facteurs d'enrichissement), et les indices d'altération (IA et IP) proches des indices de bioindication (IPA et VDL). Il est donc préférable de baser l'analyse de sensibilité des espèces lichéniques à partir des facteurs d'enrichissement et non des indices de bioaccumulation.

Nous décidons donc d'effectuer une ACC mettant en relation les facteurs d'enrichissement (pour réduire la variabilité des données de concentrations en métaux) et les deux indices de bioindication avec les abondances des espèces lichéniques (présentent au moins dans deux sites d'étude) pour déterminer les espèces sensibles à ces éléments traces (**Figure 96**). À partir de cette ACC, nous en déduisons l'axe d'influence des éléments traces en prenant la somme des facteurs d'enrichissement pour intégrer tous les éléments traces ( $y = 2,28x$ ). Cet axe nous permet alors de transformer le repère de représentation des espèces lichéniques de coordonnées ( $x$  ;  $y$ ), et détermine de nouvelles coordonnées transformées ( $x'$  ;  $y'$ ) pour chaque espèce. Ceci délimite les espèces tolérantes aux éléments traces (en vert dans la **Figure 96 B**) des espèces sensibles à la pollution métallique (en rouge). Nous en déduisons donc des listes d'espèces basées sur les valeurs  $y'$  (**Tableau 52** et **Tableau 53**) : plus  $y'$  est élevé, plus l'espèce est sensible à la pollution atmosphérique métallique. Par convention, les espèces dont  $y'$  est compris dans l'intervalle  $[-0,5 ; 0,5]$  nous permet de définir un groupe d'espèces intermédiaires (ni sensibles, ni tolérantes). Ce type de méthode est réalisé dans la recherche de la charge critique face à la contamination azotée (Glavich et Geiser, 2008). La liste des espèces tolérantes inclut de nombreuses espèces à thalle crustacé (considérées comme les moins polluosensibles) alors qu'elles ne sont que deux dans la liste des espèces sensibles (*Pertusaria coccodes* et *Caloplaca ferruginea*). Deux lichens à thalle foliacé et un lichen à thalle complexe sont cependant présents dans les espèces tolérantes (*Cladonia fimbriata*, *Melanohalea exasperatula* et *Physcia tenella*) ; *Cladonia fimbriata* est une espèce pouvant croître sur des substrats enrichis en métaux comme Cd, Pb et Zn (Tyler, 1989 ; Cuny *et al.*, 2004). De la même façon, *Hypogymnia physodes* est connue pour être sensible à la pollution métallique, en particulier en Cu (Hauck et Zöller, 2003). Ces deux observations de la littérature permettent de valider les listes effectuées. Il n'est cependant pas possible d'établir ici les charges critiques en éléments traces pour deux raisons : le nombre réduit de stations avec des concentrations pas assez contrastées, et l'impossibilité de déterminer les éléments traces incriminés dans la répartition des espèces lichéniques dans les listes établies. Il est à noter que la considération initiale des facteurs d'enrichissement comme principale source d'influence ne permet pas d'exclure la pression de contaminants additionnels sur ce nouvel axe.



**Figure 96.** ACC basée sur les fréquences lichéniques des huit stations (les espèces présentent qu'une seule fois ont été retirées,  $n = 44$  espèces) en utilisant les facteurs d'enrichissements en Cd, Cu, Pb et Zn ainsi que la somme des facteurs d'enrichissement des 17 éléments traces (FE) et les deux indices de bioindication (IPA et VDL) comme facteurs explicatifs : représentation des corrélations (A) et des variables (B). La droite en B délimite la zone sous l'influence des éléments traces (en vert) de la zone non influencée par ces éléments (en rouge)

**Tableau 52.** Liste des espèces tolérante et intermédiaires vis-à-vis de la pollution métallique

espèce tolérante	code	y'	espèce intermédiaire	code	y'
<i>Lecanactis subabietina</i>	Lsu	-1,442	<i>Lecidella elaeochroma</i>	Lel	-0,494
<i>Pertusaria leioplaca</i>	Pli	-1,402	<i>Chrysothrix candelaris</i>	Cca	-0,482
<i>Pertusaria albescens</i>	Pal	-1,093	<i>Lecanora chlarotera</i>	Lch	-0,428
<i>Graphis scripta</i>	Gsc	-0,919	<i>Melanelixia glabratula</i>	Mgl	-0,389
<i>Cladonia fimbriata</i>	Cfi	-0,893	<i>Lecanora conizaeoides</i>	Lcn	-0,284
<i>Melanohalea exasperatula</i>	Meu	-0,854	<i>Lecanora expallens</i>	Lex	-0,234
<i>Dendrographa decolorans</i>	Dde	-0,799	<i>Parmelia sulcata</i>	Psl	-0,187
<i>Ochrolechia pallezensis</i> subsp. <i>parella</i>	Opp	-0,781	<i>Lecanora argentata</i>	Lar	-0,021
<i>Ochrolechia androgyna</i>	Oan	-0,656	<i>Ochrolechia turneri</i>	Otu	-0,018
<i>Pertusaria amara</i>	Paa	-0,620	<i>Amandinea punctata</i>	Apu	0,066
<i>Lepraria incana</i>	Lic	-0,615	<i>Lecanora barkmaniana</i>	Lba	0,080
<i>Lecanora allophana</i>	Lal	-0,608	<i>Buellia disciformis</i>	Bdi	0,124
<i>Physcia tenella</i>	Pte	-0,555	<i>Lecanora carpinea</i>	Lca	0,170
<i>Calicium salicinum</i>	Csa	-0,551	<i>Parmelina carporrhizans</i>	Pca	0,204
<i>Acrocordia gemmata</i>	Age	-0,537	<i>Xanthoria parietina</i>	Xpa	0,244
<i>Schimatomma cretaceum</i>	Scr	-0,525	<i>Pleurococcus viridis</i>	Pvi	0,342
<i>Arthonia radiata</i>	Ara	-0,513	<i>Phlyctis argena</i>	Par	0,493

**Tableau 53.** Liste des espèces sensibles vis-à-vis de la pollution métallique

espèce sensible	code	y'
<i>Physconia distorta</i>	Pdi	1,405
<i>Pertusaria coccodes</i>	Pco	1,256
<i>Ramalina farinacea</i>	Rfr	0,824
<i>Physcia adscendens</i>	Pad	0,771
<i>Usnea sp.</i>	Usn	0,739
<i>Evernia prunastri</i>	Epr	0,732
<i>Hypogymnia physodes</i>	Hph	0,706
<i>Pseudevernia furfuracea</i>	Pfu	0,590
<i>Caloplaca ferruginea</i>	Cfe	0,524
<i>Pleurosticta acetabulum</i>	Pac	0,519

### **↳ Synthèse du volet « bioindication »**

---

L'évaluation de la contamination atmosphérique par les espèces lichéniques peut se faire à travers diverses échelles : à partir des communautés ou par les indices de diversité, L'étude des cortèges lichéniques peut s'avérer limitant dans certains cas. En revanche, la description de la structuration écologique répond de façon plus homogène aux conditions environnementales des stations. Deux indices de bioindication sont étudiés ici (IPA et VDL) et nous informent de paramètres écologiques différents : le premier est lié à la diversité alors que le second illustre l'abondance lichénique. Ceci nous permet également de dissocier la réponse de ces deux indices face à la contamination métallique : seule la VDL (et par conséquent l'abondance lichénique) répond à ce type de contamination atmosphérique. Ainsi, il devient possible, par des analyses multivariées basées sur les facteurs d'enrichissement en éléments traces, d'élaborer une liste préliminaire d'espèces sensibles et d'espèces tolérantes à cette contamination métallique. Cette méthode pourrait être appliquée ultérieurement avec plus de sites d'étude pour déterminer les charges critiques en métaux à partir des communautés lichéniques.

---

## **Conclusion générale et perspectives**

---



*Evernia prunastri* (L.) Ach.



L'apport vers l'atmosphère en éléments traces (As, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn...) et en composés azotés par les activités humaines impacte durablement les surfaces continentales. Le compartiment atmosphérique joue un rôle dans la réactivité chimique entre molécules (naturelles et anthropiques) présentes dans l'air et dans la dispersion de celles-ci, pouvant les transporter des régions les plus proches aux régions les plus éloignées. Les écosystèmes constituent des milieux sensibles de par leur vulnérabilité face aux contaminants. Le milieu forestier, capable d'intercepter aisément les composés atmosphériques, constitue une voie d'entrée non négligeable pour ces éléments chimiques. Ainsi, l'évaluation et la caractérisation des sources incriminées est complexe : naturelles vs anthropiques et locales vs longues distances. À l'échelle nationale, les émissions anthropiques sont évaluées au niveau de registres publiés chaque année (cf. CITEPA). En revanche, les données relatives aux dépôts atmosphériques atteignant les écosystèmes, et responsables des risques sur ces milieux fragiles, sont manquantes et requièrent un suivi sur le long terme (e. g. réseaux de surveillance RENECOFOR ou MERA). De plus, la connaissance de la qualité de l'air des décennies et siècles derniers reste encore mal connue, nécessitant l'utilisation d'archives environnementales. Pour pallier le déficit de mesures directes des dépôts, la biosurveillance par des espèces sensibles – comme les lichens ou les mousses – apparaît comme une démarche nécessaire pour la prospection en matière de contamination atmosphérique, et ce, à travers deux approches différentes : la bioaccumulation et la bioindication. La première cherche à estimer les dépôts atmosphériques à travers les éléments accumulés par l'organisme choisi, alors que la seconde s'intéresse aux communautés présentes en relation avec les niveaux de pollution. Les herbiers de lichens et de mousses, constitués depuis de nombreuses années pour inventorier les espèces rencontrées dans la nature, et conservés notamment dans les Universités, permettent de retracer les environnements passés par la bioaccumulation. Or, ces échantillons ont rarement fait l'objet d'investigations à ces fins, du moins à l'échelle nationale.

Ce travail se place donc dans un contexte de contamination atmosphérique de fond visant à mieux caractériser les sources actuelles et passées à travers la biosurveillance par les lichens et les mousses en couplant de façon originale les approches de bioaccumulation et de bioindication. Nous nous sommes principalement placés dans les grands massifs forestiers français (Pyrénées, Massif central, Alpes, Vosges, Ardennes et Massif armoricain) afin de s'éloigner des grands centres urbains. Dix-sept éléments traces et l'azote ont été analysés pour permettre, à travers les quatre volets suivants, d'évaluer :

- les dépôts atmosphériques métalliques et azotés et de leurs origines dans les grands massifs forestiers du territoire à travers la bioaccumulation par les lichens et les mousses,
- l'évolution des dépôts atmosphériques métalliques depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle à partir de la comparaison des données de bioaccumulation en utilisant des échantillons de lichens et de mousses d'herbiers,
- les effets des facteurs d'influence sur la bioaccumulation métallique par les lichens et les mousses : effet de l'espèce considérée, du support, des dépôts et des mécanismes d'accumulation de ces dépôts,
- la sensibilité des espèces lichéniques à la contamination métallique à travers une réévaluation des échelles de bioindication.

### **Évaluation des dépôts et des sources de contaminations métallique et azotée à l'échelle nationale**

La bioaccumulation par les lichens et les mousses dans les massifs forestiers ne permet pas de mettre en évidence de contamination métallique spécifique lors de comparaison avec les données de la littérature. Un gradient national est cependant souligné à travers, notamment, les éléments lithogéniques (comme Al, As, Fe, Ni ou V) plus largement apportés sous climat sec propice à l'émission de particules terrigènes vers l'atmosphère des régions méridionales, corroborant les observations réalisées à partir de la bioaccumulation par les mousses au sein du réseau BRAMM. La lithologie joue un second rôle au niveau régional, avec l'apport d'éléments carac-

téristiques de la composition chimique de la roche locale. C'est notamment le cas avec Ti dans les massifs magmatiques riches en cet élément (Massif central et Massif armoricain). Les profils de terres rares confirment cet effet régional issu de l'érosion des roches (similarités des profils issus des lichens avec les profils des roches locales dominantes). Ces éléments sont souvent confondus au sein du fond géochimique, niveau national de base sans apport extérieur majeur.

Plus localement, des sources additionnelles (naturelles, anthropiques ou océaniques) ont été mises en évidence par les facteurs d'enrichissement. La caractérisation des cortèges d'éléments traces enregistrés est primordiale pour déterminer leurs sources, appuyée par l'isotopie de Pb et par l'analyse du contexte local (nature lithologique, registres d'émissions, activités industrielles, exploitations minières...). Finalement, bien que les sites d'étude choisis soient représentatifs de milieux plutôt isolés, il est possible de distinguer les influences plus locales comparées au fond géochimique. Ainsi, des disparités entre les régions sont observées : les Alpes, les Ardennes et les Vosges sont les régions les plus impactées notamment en contaminants métalliques (Cd, Pb, Sn, Zn...) issus majoritairement de l'activité industrielle, alors que le nord-ouest de la France apparaît le moins influencé pour les métaux, en relation avec les enregistrements observés en surface des sols forestiers et dans les mousses. L'influence transfrontalière n'est pas exclue dans le nord-est avec la forte industrialisation des régions limitrophes (Belgique et Allemagne).

Concernant la contamination azotée, la signature isotopique est apparue être un outil plus robuste que les teneurs en azote total pour diagnostiquer la qualité de l'air à travers les lichens. Après confrontation avec les dépôts évalués ou modélisés, le maximum de corrélation a été obtenu avec les rapports formes oxydées/formes réduites de l'azote. La région nord-ouest montre une signature différente du reste de la France, en accord avec des sources de nature différente liée à la forte activité agricole de cette région. L'influence de l'espèce lichénique considérée sur l'évaluation de la contamination azotée apparaît plus importante par rapport à celle estimée pour les éléments traces.

### **Évolution des dépôts métalliques depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle**

De façon originale à l'échelle du territoire français, le modèle « herbier » de lichens et de mousses a été testé pour l'évaluation de la contamination du passé en étudiant le contenu en éléments traces et en éléments majeurs, ainsi que par la comparaison avec un modèle paléoenvironnemental reconnu : la tourbière. Ces échantillons montrent une conservation de l'information historique, et ce, jusqu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, confirmé notamment par l'analyse des terres rares qui pointe une remarquable homogénéité de ces éléments d'origine lithogénique. Néanmoins, seules les données normalisées peuvent être utilisées dans une prospection temporelle par comparaison des échantillons d'herbiers avec leurs homologues actuels, étant donné qu'une dégradation de la matrice organique des échantillons ne peut être exclue.

La rétrospection réalisée ici sur les 150 dernières années permet de retracer l'évolution des sources de contamination. La principale source de contamination durant la fin du XIX<sup>e</sup> siècle – début du XX<sup>e</sup> siècle concerne l'utilisation de la combustion fossile comme source d'énergie fossile. Ce secteur, source de As, Cd, Pb, voire Sb et Sn, débute par des régions industrialisées (moitié ouest de la France à proximité du littoral favorisant les échanges commerciaux), puis s'étend peu à peu sur la totalité du territoire français durant le XX<sup>e</sup> siècle avec l'avènement de l'industrialisation. Des activités locales (comme l'extraction métallique ou les industries) ont également été détectées pour influencer la qualité de l'air (l'extraction minière de Saint-Dié-des-Vosges ou du Mont-Dore, l'exploitation charbonnière à Albi...). Plus récemment, depuis les années 1960 et jusqu'à il y a 15 ans encore, le transport routier a progressivement pris le pas sur le secteur énergétique comme source dominante de la contamination avec un enrichissement en Pb issu de l'utilisation des essences plombées. Actuellement, cet enrichissement est limité dans les environnements forestiers, laissant place à des contaminations plus locales naturelles ou anthropiques (e. g. Sb ou Sn) qu'il est impératif de coupler avec la répartition géographique des sources. L'usage de telles banques de données historiques montre aujourd'hui toute son utilité, ces données si rares élaborées par le recueil de grands naturalistes illustrent l'importance de la conser-



vation de tels échantillons pour les recherches futures. En d'autres mots, la nécessité de l'observation environnementale prend ici tout son sens.

### **Effets des facteurs d'influence sur la bioaccumulation métallique**

Le questionnement autour des facteurs d'influence agissant sur la bioaccumulation métallique par les lichens et les mousses est fondamental pour interpréter au mieux les résultats de la bioaccumulation. Ainsi, les effets de l'espèce considérée, du substrat et des dépôts ont successivement été investigués. La comparaison entre espèce n'apparaît pas comme primordiale pour l'accumulation des métaux face à la variabilité naturellement observée entre les échantillons d'une même espèce récoltée sur un même site. La morphologie du thalle est le facteur le plus impliqué sur l'effet spécifique en jouant probablement sur l'interception des particules atmosphériques. Lorsque l'on s'intéresse aux éléments lithogéniques comme les terres rares, l'effet le plus remarquable se rencontre entre les lichens foliacés et les lichens fruticuleux. Il est cependant recommandé d'effectuer, tant que faire se peut, des comparaisons entre même espèce, même genre, voire même morphologie, pour minimiser le biais méthodologique. L'effet du substrat a également été testé en comparant les éléments chimiques accumulés par les lichens avec ceux accumulés par les écorces sous-jacentes. Il est ainsi montré que le support biologique influence peu la composition des lichens en éléments traces. De plus, par l'étude des profils de terres rares, les lichens enregistrent davantage les particules atmosphériques issues de l'érosion de la lithologie locale que les écorces. En revanche, les écorces sont susceptibles de relarguer certains éléments comme Cd, Mn, Sr et Zn dans les solutions de ruissellement le long du tronc n'affectent pas, *a priori*, la composition lichénique. Les mousses terricoles sont, quant à elles, plus sensibles que les lichens corticoles à la végétation par le biais des pluviollessivats.

Pour compléter la compréhension mécanistique de l'accumulation biologique par les lichens, des expérimentations relatives aux capacités de sorption des métaux par les lichens ont été réalisées. L'adsorption de fin brouillard enrichi en métaux (Pb et Cd) nous montre la réponse rapide dans l'accumulation (une semaine seulement). En revanche, aucune compétition entre les éléments étudiés n'a pu être mise en évidence dans le temps imparti et avec les concentrations considérées réalistes du point de vue environnemental. Concernant l'expérimentation de désorption, bien que des différences de concentrations soient enregistrées dans les solutions de lessivages, aucune influence n'est montrée pour la bioaccumulation sur une période de quatre semaines. Ces différences observées dans les solutions sont exclusivement issues de la désorption des écorces.

### **Sensibilité des espèces lichéniques à la contamination métallique**

L'évaluation de la contamination atmosphérique à travers la bioaccumulation nous a permis de coupler ces données à celles issues de huit relevés lichéniques réalisés en parallèle. En effet, plusieurs échelles de bioindication ont été élaborées dans le passé, mais nécessitent d'être révisées en fonction des changements de contaminants présents dans l'air (*e. g.* sensibilité au soufre, à l'azote, à l'ozone ou aux éléments traces). À ces fins, le couplage des cortèges lichéniques à différentes données écologiques, environnementales et géochimiques s'avère indispensable pour améliorer la connaissance sur la sensibilité des espèces. Malgré le nombre réduit de stations considérées et au vu de la spécificité de notre protocole d'échantillonnage en lisière de forêt non représentatif du milieu fermé, les indices de qualité basés sur la structuration écologique (Valeur de Diversité Lichénique LDV et Indice de Pureté de l'Air IPA) sont retenus et apportent des informations complémentaires. La LDV, caractérisant l'abondance lichénique du site, répond davantage à la pollution métallique qu'aux dépôts atmosphériques en azote et en soufre. Une liste de sensibilité/tolérance des espèces vis-à-vis des éléments traces a donc été élaborée à partir d'une analyse canonique des correspondances. La présence de contaminants additionnels aux effets concomitants n'est cependant pas exclue.

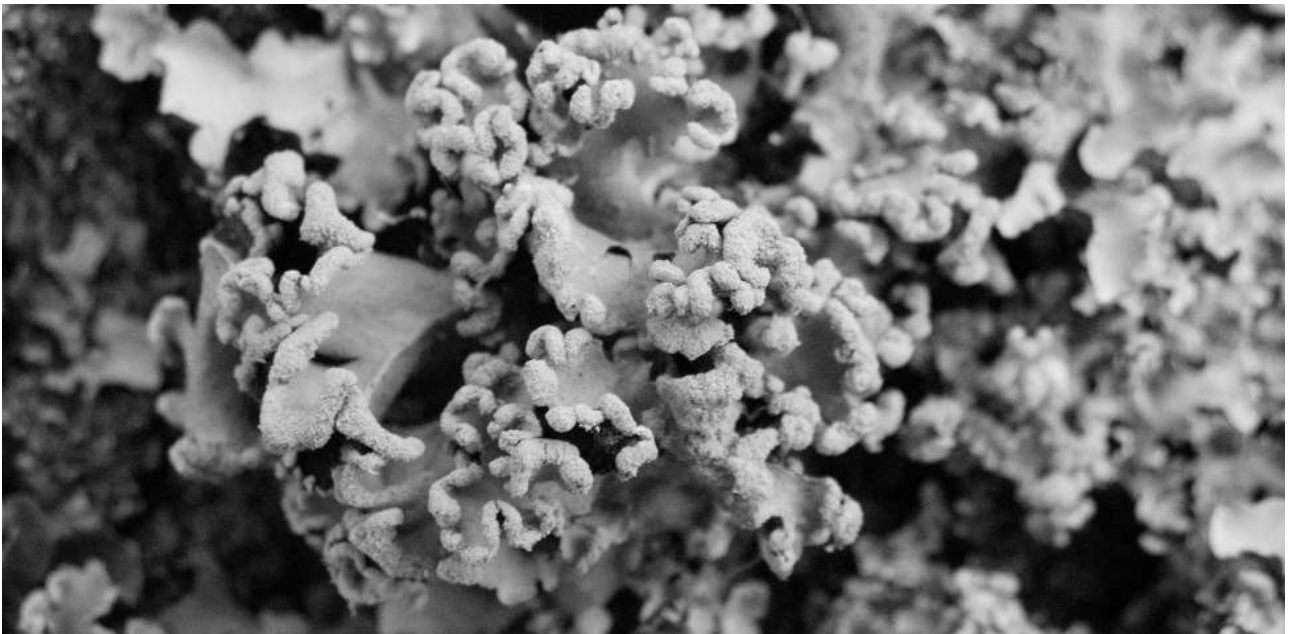
## Perspectives

Ces travaux de thèse ont permis de mettre en évidence la contamination de fond rencontré à l'échelle du territoire français par la biosurveillance. Ils pourront servir de base pour des recherches futures, à la fois au niveau de la bioaccumulation qu'au niveau de la bioindication. Les données de fond pourront être confrontées à plus faible résolution (niveau européen, par exemple), tant au niveau spatial qu'au niveau temporel. Par exemple, la démarche de discrimination des sources azotées (ammoniacale ou non) *via* l'isotopie devrait être utilisée plus largement au niveau national dans le cadre du réseau BRAMM en vue de limiter les émissions azotées à partir du matériel biologique prélevé à haute résolution. La comparaison entre les modèles de bioaccumulation (lichens et mousses) et les dépôts atmosphériques peut être utilisée dans le choix des organismes utilisés, comme dans l'interprétation des résultats obtenus par ces réseaux de surveillance (BRAMM et son extension européenne *ICP Vegetation*). Il convient néanmoins de continuer la prospection en matière de mécanismes mis en jeu dans la bioaccumulation, à travers l'expérimentation en laboratoire pour l'adsorption et *in situ* pour la désorption, en gardant cette volonté de rester proche des conditions réelles contrairement aux expériences d'immersion réalisées jusqu'ici dans la littérature (concentrations légèrement plus contrastées sur des périodes d'exposition plus longues). En effet, le manque de connaissances sur ces mécanismes persiste, en l'occurrence sur le temps de résidence des métaux dans le système « lichen » que nous n'avons pas réussi à mettre en évidence ici.

Le second volet – la bioindication – n'a été, dans cette thèse, qu'une étape préliminaire dans l'étude de la sensibilité des espèces lichéniques face aux contaminants métalliques. La liste établie doit être confirmée (espèces réellement sensibles aux métaux et non à l'interférence d'une contamination d'une autre nature) et complétée à l'aide de travaux ultérieurs sur des sites plus contrastés. Le changement d'échelle ne doit cependant pas induire de biais méthodologiques par la restriction floristique d'une région au détriment d'une autre. Une fois validée, cette liste d'espèces sensibles/résistantes pourra servir pour élaborer une nouvelle échelle de bioindication en tenant compte de la contamination métallique. De plus, à partir de plus ample prélèvement et analyse, il deviendrait possible de déterminer les charges critiques en métaux dans ces écosystèmes forestiers français comme c'est déjà réalisé pour l'azote aux États-Unis.

# Bibliographie

---



*Parmotrema robustum* (Degel.) Hale



- Aboal J. R., Fernández J. A., Boquete T., Carballeira A.** (2010) *Is it possible to estimate atmospheric deposition of heavy metals by analysis of terrestrial mosses?* Science of The Total Environment 408: 6291-6297.
- Adams M. D., Gottardo C.** (2012) *Measuring lichen specimen characteristics to reduce relative local uncertainties for trace element biomonitoring.* Atmospheric Pollution Research 3: 325-330.
- Adriaenssens S., Staelens J., Wuyts K., Wittenberghe S., Wuytack T., Verheyen K., Boeckx P., Samson R.** (2012) *Canopy uptake of 15NH<sub>3</sub> by four temperate tree species and the interaction with leaf properties.* Water, Air, & Soil Pollution.
- Adriano D. C.** (2001) *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals.* Springer, New York. 888 p.
- Agnan Y., Séjalon-Delmas N., Claustres A., Probst A.** (2013a) *Large scale atmospheric contribution of trace elements registered in foliose lichens in remote French areas. 16th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Rome, 23-27 Sept. 2012* Pirrone N., Rome, Italy.
- Agnan Y., Séjalon-Delmas N., Probst A.** (2013b) *Comparing early twentieth century and present-day atmospheric pollution in SW France: a story of lichens.* Environmental Pollution 172: 139-148.
- Albarède F., Semhi K.** (1995) *Patterns of elemental transport in the bedload of the Meurthe River (NE France).* Chemical Geology 122: 129-145.
- Alibo D. S., Nozaki Y.** (1999) *Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation.* Geochimica et Cosmochimica Acta 63: 363-372.
- Allan M., Le Roux G., De Vleeschouwer F., Bindler R., Blaauw M., Piotrowska N., Sikorski J., Fagel N.** (2013) *High-resolution reconstruction of atmospheric deposition of trace metals and metalloids since AD 1400 recorded by ombrotrophic peat cores in Hautes-Fagnes, Belgium.* Environmental Pollution 178: 381-394.
- Amblard-Gross G., Ferard J. F., Carrot F., Bonnin-Mosbah M., Maul S., Ducruet J. M., Coddeville P., Beguinel P., Ayrault S.** (2002) *Biological fluxes conversion and SXRF experiment with a new active biomonitoring tool for atmospheric metals and trace element deposition.* Environmental Pollution 120: 47-58.
- Amblard-Gross G., Maul A., Féraud J.-F., Carrot F., Ayrault S.** (2004) *Spatial variability of sampling: grid size impact on atmospheric metals and trace elements deposition mapping with mosses.* Journal of atmospheric chemistry 49: 39-52.
- Armstrong R. A., Bradwell T.** (2011) *Growth of foliose lichens: a review.* Symbiosis 53: 1-16.
- Arnaud F., Revel-Rolland M., Bosch D., Winiarski T., Desmet M., Tribouvillard N., Givélet N.** (2004) *A 300 year history of lead contamination in northern French Alps reconstructed from distant lake sediment records.* Journal of Environmental Monitoring 6: 448.
- Arndt N., Ganino C.** (2010) *Ressources minérales : nature, origine et exploitation.* Dunod. 173 p.
- Asta J., Erhardt W., Ferretti M., Fornasier F., Kirschbaum U., Nimis P. L., Purvis O. W., Pirintsos S., Scheidegger C., van Haluwyn C.** (2002) *European guideline for mapping lichen diversity as an indicator of environmental stress.* British Lichen Society.
- Aubert D., Le Roux G., Krachler M., Cheburkin A., Kober B., Shotyk W., Stille P.** (2006) *Origin and fluxes of atmospheric REE entering an ombrotrophic peat bog in Black Forest (SW Germany): evidence from snow, lichens and mosses.* Geochimica Et Cosmochimica Acta 70: 2815-2826.
- Aubert D., Stille P., Probst A.** (2001) *REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence.* Geochimica Et Cosmochimica Acta 65: 387-406.
- Aubert D., Stille P., Probst A., Gauthier-Lafaye F., Pourcelot L., Del Nero M.** (2002) *Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters.* Geochimica Et Cosmochimica Acta 66: 3339-3350.

- Ayrault S., Clochiatti R., Carrot F., Daudin L., Bennett J. P.** (2007) *Factors to consider for trace element deposition biomonitoring surveys with lichen transplants*. *Science of the Total Environment* 372: 717-727.
- Azimi S.** (2004) *Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France*. Ecole des Ponts ParisTech 336 p.
- De Bakker A. J.** (1989) *Effects of ammonia emission on epiphytic lichen vegetation*. *Acta Botanica Neerlandica* 38: 337-342.
- Banks D., Yardley B., Campbell A., Jarvis K.** (1994) *REE composition of an aqueous magmatic fluid - a fluid inclusion study from the Capitan pluton, New-Mexico, USA*. *Chemical Geology* 113: 259-272.
- Bargagli R.** (1993) *Plant leaves and lichens as biomonitors of natural or anthropogenic emissions of mercury. Plants as biomonitors: indicators for heavy metals in the terrestrial environment* (B. A. Markert, éd): p. 461-484. VCH, Weinheim, New York.
- Bargagli R., Iosco F. P., Damato M. L.** (1987) *Zonation of trace-metal accumulation in 3 species of epiphytic lichens belonging to the genus Parmelia*. *Cryptogamie Bryologie Lichenologie* 8: 331-337.
- Bargagli R., Monaci F., Borghini F., Bravi F., Agnorelli C.** (2002) *Mosses and lichens as biomonitors of trace metals: a comparison study on Hypnum cupressiforme and Parmelia caperata in a former mining district in Italy*. *Environmental Pollution* 116: 279-287.
- Bargagli R., Nimis P. L.** (2002) *Guidelines for the use of epiphytic lichens as biomonitors of atmospheric deposition of trace elements. Monitoring with Lichens - Monitoring Lichens Earth and environmental sciences*. (P. L. Nimis, C. Scheidegger & P. A. Wolseley, éd): p. 295-299. Kluwer/NATO Science Series, Dordrecht.
- Barnes D., Hamadah M. A., Ottaway J. M.** (1976) *The lead, copper and zinc content of tree rings and bark a measurement of local metallic pollution*. *Science of The Total Environment* 5: 63-67.
- Basile A., Sorbo S., Aprile G., Conte B., Cobianchi R. C.** (2008) *Comparison of the heavy metal bioaccumulation capacity of an epiphytic moss and an epiphytic lichen*. *Environmental Pollution* 151: 401-407.
- Bates J. W.** (1992) *Mineral nutrient acquisition and retention by bryophytes*. *Journal of Bryology* 17: 223-240.
- Bau M., Dulski P.** (1996) *Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters*. *Earth and Planetary Science Letters* 143: 245-255.
- Beck A., Mayr C.** (2012) *Nitrogen and carbon isotope variability in the green-algal lichen Xanthoria parietina and their implications on mycobiont-photobiont interactions*. *Ecology and Evolution*.
- Beckett R. P., Brown D. H.** (1984) *The control of cadmium uptake in the lichen genus Peltigera*. *Journal of Experimental Botany* 35: 1071-1082.
- Behxhet M., Hajdari A., Lőkös L., Krasniqi Z.** (2013) *Lichen diversity value and heavy metal concentrations in mosses around the lignite power plants 'Kosova'*. *Applied Ecology and Environmental Research* 11: 43-52.
- Bennett J. P., Wetmore C. M.** (2003) *Elemental chemistry of four lichen species from the Apostle Islands, Wisconsin, 1987, 1995 and 2001*. *Science of the Total Environment* 305: 77-86.
- Berg T., Røyset O., Steinnes E.** (1995) *Moss (Hylocomium splendens) used as biomonitor of atmospheric trace element deposition: estimation of uptake efficiencies*. *Atmospheric Environment* 29: 353-360.
- Berg T., Steinnes E.** (1997a) *Use of mosses (Hylocomium splendens and Pleurozium schreberi) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute deposition values*. *Environmental Pollution* 98: 61-71.
- Berg T., Steinnes E.** (1997b) *Recent trends in atmospheric deposition of trace elements in Norway as evident from the 1995 moss survey*. *Science of the Total Environment* 208: 197-206.
- Bergamaschi L., Rizzio E., Giaveri G., Loppi S., Gallorini M.** (2007) *Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site*. *Environmental Pollution* 148: 468-476.
- Bergkvist B., Folkesson L.** (1995) *The influence of tree species on acid deposition, proton budgets and element fluxes in south Swedish forest ecosystems*. Swedish National Road and Transport Research Institute. 10 p.

- Berglund M., Wieser M. E.** (2011) *Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry 83: 397.
- Berlizov A. N., Blum O. B., Filby R. H., Malyuk I. A., Tryshyn V. V.** (2007) *Testing applicability of black poplar (Populus nigra L.) bark to heavy metal air pollution monitoring in urban and industrial regions*. The Science of the total environment 372: 693-706.
- Bernard-Griffiths J., Peucat J. J., Sheppard S., Vidal P.** (1985) *Petrogenesis of Hercynian leucogranites from the southern Armorican Massif: contribution of REE and isotopic (Sr, Nd, Pb and O) geochemical data to the study of source rock characteristics and ages*. Earth and Planetary Science Letters 74: 235-250.
- Bliefert C., Perraud R.** (2008) *Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets*. De Boeck Supérieur. 496 p.
- Bobbink R., Hornung M., Roelofs J. G. M.** (1998) *The effects of air-borne nitrogen pollutants on species diversity in natural and semi-natural european vegetation*. Journal of Ecology 86: 717-738.
- Bollhöfer A., Rosman K. J.** (2000) *Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern Hemisphere*. Geochimica et Cosmochimica Acta 64: 3251-3262.
- Boonpragob K., Nash T. H. I.** (1990) *Seasonal variation of elemental status in the lichen Ramalina menziesii Tayl. from two sites in southern California: evidence for dry deposition accumulation*. Environmental and Experimental Botany 30: 415-428.
- Boström B., Comstedt D., Ekblad A.** (2007) *Isotope fractionation and <sup>13</sup>C enrichment in soil profiles during the decomposition of soil organic matter*. Oecologia 153: 89-98.
- Bouwman A. F., Lee D. S., Asman W. a. H., Dentener F. J., Van Der Hoek K. W., Olivier J. G. J.** (1997) *A global high-resolution emission inventory for ammonia*. Global Biogeochemical Cycles 11: 561-587.
- Bradl H. B.** (2005) *Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation*. Elsevier Academic Press, Amsterdam; Boston. 282 p.
- Brecciaroli G., Cocco S., Agnelli A., Courchesne F., Corti G.** (2012) *From rainfall to throughfall in a maritime vineyard*. Science of The Total Environment 438: 174-188.
- Brown D. H., Beckett R. P.** (1984) *Uptake and effect of cations on lichen metabolism*. The Lichenologist 16: 173-188.
- Brown D. H., Brown R. M.** (1991) *Mineral cycling and lichens: the physiological basis*. The Lichenologist 23: 293-307.
- Brown D. H., Brumelis G.** (1996) *A biomonitoring method using the cellular distribution of metals in moss*. Science of The Total Environment 187: 153-161.
- Brunialti G., Frati L.** (2007) *Biomonitoring of nine elements by the lichen Xanthoria parietina in Adriatic Italy: A retrospective study over a 7-year time span*. Science of the Total Environment 387: 289-300.
- Buchholz B. A.** (2009a) *Bomb-pulse dating*. Wiley Encyclopedia of Forensic Science John Wiley & Sons, Ltd.
- Buchholz B. A.** (2009b) *Bomb-pulse dating*. Wiley encyclopedia of forensic science (A. Jamieson & A. Moenssens, éd): John Wiley & Sons, Ltd.
- Büdel B., Scheidegger C.** (2008) *Thallus morphology and anatomy*. Lichen biology (T. H. I. Nash, éd): p. 40-68. Cambridge University Press, New York.
- De Caritat P., Reimann C., Bogatyrev I., Chekushin V., Finne T., Halleraker J., Kashulina G., Niskavaara H., Pavlov V., Ayras M.** (2001) *Regional distribution of Al, B, Ba, Ca, K, La, Mg, Mn, Na, P, Rb, Si, Sr, Th, U and Y in terrestrial moss within a 188,000 km<sup>2</sup> area of the central Barents region: influence of geology, seaspray and human activity*. Applied Geochemistry 16: 137-159.
- Carreras H. A., Pignata M. L.** (2007) *Effects of the heavy metals Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> on some physiological parameters of the lichen Usnea amblyoclada*. Ecotoxicology and Environmental Safety 67: 59-66.
- Carruthers D. J., Choularton T. W.** (1983) *A model of the feeder-seeder mechanism of orographic rain including stratification and wind-drift effects*. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society 109: 575-588.

- Catinon M.** (2010) *Détermination de la pollution atmosphérique métallique : étude critique de l'utilisation des écorces d'arbres*. Université Joseph Fourier - Grenoble I 206 p.
- Catinon M., Ayrault S., Boudouma O., Asta J., Tissut M., Ravanel P.** (2012) *Atmospheric element deposit on tree barks: the opposite effects of rain and transpiration*. *Ecological Indicators* 14: 170-177.
- Cauuet B., Urteaga M. M., Domergue C.** (2005) *Mines et métallurgies en Aquitaine et en Hispanie septentrionale sous les Julio-Claudiens. L'Aquitaine et l'Hispanie septentrionale à l'époque Julio-Claudienne. Organisation et exploitation des espaces provinciaux Supplément Aquitania*. p. 7-44. Fédération Aquitania, Bordeaux.
- Čeburnis D., Valiulis D.** (1999) *Investigation of absolute metal uptake efficiency from precipitation in moss*. *Science of The Total Environment* 226: 247-253.
- Charlson R. J., Rodhe H.** (1982) *Factors controlling the acidity of natural rainwater*. *Nature* 295: 683-685.
- Chauvel C., Jahn B.** (1984) *Nd-Sr isotope and REE geochemistry of alkali basalts from the Massif Central, France*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 48: 93-110.
- Chen J., Liu G., Kang Y., Wu B., Sun R., Zhou C., Wu D.** (2013) *Atmospheric emissions of F, As, Se, Hg, and Sb from coal-fired power and heat generation in China*. *Chemosphere* 90: 1925-1932.
- Chester R., Bradshaw G. F., Corcoran P. A.** (1994) *Trace metal chemistry of the North Sea particulate aerosol; concentrations, sources and sea water fates*. *Atmospheric Environment* 28: 2873-2883.
- Chester R., Murphy K. J. T., Lin F. J., Berry A. S., Bradshaw G. A., Corcoran P. A.** (1993) *Factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the 'dry' deposition mode*. *Marine Chemistry* 42: 107-126.
- Chester R., Nimmo M., Fones G. ., Keyse S., Zhang J.** (2000) *The solubility of Pb in coastal marine rainwaters: pH-dependent relationships*. *Atmospheric Environment* 34: 3875-3887.
- Chiaradia M., Cupelin F.** (2000) *Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland): comparison of anthropogenic versus natural processes*. *Atmospheric Environment* 34: 959-971.
- Chiarenzelli J., Aspler L., Dunn C., Cousens B., Ozarko D., Powis K.** (2001) *Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada*. *Applied Geochemistry* 16: 245-270.
- Chow T. J., Snyder C. B., Earl J. L.** (1975) *Isotope ratios of lead as pollutant source indicators*. p. 95-108. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
- Colbeck I.** (2008) *Environmental chemistry of aerosols*. Wiley-Blackwell. 282 p.
- Collins C. R., Farrar J. F.** (1978) *Structural resistances to mass transfer in the lichen Xanthoria parietina*. *New Phytologist* 81: 71-83.
- Commissariat Général au Développement Durable.** (2011) *Impacts à long terme du changement climatique sur le littoral métropolitain*. Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie, Paris.
- Conti M. E., Cecchetti G.** (2001) *Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review*. *Environmental Pollution* 114: 471-492.
- Conti M. E., Iacobucci M., Cucina D., Mecozzi M.** (2007) *Multivariate statistical methods applied to biomonitoring studies*. *International Journal of Environment and Pollution* 29: 333-343.
- Cornelis R.** (2005) *Handbook of elemental speciation II: species in the environment, food, medicine and occupational health*. John Wiley & Sons. 804 p.
- Cornelissen J. H. C., Lang S. I., Soudzilovskaia N. A., During H. J.** (2007) *Comparative cryptogam ecology: a review of bryophyte and lichen traits that drive biogeochemistry*. *Annals of Botany* 99: 987-1001.
- Couto J. A., Fernández J. A., Aboal J. R., Carballeira A.** (2004) *Active biomonitoring of element uptake with terrestrial mosses: a comparison of bulk and dry deposition*. *Science of The Total Environment* 324: 211-222.
- Cubizolle H.** (2009) *Paléoenvironnements*. Armand Colin, Paris. 271 p.



- Cuny D., Denayer F.-O., de Foucault B., Schumacker R., Colein P., van Haluwyn C. (2004) *Patterns of metal soil contamination and changes in terrestrial cryptogamic communities*. Environmental Pollution 129: 289-297.
- Dahlman L., Persson J., Palmqvist K., Näsholm T. (2004) *Organic and inorganic nitrogen uptake in lichens*. Planta 219.
- Daillant O., Moreau P.-A., Corriol G., Agnello G., Courtecuisse R. (2007) *Inventaire des champignons et des lichens sur 30 placettes RENECOFOR 2007*. 20 p.
- Dambrine E., Ulrich E., Cénac N., Durand P., Gauquelin T., Mirabel P., Nys C., Probst A., Ranger J., Zéphoris M. (1995) *Atmospheric deposition in France and possible relation with forest decline. Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains* (G. Landmann, M. Bonneau & M. Kaennel, éd): p. 177-200. Springer, Berlin Heidelberg.
- Davidson E. A., Hart S. C., Firestone M. K. (1992) *Internal cycling of nitrate in soils of a mature coniferous forest*. Ecology 73: 1148-1156.
- Debruin M., Hackenitz E. (1986) *Trace-element concentrations in epiphytic lichens and bark substrate*. Environmental Pollution Series B-Chemical and Physical 11: 153-160.
- Deguillaume L., Leriche M., Desboeufs K., Mailhot G., George C., Chaumerliac N. (2005) *Transition metals in atmospheric liquid phases: sources, reactivity, and sensitive parameters*. Chemical Reviews 105: 3388-3431.
- Delmas R., Mégie G., Peuch V.-H. (2005) *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin, Paris. 639 p.
- Deruelle S., Garcia Schaeffer F. (1983) *Les lichens bioindicateurs de la pollution atmosphérique dans la région parisienne*. Cryptogamie : bryologie, lichenologie 4: 47-64.
- Desboeufs K. V., Losno R., Colin J. L. (2001) *Factors influencing aerosol solubility during cloud processes*. Atmospheric Environment 35: 3529-3537.
- Desboeufs K. V., Losno R., Vimeux F., Cholbi S. (1999) *The pH-dependent dissolution of wind-transported Saharan dust*. Journal of Geophysical Research 104: 21287-21,299.
- Desboeufs K. V., Sofikitis A., Losno R., Colin J. L., Ausset P. (2005) *Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter*. Chemosphere 58: 195-203.
- Dobson F. (2011) *Lichens: an illustrated guide to the British and Irish species*. Richmond Pub., Slough, England. 496 p.
- Doe B. R. (1970) *Lead isotopes*. Springer-Verlag, New York. 156 p.
- Doe B. R., Stacey J. S. (1974) *The application of lead isotopes to the problems of ore genesis and ore prospect evaluation: a review*. Economic Geology 69: 757-776.
- Dolegowska S., Migaszewski Z. M. (2013) *Anomalous concentrations of rare earth elements in the moss-soil system from south-central Poland*. Environmental Pollution 178: 33-40.
- Doucet F. J., Carignan J. (2001) *Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens: an investigation related to two altitudinal sections in Eastern France*. Atmospheric Environment 35: 3681-3690.
- Dray S., Dufour A.-B. (2007) *The ade4 package: implementing the duality diagram for ecologists*. Journal of statistical software 22: 1-20.
- Duce R. A. (1995) *Sources, distributions, and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate. Aerosol forcing of climate* (R. J. Charlson & J. Heintzenberg, éd): p. 43-72. Wiley, New York.
- Duce R. A., Liss P. S., Merrill J. T., Atlas E. L., Buat-Menard P., Hicks B. B., Miller J. M., Prospero J. M., Arimoto R., Church T. M., Ellis W., Galloway J. N., Hansen L., Jickells T. D., Knap A. H., Reinhardt K. H., Schneider B., Soudine A., Tokos J. J., Tsunogai S., Wollast R., Zhou M. (1991) *The atmospheric input of trace species to the world ocean*. Global Biogeochemical Cycles 5: 193-259.
- Duffus J. H. (2002) « *Heavy metals* » a meaningless term? Pure and Applied Chemistry 74: 793-807.
- Easton R. M. (1994) *Lichens and rocks: a review*. Geoscience Canada 21.

- Ehlken S., Kirchner G.** (2002) *Environmental processes affecting plant root uptake of radioactive trace elements and variability of transfer factor data: a review*. Journal of Environmental Radioactivity 58: 97-112.
- Ekmekyapar F., Aslan A., Bayhan Y. K., Cakici A.** (2006) *Biosorption of copper(II) by nonliving lichen biomass of Cladonia rangiformis hoffm.* Journal of Hazardous Materials 137: 293-298.
- Elliott H. A., Liberati M. R., Huang C. P.** (1986) *Competitive adsorption of heavy metals by soils*. Journal of Environmental Quality 15: 214-219.
- Ellis K. M., Smith J. N.** (1987) *Dynamic-model for radionuclide uptake in lichen*. Journal of Environmental Radioactivity 5: 185-208.
- Encyclopaedia Britannica.** (2008) *Plants, algae and fungi*. Encyclopaedia Britannica, Inc, Chicago. 101 p.
- EPA.** (2012) *Rare Earth Elements: a review of production, processing, recycling, and associated environmental issues*. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA.
- Fabre P., Daniau C., Gorla S., de Crouy-Chanel P., Empereur-Bissonnet P.** (2008) *Étude d'incidence des cancers à proximité des usines d'incinération d'ordures ménagères*. Institut de Veille Sanitaire, Saint-Maurice, France. 136 p.
- Faggi A. M., Fujiwara F., Anido C., Perelman P. E.** (2010) *Use of tree bark for comparing environmental pollution in different sites from Buenos Aires and Montevideo*. Environmental Monitoring and Assessment 178: 237-245.
- Ferrat M., Weiss D. J., Strekopytov S., Dong S., Chen H., Najorka J., Sun Y., Gupta S., Tada R., Sinha R.** (2011) *Improved provenance tracing of Asian dust sources using rare earth elements and selected trace elements for palaeomonsoon studies on the eastern Tibetan Plateau*. Geochimica Et Cosmochimica Acta 75: 6374-6399.
- Février-Vauleon T.** (2000) *Evaluation de la sensibilité aux éléments traces métalliques des sols et des eaux de surface des écosystèmes forestiers français : dynamique, facteurs et mécanismes. Application au calcul des charges critiques en métaux lourds*. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur 246 p.
- Finkelman R. B.** (1999) *Trace elements in coal*. Biological Trace Element Research 67: 197-204.
- Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N.** (2000) *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*. Academic Press, Orlando, Florida (USA). 994 p.
- Flohn H.** (1973) *Globale energiebilanz und klimaschwankungen*. Westdeutscher Verlag. 102 p.
- Foan L., Sablayrolles C., Elustondo D., Lasheras E., Gonzalez L., Ederra A., Simon V., Santamaria J. M.** (2010) *Reconstructing historical trends of polycyclic aromatic hydrocarbon deposition in a remote area of Spain using herbarium moss material*. Atmospheric Environment 44: 3207-3214.
- Folkesson L.** (1979) *Interspecies calibration of heavy-metal concentrations in nine mosses and lichens: applicability to deposition measurements*. Water, Air, and Soil Pollution 11: 253-260.
- Ford E. D., Deans J. D.** (1978) *The effects of canopy structure on stemflow, throughfall and interception loss in a young sitka spruce plantation*. The Journal of Applied Ecology 15: 905.
- Forel B., Monna F., Petit C., Bruguier O., Losno R., Fluck P., Begeot C., Richard H., Bichet V., Chateau C.** (2010) *Historical mining and smelting in the Vosges Mountains (France) recorded in two ombrotrophic peat bogs*. Journal of Geochemical Exploration 107: 9-20.
- Fowler B. A.** (1983) *Biological and environmental effects of arsenic*. Elsevier, New York,. 281 p.
- Fowler D., Cape J. N., Leith I. D., Choularton T. W., Gay M. J., Jones A.** (1988) *The influence of altitude on rainfall composition at Great Dun Fell*. Atmospheric Environment (1967) 22: 1355-1362.
- Fowler D., Cape J. N., Unsworth M. H., Mayer H., Crowther J. M., Jarvis P. G., Gardiner B., Shuttleworth W. J.** (1989) *Deposition of atmospheric pollutants on forests [and discussion]*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences 324: 247-265.
- Fowler D., McDonald A. G., Crossley A., Nemitz E., Leaver D., Cape J. N., Smith R. I., Anderson D., Rowland P., Ainsworth G.** (2006) *UK heavy metal monitoring network*.

- Franceschi V. R., Horner H. T.** (1980) *Calcium oxalate crystals in plants*. The Botanical Review 46: 361-427.
- Fritz Ö., Heilmann-Clausen J.** (2010) *Rot holes create key microhabitats for epiphytic lichens and bryophytes on beech (Fagus sylvatica)*. Biological Conservation 143: 1008-1016.
- Fromm J.** (2010) *Wood formation of trees in relation to potassium and calcium nutrition*. Tree Physiology 30: 1140-1147.
- Frontier S., Pichod-Viale D., Leprêtre A., Davoult D., Luczak C.** (2008) *Écosystèmes : structure, fonctionnement, évolution*. Dunod, Paris. 579 p.
- Galer S. J. G., Abouchami W.** (1998) *Practical application of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination*. Mineralogical Magazine 62A: 491-492.
- Galloway J. N.** (2003) *Acid deposition: S and N cascades and elemental interactions. Interactions of the major biogeochemical cycles: global change and human impacts SCOPE 61*. (J. M. Melillo, C. B. Field & B. Moldan, éd): p. 259-272.
- Galsomies L., Ayrault S., Carrot F., Deschamps C., Letrouit-Galinou M. A.** (2003) *Interspecies calibration in mosses at regional scale - heavy metal and trace elements results from Ile-de-France*. Atmospheric Environment 37: 241-251.
- Galsomies L., Letrouit M. A., Deschamps C., Savanne D., Avnaim M.** (1999) *Atmospheric metal deposition in France: initial results on moss calibration from the 1996 biomonitoring*. Science of the Total Environment 232: 39-47.
- Gandois L.** (2009) *Dynamique et bilan des éléments traces métalliques (ETM) dans des écosystèmes forestiers français : modélisation, spéciation et charges critiques*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse
- Gandois L., Nicolas M., VanderHeijden G., Probst A.** (2010a) *The importance of biomass net uptake for a trace metal budget in a forest stand in north-eastern France*. Science of the Total Environment 408: 5870-5877.
- Gandois L., Probst A., Dumat C.** (2010b) *Modelling trace metal extractability and solubility in French forest soils by using soil properties*. European Journal of Soil Science 61: 271-286.
- Gandois L., Tipping E., Dumat C., Probst A.** (2010c) *Canopy influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems: speciation in throughfall*. Atmospheric Environment 44: 824-833.
- Gao Y., Nelson E. ., Field M. ., Ding Q., Li H., Sherrell R. ., Gigliotti C. ., Van Ry D. ., Glenn T. ., Eisenreich S. .** (2002) *Characterization of atmospheric trace elements on PM<sub>2.5</sub> particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary*. Atmospheric Environment 36: 1077-1086.
- Garnaud S., Huang V., Kocillari E., Thevenot D. R., Blanchard M., Carru A.-M., Chesterikoff A., Garban B., Ollivon D., Teil M.-J., Chevreuil M.** (1999) *Retombées atmosphériques de métaux et produits organiques persistants (POP) - www.sisyphes.upmc.fr/piren/webfm\_send/609*.
- Garrec J.-P., van Haluwyn C.** (2002) *Biosurveillance végétale de la qualité de l'air : concepts, méthodes et applications*. Tec & Doc. 117 p.
- Garrec J.-P., Livertoux M.-H.** (1997) *Bioindication végétale de l'ozone dans l'agglomération nancéienne durant l'été 1996*. Pollution atmosphérique p. 78-87. Revue Pollution atmosphérique.
- Garty J.** (2001) *Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: theory and application*. Critical Reviews in Plant Sciences 20: 309-371.
- Gauslaa Y.** (1995) *The Lobarion, an epiphytic community of ancient forests threatened by acid rain*. The Lichenologist 27: 59-76.
- Gauslaa Y., Holien H.** (1998) *Acidity of boreal Picea abies-canopy lichens and their substratum, modified by local soils and airborne acidic depositions*. Flora 193: 249-257.
- Van Geel B.** (1978) *A palaeoecological study of holocene peat bog sections in Germany and The Netherlands, based on the analysis of pollen, spores and macro- and microscopic remains of fungi, algae, cormophytes and animals*. Review of Palaeobotany and Palynology 25: 1-120.

- Giordani P.** (2007) *Is the diversity of epiphytic lichens a reliable indicator of air pollution? A case study from Italy.* Environmental Pollution 146: 317-323.
- Giordani P., Calatayud V., Stofer S., Granke O.** (2011) *Epiphytic lichen diversity in relation to atmospheric deposition. Forest condition in Europe, 2011 technical report of ICP Forest and FutMon Work Report of the Institute for World Forestry 2011/1.* (R. Fischer & M. Lorenz, éd): p. 128-143. Hamburg, Germany.
- Gjengedal E., Steinnes E.** (1990) *Uptake of metal ions in moss from artificial precipitation.* Environmental Monitoring and Assessment 14: 77-87.
- Glavich D. A., Geiser L. H.** (2008) *Potential approaches to developing lichen-based critical loads and levels for nitrogen, sulfur and metal-containing atmospheric pollutants in North America.* Bryologist 111: 638-649.
- Godinho R. M., Verburg T. G., Freitas M. C., Wolterbeek H. T.** (2009) *Accumulation of trace elements in the peripheral and central parts of two species of epiphytic lichens transplanted to a polluted site in Portugal.* Environmental Pollution 157: 102-109.
- Godt J., Schmidt M., Mayer R.** (1986) *Processes in the canopy of trees: internal and external turnover of elements. Atmospheric Pollutants in Forest Areas* (H.-W. Georgii, éd): p. 263-274. Springer Netherlands.
- Goldschmidt V. M.** (1937) *The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks.* Journal of the Chemical Society: 655-673.
- Gombert S.** (1999) *Utilisation de la bioindication lichénique dans l'estimation de la qualité de l'air de l'agglomération grenobloise : étude à différents niveaux d'organisation biologique.* Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier - Grenoble I
- Gombert S., Asta J., Seaward M. R. D.** (2004) *Assessment of lichen diversity by index of atmospheric purity (IAP), index of human impact (IHI) and other environmental factors in an urban area (Grenoble, southeast France).* Science of The Total Environment 324: 183-199.
- Gombert S., Galsomiès L., Rausch de Trautenberg C.** (2005) *Pollution atmosphérique par les métaux : biosurveillance des retombées.* EDP Sciences. 118 p.
- Goonan T. G.** (2011) *Rare earth elements – end use and recyclability.* U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report.
- Gorham E.** (1957) *The chemical composition of lake waters in Halifax County, Nova Scotia.* American Society of Limnology and Oceanography 2: 12-21.
- Goyal R., Seaward M. R. D.** (1981) *Metal uptake in terricolous lichens. I. Metal localization within the thallus.* New Phytologist 89: 631-645.
- Grodzińska K.** (1977) *Acidity of tree bark as a bioindicator of forest pollution in Southern Poland.* Water, Air, and Soil Pollution 8: 3-7.
- Grodzińska K.** (1978) *Mosses as bioindicators of heavy metal pollution in polish national parks.* Water, Air, and Soil Pollution 9: 83-97.
- Gromet L. P., Silver L. T.** (1983) *Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications.* Geochimica et Cosmochimica Acta 47: 925-939.
- Guéguen F., Stille P., Lahd Geagea M., Boutin R.** (2012) *Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring – Part I: Trace element analysis.* Chemosphere 86: 1013-1019.
- Guerin H., Perseil E.-A.** (1996) *Minéralisations manganésifères des formations rhyolitiques du Siroua (Maroc) et des monts Dore (Massif central français).* Bulletin du Muséum National d'Histoire Naturelle. Section C, Sciences de la terre, paléontologie, géologie, minéralogie 18: 165-175.
- Gueu C.** (1991) *Apports atmosphériques à la Méditerranée Nord-Occidentale.* Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie
- Haack U. K., Gutsche F. H., Plessow K., Heinrichs H.** (2002) *On the isotopic composition of Pb in cloud waters in Central Germany. A source discrimination study.* Water, Air, and Soil Pollution 139: 261-288.

- Haley T. J., Raymond K., Komesu N., Upham H. C.** (1961) *Toxicological and pharmacological effects of gadolinium and samarium chlorides*. British journal of pharmacology and chemotherapy 17: 526-532.
- Halliday E. C.** (1963) *Historique de la pollution. La pollution de l'air Série de monographies de l'OMS*. p. 9-38. Genève.
- Halstead M. J. R., Cunninghame R. G., Hunter K. A.** (2000) *Wet deposition of trace metals to a remote site in Fiordland, New Zealand*. Atmospheric Environment 34: 665-676.
- Van Haluwyn C. V., Asta J., Gavériaux J.-P.** (2009) *Guide des lichens de France : lichens de arbres*. Belin. 231 p.
- Van Haluwyn C., Lerond M.** (1986) *Les lichens et la qualité de l'air, évolution méthodologique et limites*. Ministère de l'Environnement, Paris.
- Van Haluwyn C., Lerond M.** (1993) *Guide des lichens*. Lechevalier. 376 p.
- Hamelin C., Seitz H.-M., Barrat J.-A., Dosso L., Maury R. C., Chaussidon M.** (2009) *A low  $\delta^{7}\text{Li}$  lower crustal component: evidence from an alkalic intraplate volcanic series (Chaîne des Puys, French Massif Central)*. Chemical Geology 266: 205-217.
- Hamonou E., Chazette P., Balis D., Dulac F., Schneider X., Galani E., Ancellet G., Papayannis A.** (1999) *Characterization of the vertical structure of Saharan dust export to the Mediterranean basin*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 104: 22257-22270.
- Harmens H., Foan L., Simon V., Mills G.** (2013) *Terrestrial mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution: a review*. Environmental Pollution 173: 245-254.
- Harmens H., Norris D. A., and the participants of the moss survey, Programme Coordination Centre for the ICP Vegetation.** (2008) *Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990-2005)*. Centre for Ecology & Hydrology, Bangor, UK. 51 p.
- Harmens H., Norris D. A., Cooper D. M., Mills G., Steinnes E., Kubin E., Thöni L., Aboal J. R., Alber R., Carbal-leira A., Coşkun M., De Temmerman L., Frolova M., González-Miqueo L., Jeran Z., Leblond S., Liiv S., Maňková B., Pesch R., Poikolainen J., Rühling Å., Santamaria J. M., Simonè P., Schröder W., Suchara I., Yurukova L., Zechmeister H. G.** (2011) *Nitrogen concentrations in mosses indicate the spatial distribution of atmospheric nitrogen deposition in Europe*. Environmental Pollution 159: 2852-2860.
- Harmens H., Norris D. A., Steinnes E., Kubin E., Piispanen J., Alber R., Aleksiyenak Y., Blum O., Coşkun M., Dam M., De Temmerman L., Fernández J. A., Frolova M., Frontasyeva M., González-Miqueo L., Grodzińska K., Jeran Z., Korzekwa S., Krmar M., Kviatkus K., Leblond S., Liiv S., Magnússon S. H., Maňková B., Pesch R., Rühling Å., Santamaria J. M., Schröder W., Spiric Z., Suchara I., Thöni L., Urumov V., Yurukova L., Zechmeister H. G.** (2010) *Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: spatial patterns and temporal trends in Europe*. Environmental Pollution 158: 3144-3156.
- Hauck M.** (2010) *Ammonium and nitrate tolerance in lichens*. Environmental Pollution 158: 1127-1133.
- Hauck M., Böning J., Jacob M., Dittrich S., Feussner I., Leuschner C.** (2013) *Lichen substance concentrations in the lichen Hypogymnia physodes are correlated with heavy metal concentrations in the substratum*. Environmental and Experimental Botany 85: 58-63.
- Hauck M., Gross S.** (2003) *Potassium uptake in the epiphytic lichen Hypogymnia physodes at concentrations and pH conditions as found in stemflow*. Flora 198: 127-131.
- Hauck M., Huneck S.** (2006) *Lichen substances affect metal adsorption in Hypogymnia physodes*. Journal of Chemical Ecology 33: 219-223.
- Hauck M., Zöller T.** (2003) *Copper sensitivity of soredia of the epiphytic lichen Hypogymnia physodes*. The Lichenologist 35: 271-274.
- Hawkes H. E., Webb J. S.** (1962) *Geochemistry in mineral exploration*. Harper and Row, New York. 415 p.
- Hawksworth D. L., Rose F.** (1970) *Qualitative scale for estimating sulphur dioxide air pollution in England and Wales using epiphytic lichens*. Nature 227: 145-8.
- Hawksworth D. L., Rose F.** (1976) *Lichens as pollution monitors*. Edward Arnold, Londres. 64 p.

- Hayes J. M., Strauss H., Kaufman A. J.** (1999) *The abundance of  $^{13}\text{C}$  in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma*. *Chemical Geology* 161: 103-125.
- Heaton T. H.** (1986) *Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review*. *Chemical Geology* 59: 87-102.
- Heinrichs H., Mayer R.** (1977) *Distribution and cycling of major and trace elements in two central European forest ecosystems*. *Journal of Environmental Quality* 6: 402-407.
- Henderson P.** (1984) *Rare earth element geochemistry*. Elsevier, Amsterdam. 530 p.
- Henke K. R., Hutchison A.** (2009) *Arsenic chemistry. Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment* (K. Henke, éd): p. 9-68. John Wiley & Sons, Ltd.
- Van Herk C. M.** (2001) *Bark pH and susceptibility to toxic air pollutants as independent causes of changes in epiphytic lichen composition in space and time*. *The Lichenologist* 33: 419-441.
- Hernandez L.** (2003) *Dynamique des éléments traces métalliques dans les sols de différents écosystèmes forestiers français : origine, distribution physique et chimique et facteurs de contrôle*. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier - Toulouse III
- Hernandez L., Probst A., Probst J. L., Ulrich E.** (2003) *Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination*. *Science of the Total Environment* 312: 195-219.
- Herpin U., Markert B., Weckert V., Berlekamp J., Friese K., Siewers U., Lieth H.** (1997) *Retrospective analysis of heavy metal concentrations at selected locations in the Federal Republic of Germany using moss material from a herbarium*. *Science of the Total Environment* 205: 1-12.
- Herzig R., Liebendörfer L., Urech M.** (1987) *Flechten als Bioindikatoren der Luftverschmutzung in der Schweiz: Methoden-Evaluation und Eichung mit wichtigen Luftschadstoffen*. VDI Berichte. 619-639 p.
- Hirano S., Suzuki K. T.** (1996) *Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds*. *Environmental Health Perspectives* 104: 85.
- Hissler C., Stille P., Krein A., Geagea M. L., Perrone T., Probst J. L., Hoffmann L.** (2008) *Identifying the origins of local atmospheric deposition in the steel industry basin of Luxembourg using the chemical and isotopic composition of the lichen *Xanthoria parietina**. *Science of the Total Environment* 405: 338-344.
- Hosker R. P., Lindberg S. E.** (1982) *Review: atmospheric deposition and plant assimilation of gases and particles*. *Atmospheric Environment* (1967) 16: 889-910.
- Huhn G., Schulz H., Stärk H.-J., Tölle R., Schüürmann G.** (1995) *Evaluation of regional heavy metal deposition by multivariate analysis of element contents in pine tree barks*. *Water, Air, and Soil Pollution* 84: 367-383.
- Ichihashi H., Morita H., Tatsukawa R.** (1992) *Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils*. *Environmental Pollution* 76: 157-162.
- Impens R. A., Piret T., Robert M. J.** (1981) *Surveillance de la qualité de l'air par analyse de plantes indicatrices et accumulatrices*. *Annales de Gembloux* 87: 49-59.
- Jahns H. M.** (2011) *Guide des fougères, mousses et lichens d'Europe*. Delachaux et Niestlé. 258 p.
- Jambon A., Thomas A.** (2009) *Géochimie : géodynamique et cycles*. Dunod. 419 p.
- Khemani L. T., Momin G. A., Naik M. S., Rao P. S. P., Kumar R., Murty B. V. R.** (1985) *Impact of alkaline particulates on pH of rain water in India*. *Water, Air, and Soil Pollution* 25: 365-376.
- Kipopoulou A. M., Manoli E., Samara C.** (1999) *Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area*. *Environmental Pollution* 106: 369-380.
- Kirschbaum U., Wirth V.** (1997) *Les lichens bio-indicateurs : les reconnaître, évaluer la qualité de l'air*. E. Ulmer, Paris. 128 p.
- Klos A., Rajfur M., Waclawek M., Waclawek W.** (2005) *Ion exchange kinetics in lichen environment*. *Ecological Chemistry and Engineering*: 1353-1365.

- Knappe A., Möller P., Dulski P., Pekdeger A.** (2005) *Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany*. *Chemie der Erde - Geochemistry* 65: 167-189.
- Komárek M., Ettler V., Chrastný V., Mihaljevič M.** (2008) *Lead isotopes in environmental sciences: a review*. *Environment International* 34: 562-577.
- Krachler M., Mohl C., Emons H., Shotyk W.** (2003) *Two thousand years of atmospheric rare earth element (REE) deposition as revealed by an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland*. *Journal of Environmental Monitoring* 5: 111-121.
- Kreiser A., Rose N. L., Probst A., Massabuau J.-C.** (1995) *Relationship between lake-water acidification in the Vosges Mountains and SO<sub>2</sub> — NOX emissions in Western Europe. Forest Decline and Atmospheric Deposition Effects in the French Mountains* (G. Landmann, M. Bonneau & M. Kaennel, éd): p. 363-370. Springer Berlin Heidelberg.
- Kricke R., Loppi S.** (2002) *Bioindication: the IAP approach*. *Monitoring with Lichens - Monitoring Lichens* 7: 21-37.
- Kümmerer K., Helmers E.** (2000) *Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment*. *Environmental Science & Technology* 34: 573-577.
- Laaksovirta K., Olkkonen H., Alakuijala P.** (1976) *Observations on the lead content of lichen and bark adjacent to a highway in Southern Finland*. *Environmental Pollution* 11: 247-255.
- Lallemant R., Joslain H., Houssay I., Cyprien A.-L.** (1996) *The use of lichens for estimating ammonia air pollution in Western France*. Université de Nantes, Nantes.
- Lambinon J., Maquinay A., Ramaut J. L.** (1964) *La teneur en zinc de quelques lichens des terrains calaminaires belges*. *Bulletin du Jardin botanique de l'État a Bruxelles* 34: 273.
- Laveuf C., Cornu S.** (2009) *A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes*. *Geoderma* 154: 1-12.
- Lawrence M. G., Greig A., Collerson K. D., Kamber B. S.** (2006) *Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways*. *Aquatic Geochemistry* 12: 39-72.
- LeBlanc S. C. F., Sloover J. D.** (1970) *Relation between industrialization and the distribution and growth of epiphytic lichens and mosses in Montreal*. *Canadian Journal of Botany* 48: 1485-1496.
- Lee K., Do Hur S., Hou S., Hong S., Qin X., Ren J., Liu Y., Rosman K. J. R., Barbante C., Boutron C. F.** (2008) *Atmospheric pollution for trace elements in the remote high-altitude atmosphere in central Asia as recorded in snow from Mt. Qomolangma (Everest) of the Himalayas*. *Science of the Total Environment* 404: 171-181.
- LeGalley E., Widom E., Krekeler M. P. S., Kuentz D. C.** (2013) *Chemical and lead isotope constraints on sources of metal pollution in street sediment and lichens in southwest Ohio*. *Applied Geochemistry* 32: 195-203.
- Legaz M. E., Brown D. H.** (1983) *Factors affecting urease activity in the lichen Evernia prunastri (L.) Ach.* *Annals of Botany* 52: 261-264.
- Leguay J.-P.** (1999) *La pollution au Moyen Âge : dans le royaume de France et dans les grands fiefs*. Editions Jean-paul Gisserot. 132 p.
- Lehmann M. F., Bernasconi S. M., Barbieri A., McKenzie J. A.** (2002) *Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 3573-3584.
- Lepš J., Hadincová V.** (1992) *How reliable are our vegetation analyses?* *Journal of Vegetation Science* 3: 119-124.
- Levia D.** (2002) *Nitrate sequestration by corticolous macrolichens during winter precipitation events*. *International Journal of Biometeorology* 46: 60-65.
- Levia D. F., Herwitz S. R.** (2000) *Physical properties of water in relation to stemflow leachate dynamics: implications for nutrient cycling*. *Canadian Journal of Forest Research* 30: 662-666.

- Liang T., Ding S., Song W., Chong Z., Zhang C., Li H.** (2008) *A review of fractionations of rare earth elements in plants*. *Journal of Rare Earths* 26: 7-15.
- Liden K., Gustafsson M.** (1967) *Relationship and seasonal variation of  $^{137}\text{Cs}$  in lichen, reindeer and man in northern Sweden 1961-1965. Radioecological concentration processes: proceedings of an International Symposium, Stockholm, Sweden, April 25-29, 1966* (B. Aberg & F. P. Hungate, éd): p. 193-208. London.
- Likens G. E., Bormann F. H.** (1974) *Acid rain: a serious regional environmental problem*. *Science* (New York, N.Y.) 184: 1176-1179.
- Lindberg S. E., Bredemeier M., Schaefer D. A., Qi L.** (1990) *Atmospheric concentrations and deposition of nitrogen and major ions in conifer forests in the United-States and Federal-Republic-of-Germany*. *Atmospheric Environment Part a-General Topics* 24: 2207-2220.
- Liotard J. M., Briot D., Boivin P.** (1988) *Petrological and geochemical relationships between pyroxene megacrysts and associated alkali-basalts from Massif Central (France)*. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 98: 81-90.
- Lippo H., Poikolainen J., Kubin E.** (1995) *The use of moss, lichen and pine bark in the nationwide monitoring of atmospheric heavy metal deposition in Finland*. *Water, Air, and Soil Pollution* 85: 2241-2246.
- Liu X.-Y., Koba K., Takebayashi Y., Liu C.-Q., Fang Y.-T., Yoh M.** (2012) *Preliminary insights into  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of nitrate in natural mosses: a new application of the denitrifier method*. *Environmental Pollution* 162: 48-55.
- Liu X.-Y., Xiao H.-Y., Liu C.-Q., Li Y.-Y., Xiao H.-W.** (2008) *Atmospheric transport of urban-derived  $\text{NH}_x$ : evidence from nitrogen concentration and  $\delta^{15}\text{N}$  in epilithic mosses at Guiyang, SW China*. *Environmental Pollution* 156: 715-722.
- Llop E., Pinho P., Matos P., Pereira M. J., Branquinho C.** (2012) *The use of lichen functional groups as indicators of air quality in a Mediterranean urban environment*. *Ecological Indicators* 13: 215-221.
- Lobinski R., Boutron C. F., Candelone J. P., Hong S., Szpunar-Lobinska J., Adams F. C.** (1993) *Speciation analysis of organolead compounds in greenland snow at the femtogram-per-gram level by capillary gas chromatography/atomic emission spectrometry*. *Analytical Chemistry* 65: 2510-2515.
- Lobinski R., Boutron C. F., Candelone J.-P., Hong S., Szpunar-Lobinska J., Adams F. C.** (1994) *Present century snow core record of organolead pollution in greenland*. *Environmental Science & Technology* 28: 1467-1471.
- Loppi S., Bonini I.** (2000) *Lichens and mosses as biomonitors of trace elements in areas with thermal springs and fumarole activity (Mt. Amiata, central Italy)*. *Chemosphere* 41: 1333-1336.
- Loppi S., Frati L.** (2004) *Influence of tree substrate on the diversity of epiphytic lichens: comparison between *Tilia platyphyllos* and *Quercus ilex* (Central Italy)*. *The Bryologist* 107: 340-344.
- Loppi S., Frati L., Paoli L., Bigagli V., Rossetti C., Bruscoli C., Corsini A.** (2004) *Biodiversity of epiphytic lichens and heavy metal contents of *Flavoparmelia caperata* thalli as indicators of temporal variations of air pollution in the town of Montecatini Terme (central Italy)*. *Science of The Total Environment* 326: 113-122.
- Loppi S., Nelli L., Ancora S., Bargagli R.** (1997a) *Passive monitoring of trace elements by means of tree leaves, epiphytic lichens and bark substrate*. *Environmental Monitoring and Assessment* 45: 81-88.
- Loppi S., Nelli L., Ancora S., Bargagli R.** (1997b) *Accumulation of trace elements in the peripheral and central parts of a foliose lichen thallus*. *Bryologist* 100: 251-253.
- Loppi S., Putorti E., Signorini C., Fommei S., Pirintzos S. A., De Dominicis V.** (1998) *A retrospective study using epiphytic lichens as biomonitors of air quality: 1980 and 1996 (Tuscany, central Italy)*. *Acta Oecologica* 19: 405-408.
- Lötschert W., Köhm H.-J.** (1978) *Characteristics of tree bark as an indicator in high-immission areas*. *Oecologia* 37: 121-132.
- Lovett G. M., Lindberg S. E.** (1984) *Dry deposition and canopy exchange in a mixed oak forest as determined by analysis of throughfall*. *The Journal of Applied Ecology* 21: 1013.



- Lu A., Gao X., Wang C., Gao Y., Zheng D., Chen T., Zhao D., Qin S.** (2007) *Natural cryptomelane and its potential application in the adsorption of heavy metal cadmium*. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences 102: 217-225.
- Markert B. A., Breure A. M., Zechmeister H. G.** (2003) *Bioindicators and biomonitors*. Elsevier. 1018 p.
- Markert B., de Li Z.** (1981) *Inorganic chemical investigations in the forest biosphere reserve near Kalinin, USSR - II. The distribution of lanthanide elements in the vegetation cover*. Vegetatio 97: 57-62.
- Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C.** (2000) *Geochemical background – can we calculate it?* Environmental Geology 39: 990-1000.
- Mayer R.** (1983) *Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: aluminum and heavy metals. Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems* (B. Ulrich & J. Pankrath, éd): p. 47-55. Springer Netherlands.
- McGill W. B., Cole C. V.** (1981) *Comparative aspects of cycling of organic C, N, S and P through soil organic matter*. Geoderma 26: 267-286.
- McLennan S. M.** (1994) *Rare earth element geochemistry and the « tetrad » effect*. Geochimica et Cosmochimica Acta 58: 2025-2033.
- Mersch J., Claveri B.** (1998) *Biosurveillance des retombées atmosphériques d'hydrocarbures aromatique polycycliques et de dioxines/furanes par des bryophytes terrestres et des choux à feuilles frisées. Les bioindicateurs de la qualité de l'air : journée technique , 6 novembre 1997 à Rouen* p. 39-40. AFIE, Rouen.
- Meyer C.** (2010) *Utilisation des communautés microbiennes de bryophytes comme bioindicateur et biointégrateur de différents types de polluants atmosphériques*. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté 191 p.
- Miller J. E., Brown D. H.** (1999) *Studies of ammonia uptake and loss by lichens*. The Lichenologist 31: 85-93.
- Miquel G., Le Déaut J.-Y., Revol H.** (2001) *Effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Paris.
- Monna F.** (2008) *Cycles biogéochimiques des éléments traces métalliques aux interfaces de l'environnement*. HDR. Université de Bourgogne 213 p.
- Monna F., Bouchaou L., Rambeau C., Losno R., Bruguier O., Dongarrà G., Black S., Chateau C.** (2012) *Lichens used as monitors of atmospheric pollution around Agadir (Southwestern Morocco) - A case study predating lead-free gasoline*. Water, Air, & Soil Pollution 223: 1263-1274.
- Monna F., Lancelot J., Croudace I. W., Cundy A. B., Lewis J. T.** (1997) *Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas*. Environmental Science & Technology 31: 2277-2286.
- Monna F., Ben Othman D., Luck J. M.** (1995) *Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals*. Science of The Total Environment 166: 19-34.
- Monnié A.** (1929) *Le bassin houiller de Carmaux-Albi*. Annales de Géographie 38: 577-586.
- Moore H.** (1977) *The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere*. Atmospheric Environment (1967) 11: 1239-1243.
- Moreau P.-A., Daillant O., Corriol G., Gueidan C., Courtecuisse R.** (2002) *Inventaire des champignons supérieurs et des lichens sur 12 placettes du réseau et dans un site atelier de L'INRA/GIP ECOFOR: résultats d'un projet pilote (1996-1998)*. Office national des forêts, Dept. recherche et développement, Fontainebleau. 146 p.
- Mukherjee A. B., Nuorteva P.** (1994) *Toxic metals in forest biota around the steel works of Rautaruukki Oy, Raahe, Finland*. Science of The Total Environment 151: 191-204.
- Munzi S., Pisani T., Paoli L., Loppi S.** (2010) *Time- and dose-dependency of the effects of nitrogen pollution on lichens*. Ecotoxicology and Environmental Safety 73: 1785-1788.

- N'Guessan Y. M., Probst J. L., Bur T., Probst A.** (2009) *Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gasconne region, S-W France): Where do they come from?* *Science of the Total Environment* 407: 2939-2952.
- Nash T. H. I.** (2008a) *Nitrogen, its metabolism and potential contribution to ecosystems.* *Lichen Biology* (T. H. I. Nash, éd): p. 218-235. Cambridge University Press, New York.
- Nash T. H. I. (Éd.)** (2008b) *Lichen biology.* Cambridge University Press, New York. 496 p.
- Nash T. H. I.** (2008c) *Nutrients, elemental accumulation, and mineral cycling.* *Lichen Biology* (T. H. I. Nash, éd): p. 496. Cambridge University Press, New York.
- Natelhoffer K. J., Fry B.** (1988) *Controls on natural nitrogen-15 and carbon-13 abundances in forest soil organic matter.* *Soil Science Society of America Journal* 52: 1633-1640.
- Neuhäuser B., Dynowski M., Mayer M., Ludewig U.** (2007) *Regulation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> transport by essential cross talk between AMT monomers through the carboxyl tails.* *Plant Physiology* 143: 1651-1659.
- Newton D. E.** (2010) *Chemical elements.* Cengage Gale. 688 p.
- Nieboer E., Richardson D. H. S.** (1980) *The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions.* *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical* 1: 3-26.
- Nieboer E., Richardson D. H. S., Tomassini F. D.** (1978) *Mineral uptake and release by lichens - overview.* *Bryologist* 81: 226-246.
- Nilsson J., Grennfelt P.** (1988) *Critical loads for sulphur and nitrogen.* Copenhagen.
- Nimis P. L., Bargagli R.** (1999) *Linee-guida per l'utilizzo del licheni epifiti come bioaccumulatori di metalli in traccia.* p. 279-289. Piccini C., Salvati S., Rome, Italy.
- Nimis P. L., Lazzarin G., Lazzarin A., Skert N.** (2000) *Biomonitoring of trace elements with lichens in Veneto (NE Italy).* *Science of the Total Environment* 255: 97-111.
- Nimis P. L., Scheidegger C., Wolseley P. A.** (2002) *Monitoring with lichens: monitoring lichens.* Kluwer/NATO Science Series, Dordrecht. 426 p.
- Nriagu J. O.** (1989a) *A global assessment of natural sources of atmospheric trace-metals.* *Nature* 338: 47-49.
- Nriagu J. O.** (1989b) *Natural versus anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. Control and fate of atmospheric trace metals NATO ASI series. Series C, Mathematical and physical sciences.* p. 3-13. Kluwer Academic publishers, Dordrecht.
- Nylander W.** (1866) *Les lichens du Jardin du Luxembourg.* *Bulletin de la Société botanique de France* 13: 364-372.
- Odén S.** (1967) *Nederbördens förurning.* Dagens Nyheter.
- Olsen H. B., Berthelsen K., Andersen H. V., Søchting U.** (2010) *Xanthoria parietina as a monitor of ground-level ambient ammonia concentrations.* *Environmental Pollution* 158: 455-461.
- Ozenda P.** (2006) *Les végétaux : organisation et diversité biologique.* Dunod. 516 p.
- Pacyna J. M.** (1986) *Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources. Toxic metals in the atmosphere* p. 33-52. John Wiley and Sons, New York.
- Pacyna J. M.** (1987) *Atmospheric emissions of arsenic, cadmium, lead and mercury from high temperature processes in power generation and industry. Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment* p. 69-87. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Pacyna J. M.** (1998) *Source inventories for atmospheric trace metals. Atmospheric particles* p. 385-423. Wiley, USA.
- Pacyna J. M., Pacyna E. G.** (2001) *An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide.* *Environmental Reviews* 9: 269-298.

- Palmqvist K., Dahlman L., Valladares F., Tehler A., Sancho L., Mattsson J.-E.** (2002) *CO<sub>2</sub> exchange and thallus nitrogen across 75 contrasting lichen associations from different climate zones*. *Oecologia* 133: 295-306.
- Pang X., Li D., Peng A.** (2002) *Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil*. *Environmental Science and Pollution Research* 9: 143-148.
- Pascaud A.** (2013) *Déterminants des évolutions spatio-temporelles des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes en France et élaboration d'un modèle de projection*. Thèse de doctorat. Ecole des Mines de Douai 291 p.
- Patterson D. T.** (1975) *Nutrient return in the stemflow and throughfall of individual trees in the Piedmont deciduous forest*. *Mineral Cycling in Southeastern Ecosystems*: 800-812.
- Pearson J., Wells D. M., Seller K. J., Bennett A., Soares A., Woodall J., Ingrouille M. J.** (2000) *Traffic exposure increases natural <sup>15</sup>N and heavy metal concentrations in mosses*. *New Phytologist* 147: 317-326.
- Pédro G.** (2007) *Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux*. EDP Sciences. 484 p.
- Peltier A., Elcabache J. M., Guillemin C.** (1992) *Exposition professionnelle aux poussières de terres rares*. *Cahiers de notes documentaires*: 227-239.
- Pérez C., Nickovic S., Baldasano J. M., Sicard M., Rocadenbosch F., Cachorro V. E.** (2006) *A long Saharan dust event over the western Mediterranean: Lidar, Sun photometer observations, and regional dust modeling*. *Journal of Geophysical Research* 111.
- Pérez Urria E., Vicente C.** (1985) *Regulation of urease by urea and its precursors in the lichen Evernia prunmtri*. *Physiologia Plantarum* 65: 433-438.
- Pinho P., Branquinho C., Cruz C., Tang Y. S., Dias T., Rosa A. P., Máguas C., Martins-Loução M.-A., Sutton M. A.** (2009) *Assessment of critical levels of atmospheric ammonia for lichen diversity in cork-oak woodland, Portugal*. *Atmospheric Ammonia* (M. A. Sutton, S. Reis & S. M. H. Baker, éd): p. 109-119. Springer Netherlands.
- Piotrowska N., Vleeschouwer F. D., Sikorski J., Pawlyta J., Fagel N., Roux G. L., Pazdur A.** (2010) *Intercomparison of radiocarbon bomb pulse and <sup>210</sup>Pb age models. A study in a peat bog core from North Poland*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268: 1163-1166.
- Pitcairn C. E. R., Fowler D., Grace J.** (1995) *Deposition of fixed atmospheric nitrogen and foliar nitrogen content of bryophytes and Calluna vulgaris (L.) Hull*. *Environmental Pollution* 88: 193-205.
- Pokrovsky O. S., Probst A., Leviel E., Liao B.** (2012) *Interactions between cadmium and lead with acidic soils: experimental evidence of similar adsorption patterns for a wide range of metal concentrations and the implications of metal migration*. *Journal of Hazardous Materials* 199-200: 358-366.
- Poličnik H., Simončič P., Batič F.** (2008) *Monitoring air quality with lichens: a comparison between mapping in forest sites and in open areas*. *Environmental Pollution* 151: 395-400.
- Ponette Q., Ulrich E., Brêthes A., Bonneau M., Lanier M.** (1997) *RENECOFOR - Chimie des sols dans les 102 peuplements du réseau*. Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques. 427 p.
- Preston R. J., Hole M. J., Still J.** (2000) *Exceptional REE-enrichment in apatite during the low pressure fractional crystallisation of alkali olivine basalt; an example from the British Tertiary Igneous Province*. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh-Earth Sciences* 90: 273-285.
- Probst A., Dambrine E., Viville D., Fritz B.** (1990) *Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges Massif, France)*. *Journal of Hydrology* 116: 101-124.
- Prussia C. M., Killingbeck K. T.** (1991) *Concentrations of 10 elements in 2 common foliose lichens - leachability, seasonality, and the influence of rock and tree bark substrates*. *Bryologist* 94: 135-142.
- Puckett K. J., Burton M. a. S.** (1981) *The effect of trace elements on lower plants. Effect of Heavy Metal Pollution on Plants Pollution Monitoring Series*. (N. W. Lepp, éd): p. 213-238. Springer Netherlands.

- Puckett K. J., Nieboer E., Gorzynski M. J., Richardson D. H. S.** (1973) *The uptake of metal ions by lichens: a modified ion-exchange process*. *New Phytologist* 72: 329-342.
- Purvis O. W., Chimonides P. D. J., Jeffries T. E., Jones G. C., Rusu A. M., Read H.** (2007) *Multi-element composition of historical lichen collections and bark samples, indicators of changing atmospheric conditions*. *Atmospheric Environment* 41: 72-80.
- Purvis O. W., Longden J., Shaw G., Chimonides P. D. J., Jeffries T. E., Jones G. C., Mikhailova I. N., Williamson B. J.** (2006) *Biogeochemical signatures in the lichen *Hypogymnia physodes* in the mid Urals*. *Journal of Environmental Radioactivity* 90: 151-162.
- Rahn K. A., Lowenthal D. H.** (1984) *Elemental tracers of distant regional pollution aerosols*. *Science* 223: 132-139.
- Ramade F.** (2007) *Introduction à l'écotoxicologie : fondements et applications*. Tec & Doc Lavoisier. 618 p.
- Ramade F.** (2012) *Éléments d'écologie : écologie appliquée*. Dunod, Paris. 823 p.
- Rauch J. N., Pacyna J. M.** (2009) *Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles*. *Global Biogeochemical Cycles* 23: 16 pp.
- Rausch de Traubenberg C., Galsomiès L., Martinet Y.** (2013) *Pollution atmosphérique par les métaux en France : dix ans de biosurveillance des retombées*. EDP Sciences. 170 p.
- Redon P.-O., Bur T., Guiresse M., Probst J.-L., Toiser A., Revel J.-C., Jolivet C., Probst A.** (2013) *Modelling trace metal background to evaluate anthropogenic contamination in arable soils of south-western France*. *Geoderma* 206: 112-122.
- Reichl F.-X., Perraud R.** (2010) *Guide pratique de toxicologie*. De Boeck. 360 p.
- Reimann C., de Caritat P.** (2005) *Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors*. *Science of the Total Environment* 337: 91-107.
- Reimann C., Garrett R. G.** (2005) *Geochemical background - concept and reality*. *Science of the Total Environment* 350: 12-27.
- Reimann C., Halleraker J. H., Kashulina G., Bogatyrev I.** (1999) *Comparison of plant and precipitation chemistry in catchments with different levels of pollution on the Kola Peninsula, Russia*. *Science of The Total Environment* 243-244: 169-191.
- Richardson D. H. S.** (1985) *The surface physiology of lichens with particular reference to carbohydrate transfer between the symbionts*. *Surface physiology of lichens* p. 25-55. Vicente C., Brown D. H. et Legaz M. E., Madrid.
- Richardson D. H. S.** (1992) *Pollution monitoring with lichens*. The Richmond Publishing Co. Ltd, England. 80 p.
- Richardson D. H. S.** (1995) *Metal uptake in lichens*. *Symbiosis* 18: 119-127.
- Richardson D. H. S., Nieboer E.** (1981) *Lichens and pollution monitoring*. *Endeavour* 5: 127-133.
- Richardson D. H. S., Nieboer E., Lavoie P., Padovan D.** (1984) *Anion accumulation by lichens. I. The characteristics and kinetics of arsenate uptake by *Umbilicaria muhlenbergii**. *New Phytologist* 96: 71-82.
- Del Rio-Salas R., Ruiz J., De la O-Villanueva M., Valencia-Moreno M., Moreno-Rodríguez V., Gómez-Alvarez A., Grijalva T., Mendivil H., Paz-Moreno F., Meza-Figueroa D.** (2012) *Tracing geogenic and anthropogenic sources in urban dusts: insights from lead isotopes*. *Atmospheric Environment* 60: 202-210.
- Rizzio E., Bergamaschi L., Valcuvia M. G., Profumo A., Gallorini M.** (2001) *Trace elements determination in lichens and in the airborne particulate matter for the evaluation of the atmospheric pollution in a region of northern Italy*. *Environment International* 26: 543-549.
- Rodrigo A., Avila A., Roda E.** (2003) *The chemistry of precipitation, throughfall and stemflow in two holm oak (*Quercus ilex* L.) forests under a contrasted pollution environment in NE Spain*. *Science of the Total Environment* 305: 195-205.

- Rosenfeld D., Lahav R., Khain A., Pinsky M.** (2002) *The role of sea spray in cleansing air pollution over ocean via cloud processes*. *Science* 297: 1667-1670.
- Rosman K., Chisholm W., Boutron C., Candelone J., Patterson C.** (1994) *Anthropogenic lead isotopes in Antarctica*. *Geophysical Research Letters* 21: 2669-2672.
- Ross H. B.** (1990) *On the use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for estimating atmospheric trace metal deposition*. *Water, Air, and Soil Pollution* 50: 63-76.
- Rossbach M., Jayasekera R., Kniewald G., Thang N. H.** (1999) *Large scale air monitoring: lichen vs. air particulate matter analysis*. *Science of the Total Environment* 232: 59-66.
- Roux C.** (1990) *Echantillonnage de la végétation lichénique et approche critique des méthodes de relevé*. *Cryptogamie. Bryologie, lichénologie* 11: 95-108.
- Le Roux G., Aubert D., Stille P., Krachler M., Kober B., Cheburkin A., Bonani G., Shotyk W.** (2005) *Recent atmospheric Pb deposition at a rural site in southern Germany assessed using a peat core and snowpack, and comparison with other archives*. *Atmospheric Environment* 39: 6790-6801.
- Rühling A., Tyler G.** (1968) *An ecological approach to the lead problem*. *Botaniska Notiser* 121: 321-342.
- Rühling A., Tyler G.** (2004) *Changes in the atmospheric deposition of minor and rare elements between 1975 and 2000 in south Sweden, as measured by moss analysis*. *Environmental Pollution* 131: 417-423.
- Ruijgrok W., Davidson C. I., Nicholson K. W.** (1995) *Dry deposition of particles: implications and recommendations for mapping of deposition over Europe*. *Tellus B* 48: 710-710.
- Rusu A. M.** (2002) *Sample preparation of lichens for elemental analysis. Monitoring with lichens - Monitoring lichens Earth and environmental sciences*. p. 305-309. Nimis P. L., Scheidegger C. et Wolseley P. A., Dordrecht.
- Rusu A. M., Jones G. C., Chimonides P. D. J., Purvis O. W.** (2006) *Biomonitoring using the lichen *Hypogymnia physodes* and bark samples near Zlatna, Romania immediately following closure of a copper ore-processing plant*. *Environmental Pollution* 143: 81-88.
- Saeki M., Kunii K., Seki T., Sugiyama K., Suzuki T.** (1977) *Metal burden of urban lichens*. *Environmental research* 13: 256-266.
- Sarret G., Manceau A., Cuny D., van Haluwyn C., Deruelle S., Hazemann J. L., Soldo Y., Eybert-Berard L., Menthonnex J. J.** (1998) *Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution*. *Environmental Science & Technology* 32: 3325-3330.
- Schepers G. W.** (1955) *The biological action of rare earths*. *A.M.A. archives of industrial health* 12: 301-316.
- Schintu M., Cogoni A., Durante L., Cantaluppi C., Contu A.** (2005) *Moss (*Bryum radiculosum*) as a bioindicator of trace metal deposition around an industrialised area in Sardinia (Italy)*. *Chemosphere* 60: 610-618.
- Schmull M., Hauck M., Vann D. R., Johnson A. H., Runge M.** (2002) *Site factors determining epiphytic lichen distribution in a dieback-affected spruce-fir forest on Whiteface Mountain, New York: stemflow chemistry*. *Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne De Botanique* 80: 1131-1140.
- Schulz H., Gehre M., Hofmann D., Jung K.** (2001) *Nitrogen isotope ratios in pine bark as an indicator of N emissions from anthropogenic sources*. *Environmental Monitoring and Assessment* 69: 283-297.
- Schulz H., Huhn G., Schürmann G., Niehus B., Liebergeld G.** (1997) *Determination of throughfall rates on the basis of pine bark loads: results of a pilot field study*. *Journal of the Air & Waste Management Association* 47: 510-516.
- Seinfeld J. H., Pandis S. N.** (2006) *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Wiley. 1236 p.
- Shen W., Ren H., Darrel Jenerette G., Hui D., Ren H.** (2013) *Atmospheric deposition and canopy exchange of anions and cations in two plantation forests under acid rain influence*. *Atmospheric Environment* 64: 242-250.
- Shotbolt L., Buker P., Ashmore M. R.** (2007) *Reconstructing temporal trends in heavy metal deposition: assessing the value of herbarium moss samples*. *Environmental Pollution* 147: 120-130.

- Shotyk W.** (1996) *Natural and anthropogenic enrichments of As, Cu, Pb, Sb, and Zn in ombrotrophic versus minerotrophic peat bog profiles, Jura Mountains, Switzerland*. *Water, Air, and Soil Pollution* 90: 375-405.
- Shotyk W., Weiss D., Appleby P. G., Cheburkin A. K., Frei R., Gloor M., Kramers J. D., Reese S., Van der Knaap W. O.** (1998) *History of atmospheric lead deposition since 12,370 C-14 yr BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland*. *Science* 281: 1635-1640.
- Sloof J. E., Wolterbeek B. T.** (1993a) *Substrate influence on epiphytic lichens*. *Environmental monitoring and assessment* 25: 225-234.
- Sloof J. E., Wolterbeek B. T.** (1993b) *Interspecies comparison of lichens as biomonitors of trace-element air pollution*. *Environmental Monitoring and Assessment* 25: 149-157.
- Smith S. J., Pitcher H., Wigley T. M. .** (2001) *Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions*. *Global and Planetary Change* 29: 99-119.
- Society B. M.** (2006) *Fungi in biogeochemical cycles*. Cambridge University Press. 504 p.
- Solga A., Eichert T., Frahm J. P.** (2006) *Historical alteration in the nitrogen concentration and N-15 natural abundance of mosses in Germany: Indication for regionally varying changes in atmospheric nitrogen deposition within the last 140 years*. *Atmospheric Environment* 40: 8044-8055.
- Spickova J., Navratil T., Rohovec J., Mihaljevic M., Kubinova P., Minarik L., Skrivan P.** (2010) *The characteristics of rare earth elements in bulk precipitation, throughfall, foliage and lichens in the Lesni potok catchment and its vicinity, Czech Republic*. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* 10: 383-390.
- Spier L., van Dobben H., van Dort K.** (2010) *Is bark pH more important than tree species in determining the composition of nitrophytic or acidophytic lichen floras?* *Environmental Pollution* 158: 3607-3611.
- Spinosi J., Fevotte J., Vial G.** (2009) *Eléments techniques sur l'exposition professionnelle aux pesticides arsenicaux. Matrice cultures-expositions aux pesticides arsenicaux*. Saint-Maurice : Institut de veille sanitaire. 19 p.
- Staxäng B.** (1969) *Acidification of bark of some deciduous trees*. *Oikos* 20: 224.
- Stechmann H., Dannecker W.** (1990) *Characterization and source analysis of vehicle-generated aerosols*. *Journal of Aerosol Science* 21, Supplement 1: S287-S290.
- Steinmann M., Stille P.** (2008) *Controls on transport and fractionation of the rare earth elements in stream water of a mixed basaltic-granitic catchment basin (Massif Central, France)*. *Chemical Geology* 254: 1-18.
- Steinnes E., Berg T., Sjobakk T. E.** (2003) *Temporal trends in long-range atmospheric transport of heavy metals to Norway*. *Journal de Physique IV (Proceedings)* 107: 1271-1273.
- Steinnes E., Friedland A. J.** (2006) *Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: Existing and missing knowledge*. *Environmental Reviews* 14: 169-186.
- Sternbeck J., Sjödin Å., Andréasson K.** (2002) *Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies*. *Atmospheric Environment* 36: 4735-4744.
- Stevens P. A., Hornung M., Hughes S.** (1989) *Solute concentrations, fluxes and major nutrient cycles in a mature sitka-spruce plantation in Beddgelert forest, North Wales*. *Forest Ecology and Management* 27: 1-20.
- Stille P., Pierret M.-C., Steinmann M., Chabaux F., Boutin R., Aubert D., Pourcelot L., Morvan G.** (2009) *Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water-mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case)*. *Chemical Geology* 264: 173-186.
- Stille P., Steinmann M., Pierret M.-C., Gauthier-Lafaye F., Chabaux F., Viville D., Pourcelot L., Matera V., Aouad G., Aubert D.** (2006) *The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case)*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 3217-3230.
- Suzuki Y., Hikida S., Furuta N.** (2011) *Cycling of rare earth elements in the atmosphere in central Tokyo*. *Journal of Environmental Monitoring* 13: 3420-3428.

- Swieboda M., Kalembe A.** (1978) *The lichen *Parmelia physodes* (L.) Ach. as indicator for determination of the degree of atmospheric air pollution in the area contaminated by fluorine and sulphur dioxide emission.* Acta Societatis Botanicorum Poloniae 47: 25-40.
- Swieboda M., Kalembe A.** (1979) *The bark of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) as a biological indicator of atmospheric air pollution.* Acta Societatis Botanicorum Poloniae 48: 539-550.
- Syers J. K., Iskandar I. K.** (1973) *Pedogenetic significance of lichens.* Lichens p. 225-248. Ahmadjian V. et Hale M. E., New York.
- Szczepaniak K., Biziuk M.** (2003) *Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution.* Environmental Research 93: 221-230.
- Takala K., Olkkonen H., Krouse H. R.** (1991) *Sulphur isotope composition of epiphytic and terricolous lichens and pine bark in Finland.* Environmental Pollution 69: 337-348.
- Tay T., Candan M., Erdem M., Cimen Y., Turk H.** (2009) *Biosorption of cadmium ions from aqueous solution onto non-living lichen *Ramalina fraxinea* biomass.* Clean-Soil Air Water 37: 249-255.
- Taylor S. R., McLennan S. M.** (1985) *The continental crust: its composition and evolution.* Blackwell, Oxford. 312 p.
- Thöni L., Schnyder N., Krieg F.** (1996) *Comparison of metal concentrations in three species of mosses and metal freights in bulk precipitations.* Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 354: 703-708.
- Tiévant P.** (2001) *Guide des lichens : 350 espèces de lichens d'Europe.* Delachaux et Niestlé. 304 p.
- Tonneijck A. E. G., Posthumus A.** (1989) *Use of indicator plants for biological monitoring of effects of air pollution: the Dutch approach.* VDI Berichte 609: 205-216.
- Tozer W., Hackell D., Miers D., Silvester W.** (2005) *Extreme isotopic depletion of nitrogen in New Zealand lithophytes and epiphytes; the result of diffusive uptake of atmospheric ammonia?* Oecologia 144: 628-635.
- Tuzen M., Sari A., Mendil D., Soylak M.** (2009) *Biosorptive removal of mercury(II) from aqueous solution using lichen (*Xanthoparmelia conspersa*) biomass: kinetic and equilibrium studies.* Journal of Hazardous Materials 169: 263-270.
- Tyler G.** (1989) *Uptake, retention and toxicity of heavy metals in lichens.* Water, Air, and Soil Pollution 47: 321-333.
- Ulrich B.** (1983) *Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO<sub>2</sub>, alkali and earth alkali cations and chloride. Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems* (B. Ulrich & J. Pankrath, éd): p. 33-45. Springer, Dordrecht.
- Ulrich E., Lanier M., Combes D.** (1998) *RENECOFOR - Dépôts atmosphériques, concentrations dans les brouillards et dans les solutions du sol (sous-réseau CATAENAT) : rapport scientifique sur les années 1993 à 1996.* Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques. 135 p.
- Ulrich B., Pankrath J.** (1983) *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems.* Springer, Dordrecht. 412 p.
- Uluozlu O. D., Sari A., Tuzen M.** (2010) *Biosorption of antimony from aqueous solution by lichen (*Physcia tribacia*) biomass.* Chemical Engineering Journal 163: 382-388.
- VDI.** (1995) *Messen von Immissionswirkungen - Ermittlung und Beurteilung phytotoxischer Wirkungen von Immissionen mit Flechten - Flechtenkartierung zur Ermittlung des Luftgütewertes (LGW).* Berlin.
- Vernet J.-P., Scolari G.** (1979) *Etude de la pollution des sédiments du Léman et du bassin du Rhône : campagne 1979.*book p.
- Vernières J., Joron J. L., Treuil M., Coulon C., Dupuy C.** (1977) *Coefficient de partage de quelques éléments en trace entre plagioclase et verre dans les ignimbrites: implications pétrogénétiques.* Chemical Geology 19: 309-325.

- Véron A., Flament P., Bertho M. L., Alleman L., Flegel R., Hamelin B.** (1999) *Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France*. *Atmospheric Environment* 33: 3377-3388.
- Veschambre S.** (2006) *Caractérisation et quantification des éléments traces métalliques dans les dépôts et les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe (Pyrénées). Mise en place d'indicateurs de la qualité de l'air liés au trafic routier*. Thèse de doctorat. Université de Pau et de Pays de l'Adour 443 p.
- Vidal P., Bernard-Griffiths J., Cocherie A., Le Fort P., Peucat J. J., Sheppard S. M. F.** (1984) *Geochemical comparison between Himalayan and Hercynian leucogranites*. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 35: 179-190.
- Vieira B. J., Freitas M. C., Rodrigues A. F., Pacheco A. M. G., Soares P. M., Correia N.** (2004) *Element-enrichment factors in lichens from Terceira, Santa Maria and Madeira Islands (Azores and Madeira archipelagoes)*. *Journal of Atmospheric Chemistry* 49: 231-249.
- De Vleeschouwer F., Gérard L., Goormaghtigh C., Mattielli N., Le Roux G., Fagel N.** (2007) *Atmospheric lead and heavy metal pollution records from a Belgian peat bog spanning the last two millenia: Human impact on a regional to global scale*. *Science of The Total Environment* 377: 282-295.
- De Vleeschouwer F., Mattielli N., Renson V., Le Roux G., Fagel N.** (2010) *A paleorecord of atmospheric lead deposition in France. New data from « La Godivelle » peat bog (Puy de Dôme)*. Galway, Ireland.
- De Vries W., Römkens P. F. A. M., Leeuwen T., van Bronswijk J. J. B.** (2002) *Heavy metals. Agriculture, hydrology, and water quality* (P. M. Haygarth & S. C. Jarvis, éd): p. 107-132. CABI Pub, Wallingford, UK ; New York.
- Walther D., Ramelow G., Beck J., Young J., Callahan J., Marcon M.** (1990) *Temporal changes in metal levels of the lichens *Parmotrema praesorediosum* and *Ramalina stenospora*, Southwest Louisiana*. *Water Air and Soil Pollution* 53: 189-200.
- Wayne R. P.** (2000) *Chemistry of atmospheres: an introduction to the chemistry of the atmospheres of Earth, the planets, and their satellites*. Oxford University Press. 775 p.
- Weckwerth G.** (2001) *Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany)*. *Atmospheric Environment* 35: 5525-5536.
- Weill D. F., Drake M. J.** (1973) *Europium anomaly in plagioclase feldspar: experimental results and semiquantitative model*. *Science* 180: 1059 -1060.
- Weiss D., Shotyk W., Appleby P. G., Kramers I. D., Cheburkin A. K.** (1999a) *Atmospheric Pb deposition since the industrial revolution recorded by five Swiss peat profiles: enrichment factors, fluxes, isotopic composition, and sources*. *Environmental Science & Technology* 33: 1340-1352.
- Weiss D., Shotyk W., Kramers J. D., Gloor M.** (1999b) *Sphagnum mosses as archives of recent and past atmospheric lead deposition in Switzerland*. *Atmospheric Environment* 33: 3751-3763.
- Wesely M. L.** (1989) *Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models*. *Atmospheric Environment (1967)* 23: 1293-1304.
- Wesely M. L., Hicks B. B.** (2000) *A review of the current status of knowledge on dry deposition*. *Atmospheric Environment* 34: 2261-2282.
- Wickham H.** (2009) *ggplot2: elegant graphics for data analysis*. Springer, New York. 212 p.
- Wilson D., Stock W. D., Hedderson T.** (2009) *Historical nitrogen content of bryophyte tissue as an indicator of increased nitrogen deposition in the Cape Metropolitan Area, South Africa*. *Environmental Pollution* 157: 938-945.
- Woillard G. M.** (1978) *Grande Pile peat bog: a continuous pollen record for the last 140,000 years*. *Quaternary Research* 9: 1-21.
- Wolff E., Suttie E., Peel D.** (1999) *Antarctic snow record of cadmium, copper, and zinc content during the twentieth century*. *Atmospheric Environment* 33: 1535-1541.
- Wolverton B. C., McDonald R. C., Watkins E. A.** (1984) *Foliage plants for removing indoor air pollutants from energy-efficient homes*. *Economic Botany* 38: 224-228.



- Zeng F., Tian H., Wang Z., An Y., Gao F., Zhang L., Li F., Shan L.** (2003) *Effect of rare earth element europium on amaranthin synthesis in Amaranthus caudatus seedlings*. Biological Trace Element Research 93: 271-282.
- Zhang H., Feng J., Zhu W. F., Liu C. Q., Xu S. Q., Shao P. P., Wu D. S., Yang W. J., Gu J. H.** (2000) *Chronic toxicity of rare-earth elements on human beings - Implications of blood biochemical indices in REE-high regions, South Jiangxi*. Biological Trace Element Research 73: 1-17.
- Zhang J., Liu C.-Q.** (2004) *Major and rare earth elements in rainwaters from Japan and East China Sea: natural and anthropogenic sources*. Chemical Geology 209: 315-326.
- Zhu X., Prospero J. M., Savoie D. L., Millero F. J., Zika R. G., Saltzman E. S.** (1993) *Photoreduction of iron(III) in marine mineral aerosol solutions*. Journal of Geophysical Research 98: 9039-9046.
- Zschau T., Getty S., Gries C., Ameron Y., Zambrano A., Nash T. H. I.** (2003) *Historical and current atmospheric deposition to the epilithic lichen Xanthoparmelia in Maricopa County, Arizona*. Environmental Pollution 125: 21-30.
- Zuo Y.** (1995) *Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets*. Geochimica et Cosmochimica Acta 59: 3123-3130.



# Annexes

---



*Lobaria virens* (With.) J. R. Laundon



## Annexe 1. Fiches des éléments chimiques (Bradl, 2005 ; Newton, 2010)

<b>Al</b> <b>aluminium</b> <i>aluminium</i>	<b>famille</b> métal pauvre <b>numéro atomique</b> 13 <b>configuration électronique</b> $3s^2 3p^1$ <b>rayon atomique</b> 125 pm <b>électronégativité</b> 1,61	<b>solubilité</b> NaOH, KOH, HCl... <b>oxyde</b> amphotère <b>états d'oxydation</b> 0, +1, +3 <b>isotope</b> $^{27}\text{Al}$
---	--	--

### comportement physico-chimique

L'aluminium est un métal réducteur rapidement oxydé sous la forme très stable de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). En milieu acide, cet élément est capable de se solubiliser sous forme de  $\text{Al}^{3+}$ . Dans les sols, il joue un rôle important dans le processus d'acidification, permettant donc sa propre solubilisation et, par conséquent, son assimilation par les végétaux. Il devient alors facilement transférable d'un niveau trophique à l'autre. L'ion  $\text{Al}^{3+}$  interagit également avec les phosphates en milieu aquatique, les immobilisant et les rendant non disponibles pour les organismes vivants.

### sources

Naturellement présent dans les minéraux alumino-silicatés (argiles, micas et feldspaths) et présent à 8 % en masse dans la croûte terrestre (3<sup>e</sup> élément par ordre d'abondance), c'est dans la bauxite, souvent entremêlé aux oxydes de Fe, que la teneur en Al est la plus élevée. Son extraction, majoritairement réalisée à partir de cette roche, permet la confection de nombreux alliages. Le ré-voilement de particules minérales constitue la source principale de Al. La métallurgie d'éléments non ferreux (fonderie de Cu et Zn, notamment) et les nombreuses applications industrielles de Al (transport, emballage, revêtement anticorrosion...) émettent une contamination certaine vers les différents compartiments, dont l'atmosphère.

### effets (éco)toxicologiques

Par le mécanisme de bioamplification de Al, les animaux en fin de réseau trophique sont les plus touchés, tels que les oiseaux piscivores, ayant pour conséquences la diminution de l'épaisseur des coquilles d'œufs ou la limitation de la taille des poussins. À l'échelle humaine, hormis sa mise en cause potentielle dans la maladie d'Alzheimer, Al est responsable de nombreux effets neurotoxiques.

<b>As</b> arsenic <i>arsenic</i>	<b>famille</b> métalloïde	<b>solubilité</b> H <sub>2</sub> O
	<b>numéro atomique</b> 33	<b>oxyde</b> acide faible
	<b>configuration électronique</b> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	<b>états d'oxydation</b> -3, 0, +3, +5
	<b>rayon atomique</b> 115 pm	<b>isotope</b> <sup>75</sup> As
	<b>électronégativité</b> 2,18	

#### comportement physico-chimique

Élément très réactif (réducteur s'oxydant facilement) et fortement mobile (soluble et volatile), As se diffuse facilement dans tous les compartiments, avec un temps de résidence relativement court. Il existe sous de nombreuses formes (organiques, inorganiques, composés sulfurés, composés halogénés...) et sous divers états d'oxydation, la forme pentavalente étant électroniquement la plus stable. Cela permet de complexifier son cycle biogéochimique avec une affinité pour les oxydes, et dans lequel les microorganismes tiennent un rôle important. À des températures plus élevées, As sublime en passant directement de la forme solide à gazeuse.

#### sources

L'arsenic représente 1,5 µg·g<sup>-1</sup> de croûte terrestre, et la teneur atmosphérique moyenne est de 16 ng·m<sup>-3</sup>. 52<sup>e</sup> élément par ordre d'abondance dans la croûte terrestre, il est naturellement présent dans certains minéraux tels que la pyrite, dont l'exploitation métallurgique s'est réalisée très tôt (création de métaux plus résistants). Aujourd'hui, en plus des 30 % de sources naturelles (volcanisme, biométhylation), les activités minières et la fonderie constituent les sources anthropiques principales de As, perturbant aisément son cycle du fait de sa faible concentration dans l'environnement. Il se retrouve en quantité non négligeable dans le charbon et donc lié à l'utilisation de combustibles fossiles. L'arsenic a également été utilisé comme biocide en pharmacopée et en agriculture ; jugé trop dangereux, il a été interdit dans les années 1990.

#### effets (éco)toxicologiques

Bien qu'étant un oligoélément à très faible dose, tous les composés de As sont très toxiques ; se substituant à P dans la chaîne respiratoire, il perturbe ainsi l'une des fonctions biologiques principales. Sa toxicité dépendant néanmoins de son degré d'oxydation (As(O) > As(III) > As(V)) et de sa forme chimique, les formes inorganiques oxydées (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) étant les plus toxiques. Fortement mobile, il est capable de s'accumuler dans les écosystèmes, avec ses risques associés en sa qualité de biocide. Chez l'humain, les voies digestive (80 %) et respiratoires (10 %) sont les voies d'entrée principales pour ces composés. Malgré son élimination rapide, As entraîne des irritations (estomac, intestins, poumons) et de nombreux dysfonctionnements pouvant causer la mort. Il a également des effets mutagènes et tératogènes, altérant l'ADN favorable à l'apparition de cancers (surtout pour As inorganique).

**Cd**cadmium  
*cadmium*

famille métal de transition

numéro atomique 48

configuration électronique  $4d^{10} 5s^2$ 

rayon atomique 155 pm

électronégativité 1,69

solubilité HCl

oxyde acide faible

états d'oxydation 0, +2

isotopes  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{108}\text{Cd}$ ,  $^{109}\text{Cd}^*$ ,  $^{110}\text{Cd}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  
 $^{112}\text{Cd}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{114}\text{Cd}$ ,  $^{116}\text{Cd}$ **comportement physico-chimique**

Métal clair et malléable, Cd est présent en très faible concentration dans l'environnement. Exclusivement divalent, ses propriétés chimiques le rendent très similaire à Zn (bien que Zn soit moins facilement oxydable). Il est souvent associé sous forme de complexes (hydroxydes, ammoniac, soufre, chlore...), pouvant même précipiter (carbonates, phosphates, oxalates...). Il est facilement assimilé par les végétaux, étant dans la fraction échangeable au sein des sols suivant le comportement des oxydes (Fe ou Mn). L'adsorption est principalement contrôlée par le pH (augmente avec le pH, inversement à sa solubilité) et par la compétition cationique. En revanche, les espèces chlorées sont moins facilement adsorbées.

**sources**

64<sup>e</sup> élément dans la lithosphère avec une teneur de  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , la teneur atmosphérique moyenne est de  $3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , pouvant atteindre  $60 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  dans un air pollué. La production de Cd est liée à celle de Zn (métallurgie). Aujourd'hui, la plupart de Cd provient de l'activité humaine ; seuls 15 % proviennent du volcanisme ou de la végétation par émissions ou feux de forêts. Les sources majoritaires sont la métallurgie (alliages pour ses qualités de revêtement), la combustion d'énergie fossile, l'incinération des déchets, le transport et l'agriculture (engrais phosphaté et pesticides). Il est aussi utilisé comme accumulateur électrique dans les piles rechargeables et comme pigment jaune-orange.

**effets (éco)toxicologiques**

Le cadmium est toxique pour tout être vivant supérieur en interférant les réactions métaboliques (principalement par substitution à  $\text{Ca}^{2+}$ ). La bioamplification de Cd n'est pas un mécanisme prépondérant. Sa voie d'entrée majoritaire se fait sous forme d'aérosols (le tabac contenant  $1 \mu\text{g}$  de Cd par g de matière sèche). Il atteint principalement les systèmes osseux, rénal et respiratoire.

<b>Co</b> <b>cobalt</b> <i>cobalt</i>	<b>famille</b> métal de transition	<b>solubilité</b> HNO <sub>3</sub> , (HCl)
	<b>numéro atomique</b> 27	<b>oxyde</b> amphotère
	<b>configuration électronique</b> 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>états d'oxydation</b> -1, 0, +1, +2, +3, +4
	<b>rayon atomique</b> 135 pm	<b>isotopes</b> <sup>56</sup> Co, <sup>57</sup> Co, <sup>58</sup> Co, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Co
	<b>électronégativité</b> 1,88	

#### comportement physico-chimique

Élément métallique et ferromagnétique à température ambiante, Co forme le cation divalent Co<sup>2+</sup>. Il est naturellement présent dans la lithosphère sous forme de minerais, souvent enrichis en As. Dans l'atmosphère, il est stable, non volatile et donc fortement lié à la phase particulaire sous forme insoluble. Il se complexe préférentiellement aux oxydes de Mn et Fe. Les formes sulfatées sont quant à elles plus solubles ; la solubilité croit en fonction de l'acidité.

#### sources

32<sup>e</sup> élément le plus abondant dans la lithosphère avec 10 µg·g<sup>-1</sup> en moyenne, il se retrouve associé à S et à As sous différentes formes (CoAs<sub>2</sub>, CoAsS, Co<sub>2</sub>S<sub>4</sub>...). Les sources anthropiques majeures concernent l'exploitation de charbon et l'activité minière (associé à Cu et Ni). Ses utilisations principales concernent la coloration, la fabrication de divers alliages résistants aux hautes températures et à l'usure, la conception de catalyseurs et de batterie.

#### effets (éco)toxicologiques

Le cobalt est un oligoélément au rôle important dans la synthèse de composants essentiels, dont la vitamine B12. Il présente cependant des effets néfastes à fortes doses, principalement par inhalation. On peut citer les risques pulmonaires, intestinaux, la diminution de l'activité thyroïdienne et la dégradation du système nerveux. L'élimination se fait par les reins avec une demi-vie de plusieurs dizaines de jours. Il est également classé comme cancérigène possible en lien avec le radioisotope <sup>60</sup>Co.



**Cr****chrome**  
*chromium***famille** métal de transition**numéro atomique** 24**configuration électronique**  $3d^5 4s^1$ **rayon atomique** 140 pm**électronégativité** 1,66**solubilité** HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**oxyde** acide fort**états d'oxydation** 0, +2, +3, +6**isotopes** <sup>50</sup>Cr, <sup>51</sup>Cr, <sup>52</sup>Cr, <sup>53</sup>Cr, <sup>54</sup>Cr**comportement physico-chimique**

Parmi toutes les formes de Cr, deux types sont dominants : la forme chromique (Cr<sup>3+</sup>) et la forme chromate (Cr<sup>6+</sup>). La première est plus stable et moins soluble que la seconde, au caractère fortement oxydant. La forme divalente est, quant à elle, la forme réductrice. La transformation de l'une vers l'autre est cependant assez rare naturellement. Ce métal de transition est résistant à la corrosion et au ternissage.

**sources**

Naturellement présent sous forme de minerais liés à Fe ou à Mg (chromite) – en moyenne, 35 µg·g<sup>-1</sup> dans la croûte terrestre –, les particules minérales sont la première source naturelle (17 %). Les sources anthropiques majoritaires sont l'exploitation de ces minerais, l'utilisation d'engrais phosphatés ou la combustion de charbons. Ses qualités physiques conduit son utilisation dans de nombreux alliages, en particulier pour les aciers inoxydables (plusieurs dizaines de pourcents de Cr). Le chrome est utilisé comme colorant et pour la catalyse. L'industrie du cuir et du textile sont également des sources de Cr (Cr<sup>3+</sup> et Cr<sup>6+</sup>) et l'industrie chimique augmente de façon accrue les émissions de Cr<sup>6+</sup>.

**effets (éco)toxicologiques**

La toxicité de Cr doit tenir compte de sa valence. En effet, Cr<sup>3+</sup> est un oligoélément peu toxique (sauf à concentration trop élevée) essentiel pour de nombreuses réactions métaboliques en se fixant sur l'hémoglobine et les protéines du plasma. Cependant, Cr<sup>6+</sup> est cancérigène et provoque des altérations intestinales, immunologiques, rénales, hépatiques et respiratoires. Ce chrome hexavalent est présent dans la fumée de tabac. Les plantes ont une tendance à accumuler Cr<sup>3+</sup> qui peut devenir toxique à partir d'une certaine concentration.

<p><b>Cs</b></p> <p><b>césium</b> <i>cesium</i></p>	<p><b>famille</b> métal alcalin</p> <p><b>numéro atomique</b> 55</p> <p><b>configuration électronique</b> <math>6s^1</math></p> <p><b>rayon atomique</b> 260 pm</p> <p><b>électronégativité</b> 0,79</p>	<p><b>solubilité</b> –</p> <p><b>oxyde</b> base forte</p> <p><b>état d'oxydation</b> 0, +1</p> <p><b>isotopes</b> <math>^{133}\text{Cs}</math>, <math>^{134}\text{Cs}</math>, <math>^{135}\text{Cs}</math>, <math>^{137}\text{Cs}</math></p>
---	--	--

#### comportement physico-chimique

Le césium, métal alcalin de grande taille, est l'un des métaux les plus réactifs bien que peu commun. Mou et ductile, son point de fusion est bas (28,5 °C). Il est capable de se combiner avec l'oxygène de l'air (en donnant des superoxydes) ou encore avec l'eau (permettant le dégazage de H<sub>2</sub>). Sa cristallisation s'effectue en différé par rapport aux autres éléments alcalins du fait de son caractère incompatible (affinité pour l'état liquide lors de la fusion partielle).

#### sources

Présent à de faible teneur dans la lithosphère (3–4  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), il peut se retrouver ponctuellement abondant dans un minéral appelé pollucite ( $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{26}$ ), et en trace dans certains minerais comme la lépidolite (minéral de lithium) ou la rhodizite (lié à Al, B, Be et K). Seul l'isotope  $^{133}\text{Cs}$  est naturellement présent dans l'environnement ; les autres isotopes (52 isotopes radioactifs) peuvent être issus de désintégration radioactive lors de la fission nucléaire, ayant pour certains des applications médicales et/ou industrielles (comme  $^{137}\text{Cs}$ ). Cependant, Cs a peu d'utilisations commerciales permettant une exploitation accrue.

#### effets (éco)toxicologiques

Bien que les niveaux en Cs soient bas, les organismes vivants peuvent être exposés aux radioisotopes par inhalation ou par l'alimentation. Ceci est particulièrement vrai lors d'essais/accidents nucléaires durant lesquels une forte quantité de  $^{137}\text{Cs}$  peut être émis dans l'environnement. Cet élément radioactif se substitue aisément au potassium en émettant des rayonnements  $\gamma$  pouvant provoquer nausées, vomissements, diarrhée et saignements, allant jusqu'au cancer de la thyroïde en cas de toxicité chronique.

**Cu****cuivre**  
*copper***famille** métal de transition**numéro atomique** 29**configuration électronique**  $3d^{10} 4s^1$ **rayon atomique** 135 pm**électronégativité** 1,9**solubilité** HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**oxyde** base faible**états d'oxydation** 0, +1, **+2**, +3, +4**isotopes** <sup>63</sup>Cu, <sup>64</sup>Cu, <sup>65</sup>Cu, <sup>67</sup>Cu**comportement physico-chimique**

Métal ductile rose-rouge selon son état d'oxydation, Cu se retrouve dans tous les environnements. Il est très bon conducteur thermique et électrique, et résiste à la corrosion. Il a une grande capacité d'oxydoréduction, expliquant ses différents états d'oxydation (de 0 à +4), avec les formes +1 et +2 les plus communes. Son grand rayon atomique l'empêche de former des hydrates et ses complexes sont peu stables. Son caractère insoluble le force à se complexer rapidement avec des ligands de natures diverses (organiques ou inorganiques) qui influencent son comportement dans les milieux aquatiques. Selon le pH, la mobilité de Cu dans les sols varie : solubilité maximale (bien que moins comparé à d'autres métaux divalents) à pH < 5, adsorption avec  $5 < \text{pH} < 6$ , précipitation à pH > 6, et mobilité quasi nulle à pH basique.

**sources**

Ce métal est naturellement présent à l'état natif sous forme de sulfure (chalcopirite, covellite, chalcosite...) ou de carbonates (malachite, azurite...). Sa teneur moyenne dans la croûte terrestre est de 25. Dans les minerais, il représente entre 0,5 et 5 % de la masse totale (contre une teneur < 0,1 % dans les roches volcaniques et cristallines). L'érosion des sols, le volcanisme, la décomposition des végétaux et les incendies forestiers correspondent aux principales sources naturelles de Cu (44 %). Son utilisation anthropique concerne principalement les matériaux électriques et équipements industriels sous formes d'oxydes, de sulfates, de chlorures et d'acétates de cuivre. Le transport, l'industrie liée à la combustion du bois et du charbon, l'incinération des ordures ménagères et la fabrication de fertilisants phosphatés constituent des sources anthropiques majoritaires. Il offre, sous forme d'alliage, des caractéristiques de résistance physico-chimique. Les plus connus sont le laiton (avec Zn) et le bronze (avec Sn).

**effets (éco)toxicologiques**

Considéré comme un oligoélément, Cu joue un rôle important dans la minéralisation osseuse, la synthèse protéique, la neurotransmission, l'immunité ou l'oxydation du glucose. C'est également un puissant anti-oxydant. Chez les crustacés, Cu remplace même Fe dans la fixation de O<sub>2</sub>. La cuprémie est habituellement comprise entre 64 et 156 µg·dL<sup>-1</sup>. On estime cependant à 15 mg par kg de masse corporelle la dose mortelle pour l'humain. Éliminé par le corps, il peut néanmoins s'accumuler dans le foie et les reins. En revanche, son effet sur les formes de vie plus primitives est plus radical. Ses caractères bactéricides et fongicides ont très tôt été mis en avant en agriculture, notamment avec la bouillie bordelaise (sulfate de cuivre).

<b>Fe</b> fer iron	<b>famille</b> métal de transition	<b>solubilité</b> HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	<b>numéro atomique</b> 26	<b>oxyde</b> amphotère
	<b>configuration électronique</b> 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>états d'oxydation</b> 0, +2, +3, +4, +6
	<b>rayon atomique</b> 140 pm	<b>isotopes</b> <sup>54</sup> Fe, <sup>55</sup> Fe, <sup>56</sup> Fe, <sup>57</sup> Fe, <sup>58</sup> Fe, <sup>59</sup> Fe, <sup>60</sup> Fe
	<b>électronégativité</b> 1,83	

### comportement physico-chimique

Comme tout métal de transition, Fe est un bon conducteur électrique et thermique, résistant à la déformation et au point de fusion élevé. Élément ferromagnétique à température ambiante et dense (7,87), il a des points de fusion et d'ébullition hauts. Ses deux états d'oxydation les plus communs sont Fe<sup>2+</sup> (ferreux) soluble et Fe<sup>3+</sup> (ferrique) insoluble. Le fer est réactif, avec l'oxygène il forme des oxydes de Fe(III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou avec des eaux chaudes produisant de H<sub>2</sub>.

### sources

Le fer est le 4<sup>e</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec environ 3,5 %, le second des éléments métalliques étudiés ici après Al. Les principaux minéraux présentant Fe sont l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la limonite (hydroxyde de Fe), la magnésite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et la sidérite (FeCO<sub>3</sub>). Il est probablement le métal le plus largement utilisé de par le monde avec des applications aussi diverses que variées (matériaux de construction, équipements industriels, équipements électriques...). Il est préférentiellement utilisé sous forme d'alliages dont le plus utilisé est l'acier (mélange de Fe et de carbone). Ses sources anthropiques sont donc la sidérurgie, l'aciérie et la fonderie, devant l'activité minière et le traitement des déchets. Certains isotopes radioactifs (<sup>55</sup>Fe et <sup>59</sup>Fe) sont utilisés à des fins de prospections médicales (traçage sanguin).

### effets (éco)toxicologiques

Le fer est un élément des plus indispensables pour les organismes vivants, avec un rôle central dans le transport de l'oxygène au niveau de l'hémoglobine. C'est pour cette raison qu'une dose minimale est indispensable pour éviter toute sorte de problèmes sanitaires. Il peut cependant être dommageable, notamment pour les tissus (conjonctivites) ou avoir des effets cancérogènes sur le long terme sous forme Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<b>Mn</b> <b>manganèse</b> <i>manganese</i>	<b>famille</b> métal de transition <b>numéro atomique</b> 25 <b>configuration électronique</b> $3d^5 4s^2$ <b>rayon atomique</b> 140 pm <b>électronégativité</b> 1,55	<b>solubilité</b> – <b>oxyde</b> acide fort <b>états d'oxydation</b> 0, +2, +3, +4, +6, +7 <b>isotopes</b> $^{52}\text{Mn}$ , $^{53}\text{Mn}$ , $^{54}\text{Mn}$ , $^{55}\text{Mn}$
---	---	---

#### comportement physico-chimique

Élément à forte affinité avec les oxydes, il se retrouve souvent en phase particulaire dans l'environnement. Dans l'atmosphère, il est transporté par les particules de petites tailles (80 % < 5 µm et 50 % < 2 µm). Sa structure électronique lui permet de fournir plusieurs états d'oxydation différents (potentiellement de -3 à +7). Il joue donc un rôle dans les réactions d'oxydoréduction. Dans les eaux naturelles, c'est la forme  $\text{Mn}^{2+}$  qui prédomine, souvent associée avec les carbonates. Sa solubilité étant relativement faible, il se transporte majoritairement sous la forme particulaire avec les sédiments.

#### sources

Le manganèse représente  $600 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dans la lithosphère en occupant la 12<sup>e</sup> place. Naturellement, il se retrouve dans l'environnement par l'érosion éolienne de minéraux contenant Mn (sulfures, oxydes, carbonates, silicates, phosphates, et borates) et par les processus biogéniques. Les sources anthropiques concernent la combustion de produits fossiles, les émissions industrielles et l'application de fongicides manganiques. Les activités métallurgiques utilisent cependant Mn sous forme synthétique. Quelques exemples d'utilisation de Mn : batteries sèches, catalyse, fongicides...

#### effets (éco)toxicologiques

Oligoélément pour les os et le métabolisme énergétique et protéique, il devient toxique aux fortes concentrations (non pas sous sa forme  $\text{Mn}^{2+}$  mais sous la forme  $\text{MnO}_4^{2-}$ ), atteignant les systèmes respiratoire et nerveux, voire reproducteur. Il est également soupçonné d'entraîner la maladie de Parkinson. La plupart des animaux ont un seuil de toxicité de Mn plus faible que chez l'humain ; une très faible dose peut alors être fatale.

<b>Ni</b>	<b>famille</b> métal de transition	<b>solubilité</b> HNO <sub>3</sub> , HCl
	<b>numéro atomique</b> 28	<b>oxyde</b> base faible
<b>nickel</b>	<b>configuration électronique</b> 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>états d'oxydation</b> 0, +2, +3
<i>nickel</i>	<b>rayon atomique</b> 135 pm	<b>isotopes</b> <sup>56</sup> Ni, <sup>58</sup> Ni, <sup>59</sup> Ni, <sup>60</sup> Ni, <sup>61</sup> Ni, <sup>62</sup> Ni, <sup>63</sup> Ni, <sup>64</sup> Ni
	<b>électronégativité</b> 1,91	

**comportement physico-chimique**

Métal blanc argenté, Ni est à la fois ductile et malléable d'une densité de 8,9. Il fait partie des quatre métaux ferromagnétiques à température ambiante. Il est peu réactif, mais peut s'oxyder rapidement dans des conditions spécifiques (forte température) et former de nombreux complexes. Il se retrouve principalement sous forme divalente (Ni<sup>2+</sup>).

**sources**

Le nickel est, par ordre d'abondance, le 22<sup>e</sup> élément dans la croûte terrestre avec une teneur de 20 µg·g<sup>-1</sup>. Il se retrouve souvent associé aux minerais de Fe, Co, Cu et Cr. Il est fréquemment utilisé sous forme de sulfures et d'oxydes. 35 % des émissions sont naturelles, majoritairement par les particules terrigènes, et par le volcanisme, la végétation et les embruns marins. Les principales utilisations anthropiques de Ni se font sous la forme d'alliages lui conférant des nouvelles propriétés, en particulier pour la fabrication d'aciers inoxydables (pour la grande distribution) et réfractaires (pour l'industrie). Il est de l'ordre de la dizaine de pourcentage dans ce type de matériaux. Ces alliages sont utilisés dans beaucoup d'appareils électroménagers et d'équipements médicaux. La combustion de pétrole est également source de Ni. En France, la transformation énergétique et l'agrochimie alimentaire constituent les sources principales d'émission anthropique.

**effets (éco)toxicologiques**

Élément essentiel à faible dose, Ni provoque des effets néfastes comme l'allergie, responsable, entre autre, d'éruptions cutanées. L'exposition à long terme, en particulier aux poussières ou gaz, provoque d'autres effets, allant jusqu'aux cancers des voies respiratoires et de l'estomac.

<b>Pb</b>	famille métal pauvre	solubilité HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	numéro atomique 82	oxyde amphotère
plomb <i>lead</i>	configuration électronique 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	états d'oxydation 0, +2, +4
	rayon atomique 180 pm	isotopes <sup>202</sup> Pb, <sup>204</sup> Pb, <sup>205</sup> Pb, <sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb, <sup>208</sup> Pb, <sup>210</sup> Pb, <sup>212</sup> Pb
	électronégativité 2,33	

**comportement physico-chimique**

Métal très lourd, Pb est à la fois ductile et malléable. Modérément réactif (sauf l'oxydation à l'air et l'influence des ligands organiques), il migre faiblement dans l'environnement. Il se retrouve sous la forme divalente (Pb<sup>2+</sup>). Le dépôt atmosphérique est majoritairement effectué par les particules du fait de son affinité.

**sources**

Le plomb est peu abondant dans la croûte terrestre avec une teneur de 20 µg·g<sup>-1</sup>. Il est principalement extrait de la galène (PbS), mais se retrouve aussi sous forme de carbonates ou d'oxydes. Présent dans de nombreux alliages, Pb a très tôt dans l'histoire été utilisé pour de nombreuses applications : tuyauterie, peinture, toiture, emballage... L'une des sources majoritaires des quelques dernières décennies est le trafic automobile avec l'utilisation d'un catalyseur, additif antidétonant au Pb dans les essences (dites plombées) depuis 1920, mais aussi des batteries et de l'usure des freins. Cette utilisation ayant eu de plus en plus d'intérêt, Pb représentait près de 1/3 de la masse des particules émises. Ce n'est qu'après une diminution progressive de l'utilisation de Pb dans les essences en Europe, qu'une directive européenne l'interdit totalement en 1998, contre 1975 aux États-Unis. Ceci entraîne une forte diminution dans les émissions plombées sur les dernières décennies. On le retrouve également dans la peinture, l'imprimerie, l'industrie manufacturière, l'industrie métallurgique...

**effets (éco)toxicologiques**

Sans fonction biologique, Pb est connu pour ses effets néfastes, notamment sur le développement physique et mental des enfants. Les ions Pb<sup>2+</sup> entrent en compétition avec Ca<sup>2+</sup> dans les organismes vivants (enzymes, os...) : on parle de saturnisme. L'empoisonnement à Pb donne les symptômes classiques d'un empoisonnement (nausées, vomissements, fatigue, convulsions...). La dose limite hebdomadaire est de 3 mg de Pb. La plombémie chez l'humain en France varie entre 7 et 20 mg de Pb pour 100 mL de sang.

**Sb****antimoine**  
*antimony*

famille métalloïde

numéro atomique 51

configuration électronique  $4d^{10} 5s^2 5p^3$ 

rayon atomique 145 pm

électronégativité 2,05

solubilité HCl + Br<sub>2</sub>

oxyde acide faible

états d'oxydation -3, 0, +3, +5

isotopes <sup>121</sup>Sb, <sup>123</sup>Sb, <sup>125</sup>Sb**comportement physico-chimique**

L'antimoine est un métalloïde blanc argenté formant des liaisons covalentes au nombre de 3 ou 5 pour composer des molécules diverses. La forme pentavalente est électroniquement la plus stable. Ses propriétés chimiques, bien que moins réactives, sont proches de celles de As. Stable dans les conditions normales, il ne s'oxyde qu'aux températures plus élevées. Concernant les propriétés physiques, son comportement est intermédiaire entre les métaux et les non-métaux.

**sources**

Il est le 62<sup>e</sup> élément par ordre d'abondance dans la croûte continentale avec une teneur de 0,2 µg·g<sup>-1</sup>. Rarement présent à l'état natif, il existe cependant des minéraux contenant Sb : stibine (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), stibiconite, ullmanite pour les principaux. Il peut être utilisé comme ignifugeant (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sous forme d'alliage (avec Pb, Ni ou Fe) pour ses propriétés mécaniques, ou encore comme colorant. Le transport automobile, la combustion du charbon et l'industrie des métaux non ferreux constituent les sources anthropiques majoritaires.

**effets (éco)toxicologiques**

Fortement toxique quel que soit la dose pour l'humain et les autres espèces de mammifères, son inhalation ou son ingestion (depuis l'eau et la nourriture) entraîne irritations et troubles pulmonaires, cardiaques et digestifs. Sa toxicité varie selon la forme chimique considérée. Il est suspecté pour avoir un rôle dans l'apparition de cancers du poumon.

---



**Sn**

étain

tin

famille métal pauvre

numéro atomique 50

configuration électronique  $4d^{10} 5s^2 5p^2$ 

rayon atomique 145 pm

électronégativité 1,96

solubilité HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

oxyde amphotère

états d'oxydation 0, +2, +4

isotopes <sup>112</sup>Sn, <sup>114</sup>Sn, <sup>115</sup>Sn, <sup>116</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn, <sup>118</sup>Sn, <sup>119</sup>Sn, <sup>120</sup>Sn, <sup>122</sup>Sn, <sup>124</sup>Sn, <sup>126</sup>Sn**comportement physico-chimique**

L'étain existe sous deux formes cristallines (étain blanc et étain gris). Il donne principalement, par perte de 2 ou 4 électrons, ces deux états d'oxydations : Sn<sup>2+</sup> (stanneux) et Sn<sup>4+</sup> (stannique). Dans l'air, à température ambiante, il s'oxyde facilement et s'associe aisément aux composés organiques. Peu biodégradables, ses formes organiques restent longtemps dans l'environnement, principalement dans les sols. Il peut être transporté par les eaux et l'atmosphère en s'adsorbant aux particules.

**sources**

D'une teneur de 5,5 µg·g<sup>-1</sup> dans la croûte terrestre, Sn se retrouve surtout dans un minéral : la cassitérite (SnO<sub>2</sub>). Il peut être émis dans l'atmosphère par les poussières issues de l'érosion des roches et des sols ; les feux de forêts et les émissions volcaniques constituent des apports secondaires. De nombreuses sources anthropiques sont également notables : raffineries, incinération des déchets, combustion fossile... Dans les années 1970, on estimait à 90 % la part anthropique des émissions de Sn dans l'atmosphère. Ses utilisations industrielles résident dans l'électronique, la peinture, le plastique ou encore l'agriculture.

**effets (éco)toxicologiques**

Associé aux composés organiques, Sn peut être dangereux pour la santé, en particulier le triéthylétain. Il provoque irritations, nausées et vertiges en cas d'intoxication aiguë. À plus long terme, il est responsable de troubles hépatiques, immunitaires et cérébraux, pouvant aller jusqu'aux altérations chromosomiques. De plus, ces composés sont très toxiques pour les microorganismes aquatiques à la base du réseau trophique.

<b>Sr</b> <b>strontium</b> <i>strontium</i>	<b>famille</b> métal alcalino-terreux	<b>solubilité</b> HNO <sub>3</sub> , HCl
	<b>numéro atomique</b> 38	<b>oxyde</b> base forte
	<b>configuration électronique</b> 5s <sup>2</sup>	<b>états d'oxydation</b> 0, +2
	<b>rayon atomique</b> 219 pm	<b>isotopes</b> <sup>84</sup> Sr, <sup>86</sup> Sr, <sup>87</sup> Sr, <sup>88</sup> Sr, <sup>90</sup> Sr
	<b>électronégativité</b> 0,95	

#### comportement physico-chimique

Le strontium occupe une place centrale dans la famille des métaux alcalino-terreux d'une densité de 2,6. Il est physico-chimiquement proche de Ca, bien que plus actif que ce dernier. Il s'oxyde rapidement à l'air et réagit en présence d'eau ou d'acide. Une grande majorité de ces composés sont facilement solubles.

#### sources

Avec une teneur de 340 µg·g<sup>-1</sup> dans la croûte terrestre (15<sup>e</sup> élément par ordre d'abondance), on retrouve Sr dans des minéraux tels que la célestine (SrSO<sub>4</sub>) ou la strontianite (SrCO<sub>3</sub>). Il est présent dans l'air sous forme adsorbée aux particules atmosphériques, issu généralement de l'érosion naturelle des sols ou de la combustion (charbon et pétrole) et de l'incinération des déchets. Les composés de Sr solubles étant nombreux, il se retrouve facilement dans les eaux et contaminent les eaux potables. Les principales utilisations de ce métal sont la coloration (donnant la couleur rouge aux feux d'artifice et se retrouvant dans les tubes cathodiques) et la catalyse.

#### effets (éco)toxicologiques

Du fait de la proximité physico-chimique avec Ca<sup>2+</sup>, l'ion Sr<sup>2+</sup> est connu pour se concentrer chez les organismes vivants, en particulier dans les os. L'exemple le plus probant est celui de Sr radioactif libéré après les essais et catastrophes nucléaires. Nombreux composés contenant Sr non radioactifs peuvent également être toxiques avec des effets divers sur les organismes vivants. Chez l'humain, les formes SrI<sub>2</sub> et SrCl<sub>2</sub> étant les formes les plus à risque.

**Ti****titane**  
*titanium***famille** métal de transition**numéro atomique** 22**configuration électronique**  $3d^2 4s^2$ **rayon atomique** 160 pm**électronégativité** 1,54**solubilité** HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**oxyde** amphotère**état d'oxydation** -1, 0, +2, +3, +4, +6**isotopes** <sup>44</sup>Ti, <sup>46</sup>Ti, <sup>47</sup>Ti, <sup>48</sup>Ti, <sup>49</sup>Ti, <sup>50</sup>Ti**comportement physico-chimique**

Élément de transition de faible densité ( $d = 4,51$ ), Ti est un métal inerte et résistant (à la corrosion notamment). Il existe sous différents états d'oxydation (souvent +2, +3, +4 et +6). Il est bon conducteur électrique et sa structure électronique permet la formation de l'ion Ti<sup>4+</sup>.

**sources**

C'est le 9<sup>e</sup> élément par ordre d'abondance avec une teneur de 3 % dans la croûte terrestre. On le retrouve sous forme d'oxyde (TiO<sub>2</sub>) dans de nombreux minerais, comme le rutile ou l'anatase, mais aussi et souvent associé avec Fe dans des oxydes mixtes (ilménite, FeTiO<sub>3</sub>). Il est principalement utilisé pour ses propriétés mécaniques (cadres de vélo, automobile...) et électrique (photovoltaïque, condensateurs). On le retrouve aussi en cosmétique.

**effets (éco)toxicologiques**

Le titane n'a pas de rôle biologique et s'avère peu toxique (état élémentaire, dérivés oxydés...). Seuls quelques légers effets pulmonaires sont connus à partir d'exposition de particules de Ti.

<b>V</b> <b>vanadium</b> <i>vandium</i>	<b>famille</b> métal de transition	<b>solubilité</b> –
	<b>numéro atomique</b> 23	<b>oxyde</b> amphotère
	<b>configuration électronique</b> $3d^3 4s^2$	<b>états d'oxydation</b> -1, 0, +2, +3, +4, +5
	<b>rayon atomique</b> 135 pm	<b>isotopes</b> $^{48}\text{V}$ , $^{49}\text{V}$ , $^{50}\text{V}$ , $^{51}\text{V}$
	<b>électronégativité</b> 1,63	

#### comportement physico-chimique

Métal ductile et de densité de 6,11, V est faiblement réactif avec l'oxygène et l'eau. En revanche, il devient plus réactif en contact avec des acides forts. En conditions non acides, ce métal est très mobile.

#### sources

20<sup>e</sup> élément par ordre d'abondance dans la croûte terrestre ( $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), V se retrouve dans de nombreux minéraux à des teneurs variées (carnotite, patronite...). 20 % de ses émissions est naturelle (volcanismes, érosion de la lithosphère). Il est quasi exclusivement utilisé en alliage pour augmenter la résistance des matériaux (additif dans la métallurgie de Fe). On le retrouve également dans la fabrication de céramiques, de batteries, la combustion d'énergie fossile, l'incinération des déchets et le transport.

#### effets (éco)toxicologiques

Bien qu'étant un oligoélément, V inhalé est toxique pour les voies aériennes (bronchites, pneumonies...). D'autres effets peuvent être cités comme des irritations et un certains nombres de troubles (cardiaques, intestinaux, nerveux, hépatiques...). Chez les autres animaux, les effets les plus connus sont d'ordre neurologique et enzymatique (blocage de certains enzymes).

**Zn**zinc  
zinc

famille métal de transition

numéro atomique 30

configuration électronique  $3d^{10} 4s^2$ 

rayon atomique 135 pm

électronégativité 1,65

solubilité HCl

oxyde amphotère

état d'oxydation 0, +2

isotopes  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$ ,  $^{70}\text{Zn}$ **comportement physico-chimique**

Le zinc, élément non ductile, forme préférentiellement l'ion  $\text{Zn}^{2+}$ . Il est très soluble dans l'eau, et son taux d'absorption dépend de la taille des particules et de la solubilité de l'espèce porteuse (donc de sa spéciation). Il est fortement influencé par des ligands organiques. Cet élément a une grande capacité à s'oxyder dans une atmosphère humide, lui offrant une propriété anticorrosive.

**sources**

Le zinc est le 23<sup>e</sup> élément par ordre d'abondance dans la croûte terrestre avec une teneur de  $70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Il arrive cependant en 2<sup>e</sup> place des métaux de transition après Fe chez les organismes vivants. On le rencontre naturellement dans des minéraux tels que la sphalérite ( $\text{ZnS}$ ) et la calamine ( $\text{ZnCO}_3$ ). 25 % de ses émissions sont naturelles (érosion de la croûte terrestre, volcanisme et feux de forêts). Il est utilisé sous forme d'alliage (Cu, Sn...), dans la catalyse, comme électrolyte ou encore comme pigment naturel. Ainsi, nombreuses activités humaines le répandent dans l'environnement : exploitation minière, combustion fossile (pétrole et charbon), incinération des déchets... L'épandage des boues chargées en Zn l'entraîne vers les eaux souterraines du fait de sa solubilité.

**effets (éco)toxicologiques**

Oligoélément indispensable pour de nombreux enzymes, Zn peut néanmoins provoquer des troubles pancréatiques, des irritations et des perturbations enzymatiques à trop forte dose. De plus, Zn a une action néfaste sur les décomposeurs du sol (cas des sols pollués).

## Annexe 2. Échelles de bioindication lichénique de la qualité de l'air

### Méthode Hawksworth et Rose (1970)

Échelle d'estimation de la pollution soufrée en Grande Bretagne à partir des lichens sur écorces acides

zone	cortège lichénique	SO <sub>2</sub> (µg·m <sup>-3</sup> )
0	absence d'épiphyte	
1	<i>Pleurococcus viridis s.l.</i>	> 170
2	<i>Lecanora conizaeoides, Pleurococcus viridis s.l.</i>	≈ 150
3	<i>Lecanora conizaeoides, Lepraria incana</i>	≈ 125
4	<i>Hypogymnia physodes, Chaenotheca ferruginea, Lecanora expallens, Lecidea scalaris, Parmelia saxatilis, P. sulcata</i>	≈ 70
5	<i>Calicium viride, Evernia prunastri, Hypogymnia physodes, Lecanora chlorotera, Lepraria candelaris, Parmelia saxatilis, P. glagratula, P. subrudecta, Parmeliopsis ambigua, Pertusaria amara, Plastimatia glauca, Ramalina farinacea</i>	≈ 60
6	<i>Alectoria fuscescens, Graphis elegans, Parmelia caperata, P. exasperatula, P. revoluta, P. tilacea, Pertusaria albescens, P. hymenea, Pseudevernia furfuracea</i>	≈ 50
7	<i>Arthonia impolita, Parmelia caperata, P. exasperatula, P. revoluta, P. tiliacea, Pertusaria hemisphaerica, Rinodina roboris, Usnea subfloridana</i>	≈ 40
8	<i>Normandina pulchella, Parmelia perlata, P. reticulata, Rinodina roboris, Usnea ceratina, U. rubiginea</i>	≈ 35
9	<i>Lobaria amplissima, L. pulmonaria, Dimerella diluta, Pachyphiale cornea, Usnea florida</i>	≈ 30
10	<i>Lobaria amplissima, L. scrobiculata, Pannaria sp., Sticta limbata, Teloschistes flavicans, Usnea articulata, U. filipendula</i>	pur

Échelle d'estimation de la pollution soufrée en Grande Bretagne à partir des lichens sur écorces neutres

zone	cortège lichénique	SO <sub>2</sub> (µg·m <sup>-3</sup> )
0	absence d'épiphyte	
1	<i>Pleurococcus viridis s.l.</i>	> 170
2	<i>Lecanora conizaeoides, L. expallens</i>	≈ 150
3	<i>Buellia canescens, B. punctata, Lecanora expallens</i>	≈ 125
4	<i>Buellia canescens, Physcia adscendens, P. tribacia, Xanthoria parietina</i>	≈ 70
5	<i>Buellia alboatra, B. canescens, Haematomma coccineum, Opegrapha varia, O. vulgata, Parmelia acetabulum, Physcia orbicularis, P. tenella, Physconia farrea, P. grisea, Ramalina farinacea, Schismatomma decolorans, Xanthoria candelaria, X. parietina</i>	≈ 60
6	<i>Arthopyrenia alba, Caloplaca luteoalba, Lecania cyrtella, Opegrapha varia, O. vulgata, Pertusaria albescens, Physcia orbicularis, Physconia grisea, P. pulverulenta, Physciopsis adglutinata, Xanthoria polycarpa</i>	≈ 50
7	<i>Anaptychia ciliaris, Arthopyrenia biformis, Bacidia rubella, Candelaria concolor, Physcia aipolia, Ramalina fastigiata,</i>	≈ 40
8	<i>Anaptychia ciliaris, Dezmaziera evernioides Gyalecta flotowii, Parmelia perlata, P. reticulata, Physcia aipolia, Ramalina obtusata, R. pollinaria,</i>	≈ 35
9	<i>Caloplaca aurantiaca, C. cerina, Physcia leptalea, Ramalina calicaris, R. fraxinea, R. subfarinacea</i>	≈ 30
10	<i>Caloplaca aurantiaca, C. cerina, Physcia leptalea, Ramalina calicaris, R. fraxinea, R. subfarinacea</i>	pur

## Méthode van Haluwyn et Lerond (1986)

Échelle d'estimation de la qualité de l'air dans le Nord de la France

zone	niveau de pollution	cortège lichénique
A	pollution extrêmement forte	<i>Pleurococcus viridis</i>
B	pollution très forte	<i>Buellia punctata</i> , <i>Lecanora conizaeoides</i>
C	pollution forte	<i>Lecanora expallens</i> , <i>Lepraria incana</i>
D	pollution assez forte	<i>Diploicia canescens</i> , <i>Lecidella elaeochroma</i> , <i>Phaeophyscia orbicularis</i> , <i>Physcia tenella</i> , <i>Xanthoria polycarpa</i>
E	pollution moyenne	<i>Candelariella xanthostigma</i> , <i>Evernia prunastri</i> , <i>Hypogymnia physodes</i> , <i>Parmelia sulcata</i> , <i>Physcia adscendens</i> , <i>Physconia grisea</i> , <i>Pseudevernia furfuracea</i> , <i>Xanthoria parietina</i>
F	pollution faible	<i>Parmelia acetabulum</i> , <i>P. caperata</i> , <i>P. glabratula</i> , <i>P. pastillifera</i> , <i>P. soledians</i> , <i>P. subaurifera</i> , <i>P. subrudecta</i> , <i>P. tiliacea</i> , <i>Pertusaria amara</i> , <i>P. pertusa</i> , <i>Phlyctis argena</i> , <i>Ramalina farinacea</i> , <i>R. fastigiata</i> , <i>Xanthoria candelaria</i>
G	pollution très faible	<i>Anaptychia ciliaris</i> , <i>Parmelia perlata</i> , <i>P. reticulata</i> , <i>P. revoluta</i> , <i>Physcia aipolia</i> , <i>Physconia distorta</i> , <i>Ramalina fraxinea</i>

## Méthode Lallemand *et al.* (1996)

Échelle d'estimation de la pollution azotée

zone 1	zone 2	zone 3	zone 4	zone 5
<i>Diploicia canescens</i>	<i>Diploicia canescens</i>	<i>Diploicia canescens</i>	<i>Diploicia canescens</i>	–
<i>Xanthoria parietina</i>	<i>Xanthoria parietina</i>	<i>Xanthoria parietina</i>	<i>Xanthoria parietina</i>	–
<i>Lecanora conizaeoides</i>	<i>Lecanora conizaeoides</i>	<i>Lecanora conizaeoides</i>	<i>Lecanora conizaeoides</i>	<i>Lecanora conizaeoides</i>
<i>Lecanora expallens</i>	<i>Lecanora expallens</i>	<i>Lecanora expallens</i>	<i>Lecanora expallens</i>	<i>Lecanora expallens</i>
<i>Lepraria incana</i>	<i>Lepraria incana</i>	<i>Lepraria incana</i>	<i>Lepraria incana</i>	<i>Lepraria incana</i>
–	<i>Evernia prunastri</i>	<i>Evernia prunastri</i>	<i>Evernia prunastri</i>	<i>Evernia prunastri</i>
–	<i>Physcia adscendens</i>	<i>Physcia adscendens</i>	<i>Physcia adscendens</i>	<i>Physcia adscendens</i>
–	<i>Physcia tenella</i>	<i>Physcia tenella</i>	<i>Physcia tenella</i>	<i>Physcia tenella</i>
–	–	<i>Parmelia subrudecta</i>	<i>Parmelia subrudecta</i>	<i>Parmelia subrudecta</i>
–	–	<i>Parmelia subaurifera</i>	<i>Parmelia subaurifera</i>	<i>Parmelia subaurifera</i>
–	–	<i>Parmelia sulcata</i>	<i>Parmelia sulcata</i>	<i>Parmelia sulcata</i>
–	–	<i>Parmelia perlata</i>	<i>Parmelia perlata</i>	<i>Parmelia perlata</i>
–	–	<i>Ramalina fastigiata</i>	<i>Ramalina fastigiata</i>	<i>Ramalina fastigiata</i>
–	–	<i>Ramalina farinacea</i>	<i>Ramalina farinacea</i>	<i>Ramalina farinacea</i>
–	–	<i>Ramalina fraxinea</i>	<i>Ramalina fraxinea</i>	<i>Ramalina fraxinea</i>
–	–	–	<i>Parmelia caperata</i>	<i>Parmelia caperata</i>
–	–	–	<i>Parmelia glabratula</i>	<i>Parmelia glabratula</i>

### Annexe 3. Données des éléments traces

Teneurs moyennes en éléments traces pour chaque espèce en considérant les herbiers : E. prunastri (Ep), H. cupressiforme (Hc), H. physodes (Hp), P. furfuracea (Pf), P. sulcata (Ps), P. schreberi (Psc), S. purum (Sp), U. dasypoga (Ud), X. parietina (Xp)

station	espèces	date	n	Al		As		Cd		Co		Cr		Cs	
				$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
TOU	Xp	2010	8	2 992,28	2 013,88	1,40	0,68	0,60	0,30	0,73	0,45	5,37	3,16	0,47	0,24
ALB	Xp	2010	6	1 319,98	633,73	1,29	0,64	0,14	0,08	0,41	0,18	6,05	7,60	0,19	0,08
	Xp	1900	1	1 153,41	–	4,58	–	0,22	–	0,41	–	1,69	–	0,31	–
SEQ	Xp	2010	5	1 367,01	351,84	0,60	0,13	0,05	0,01	0,32	0,08	1,63	0,51	0,15	0,05
	Xp	1900	1	5 901,22	–	11,08	–	0,25	–	1,16	–	7,76	–	1,11	–
CDL	Xp	2010	5	1 456,85	446,12	0,58	0,22	0,09	0,05	0,37	0,14	3,39	0,67	0,36	0,08
	Xp	1900	1	2 254,74	–	3,24	–	0,30	–	0,61	–	3,97	–	0,70	–
HAU	Xp	2010	4	1 550,15	194,46	0,49	0,07	0,10	0,03	0,35	0,05	2,44	0,32	0,25	0,02
	Xp	1909	1	10 272,78	–	6,39	–	0,35	–	2,52	–	9,38	–	1,90	–
	Ps	2010	4	1 130,70	603,35	0,42	0,19	0,14	0,05	0,29	0,19	1,86	1,17	0,25	0,16
	Ps	1909	2	28 007,24	1 899,70	5,80	0,66	0,47	0,04	7,42	1,65	33,93	8,03	5,00	0,15
LAC	Xp	2010	1	2 942,66	–	2,76	–	0,13	–	0,79	–	4,90	–	0,44	–
	Ps	2010	4	1 985,92	601,68	1,39	0,33	0,23	0,03	0,67	0,20	3,24	0,81	0,26	0,08
	Ps	1904	1	5 061,68	–	7,54	–	1,94	–	1,49	–	6,96	–	0,59	–
SP 11	Xp	2010	5	2 364,13	1 054,30	0,68	0,18	0,07	0,01	0,44	0,22	3,69	1,31	0,26	0,13
EPC 63	Xp	2011	3	1 242,38	272,20	0,92	0,47	0,03	0,01	0,37	0,09	2,46	0,47	0,42	0,18
	Ps	2011	5	835,88	205,71	0,52	0,20	0,09	0,03	0,33	0,10	2,08	1,26	0,29	0,21
MTD	Ps	2011	5	1 465,75	923,44	0,43	0,19	0,18	0,04	0,36	0,21	1,83	0,80	5,38	1,43
	Pf	2011	5	598,43	282,94	0,29	0,15	0,24	0,11	0,23	0,09	0,98	0,46	2,54	0,98
	Pf	1901	1	598,93	–	3,64	–	0,59	–	0,20	–	1,52	–	0,23	–
	Ud	2011	4	253,08	115,13	0,18	0,01	0,23	0,07	0,19	0,04	0,69	0,21	1,38	0,15
	Ud	1901	1	136,51	–	1,48	–	0,31	–	0,14	–	1,71	–	0,29	–



## Teneurs moyennes en éléments traces (suite)

station	espèces	date	n	Cu		Fe		Mn		Ni		Pb		Sb	
				$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
<b>TOU</b>	Xp	2010	8	9,91	3,97	1 797,52	1 187,58	40,83	23,82	2,34	1,37	4,84	2,50	0,51	0,30
<b>ALB</b>	Xp	2010	6	6,49	2,56	884,94	479,59	21,53	11,66	1,53	0,52	8,38	3,87	0,67	0,37
	Xp	1900	1	4,90	–	688,22	–	16,33	–	0,92	–	9,38	–	0,21	–
<b>SEQ</b>	Xp	2010	5	5,41	1,38	796,23	186,93	16,77	3,61	0,86	0,24	2,27	0,63	0,25	0,06
	Xp	1900	1	14,02	–	3 166,52	–	60,59	–	5,67	–	24,47	–	0,62	–
<b>CDL</b>	Xp	2010	5	7,83	3,20	846,66	274,58	18,73	3,96	7,21	4,47	2,60	1,27	0,29	0,09
	Xp	1900	1	5,87	–	1 464,61	–	73,14	–	5,70	–	20,33	–	0,55	–
<b>HAU</b>	Xp	2010	4	4,69	0,51	953,79	107,83	48,55	36,97	1,40	0,32	4,31	1,44	0,11	0,02
	Xp	1909	1	6,52	–	4 855,45	–	111,60	–	5,65	–	19,47	–	0,36	–
	Ps	2010	4	7,13	2,09	725,52	352,90	46,00	14,77	1,22	0,55	9,79	2,78	0,11	0,04
	Ps	1909	2	24,30	4,17	22 870,77	4 275,61	416,83	57,13	16,86	3,71	37,64	4,73	2,11	0,32
<b>LAC</b>	Xp	2010	1	6,16	–	2 226,52	–	40,07	–	2,68	–	8,98	–	0,26	–
	Ps	2010	4	10,79	1,64	1 528,60	472,51	30,68	11,00	2,83	0,61	11,58	3,08	0,16	0,05
	Ps	1904	1	26,13	–	3 541,98	–	80,59	–	5,02	–	166,06	–	1,05	–
<b>SP 11</b>	Xp	2010	5	4,66	0,92	1 347,08	595,59	29,29	14,65	1,72	0,54	2,28	1,47	0,12	0,05
<b>EPC 63</b>	Xp	2011	3	5,05	1,16	984,54	247,23	22,54	4,06	1,62	0,39	1,32	0,21	0,15	0,02
	Ps	2011	5	7,97	1,77	623,89	169,65	26,71	3,32	1,05	0,54	3,22	0,74	0,10	0,03
	Ps	2011	5	5,75	1,02	823,24	534,41	188,98	36,55	1,56	0,57	9,20	2,00	0,09	0,07
<b>MTD</b>	Pf	2011	5	2,99	0,86	404,75	212,13	132,84	71,70	0,50	0,37	2,92	1,41	0,08	0,04
	Pf	1901	1	4,13	–	352,15	–	72,02	–	0,55	–	30,21	–	0,20	–
	Ud	2011	4	3,55	0,41	166,37	68,60	245,32	88,87	0,79	0,26	2,17	0,92	0,06	0,03
	Ud	1901	1	2,27	–	86,73	–	211,49	–	1,30	–	12,98	–	0,13	–

## Teneurs moyennes en éléments traces (suite)

station	espèces	date	n	Sn		Sr		Ti		V		Zn	
				$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
<b>TOU</b>	Xp	2010	8	0,68	0,37	10,99	5,06	122,90	83,02	4,79	3,21	55,56	16,22
<b>ALB</b>	Xp	2010	6	2,19	1,25	8,92	2,93	110,36	62,62	2,92	1,54	30,86	9,55
	Xp	1900	1	0,46	–	5,47	–	49,84	–	2,11	–	31,18	–
<b>SEQ</b>	Xp	2010	5	0,57	0,13	2,88	0,69	100,99	28,56	2,65	0,65	21,38	3,13
	Xp	1900	1	1,69	–	17,42	–	294,20	–	9,25	–	44,61	–
<b>CDL</b>	Xp	2010	5	0,43	0,12	6,90	1,49	86,66	36,69	3,02	1,15	23,03	2,86
	Xp	1900	1	0,96	–	9,67	–	147,17	–	4,21	–	30,18	–
<b>HAU</b>	Xp	2010	4	0,14	0,03	7,07	1,43	53,36	10,76	2,63	0,29	26,17	1,03
	Xp	1909	1	2,66	–	20,55	–	418,24	–	12,13	–	79,73	–
	Ps	2010	4	0,16	0,17	25,59	10,40	36,74	17,04	3,11	1,24	57,60	22,54
	Ps	1909	2	2,69	0,30	63,02	2,15	1 183,07	29,13	43,43	9,70	95,67	9,59
<b>LAC</b>	Xp	2010	1	0,03	–	8,47	–	49,85	–	6,78	–	30,31	–
	Ps	2010	4	0,02	0,02	25,63	4,21	51,54	24,59	6,16	1,60	46,96	6,63
	Ps	1904	1	1,68	–	15,83	–	308,43	–	12,06	–	136,20	–
<b>SP 11</b>	Xp	2010	5	0,38	0,16	8,53	3,37	187,93	82,86	4,13	1,96	22,05	9,62
<b>EPC 63</b>	Xp	2011	3	0,44	0,23	12,44	4,17	167,97	53,08	2,54	0,59	14,58	0,88
	Ps	2011	5	0,27	0,06	63,60	17,94	96,30	27,86	2,26	0,55	39,25	16,90
	Ps	2011	5	0,40	0,17	19,87	6,38	138,93	104,98	3,35	1,41	45,15	4,79
<b>MTD</b>	Pf	2011	5	0,27	0,10	14,86	5,34	62,17	34,08	1,41	0,83	33,74	9,71
	Pf	1901	1	0,72	–	19,36	–	53,13	–	0,98	–	47,70	–
	Ud	2011	4	0,20	0,04	16,04	2,40	20,26	9,60	0,56	0,19	27,95	4,64
	Ud	1901	1	0,25	–	18,44	–	9,61	–	0,22	–	27,86	–

## Teneurs moyennes en éléments traces (suite)

station	espèces	date	n	Al		As		Cd		Co		Cr		Cs	
				$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
SGP	Xp	2011	5	1 457,10	298,87	0,37	0,12	0,09	0,06	0,28	0,06	3,45	0,77	0,17	0,03
	Xp	1998	1	825,17	-	0,24	-	0,06	-	0,20	-	1,98	-	0,10	-
EPC 74	Xp	2011	1	1 212,75	-	0,46	-	0,07	-	0,24	-	1,99	-	0,11	-
	Ps	2011	5	1 109,51	458,24	0,28	0,04	0,77	0,68	0,38	0,14	1,75	0,64	0,23	0,13
	Ep	2011	4	304,77	57,34	0,20	0,04	0,67	0,79	0,14	0,05	0,97	0,13	0,05	0,02
	Pf	2011	4	501,16	160,37	0,23	0,06	0,68	0,54	0,16	0,02	1,30	0,46	0,13	0,14
BEX	Xp	2011	2	1 263,01	611,60	0,25	0,06	0,06	0,02	0,30	0,18	3,50	2,01	0,27	0,06
	Ps	2011	5	1 115,89	120,50	0,26	0,05	0,18	0,09	0,32	0,06	2,51	0,37	0,17	0,02
	Ep	2011	5	420,84	53,58	0,21	0,02	0,12	0,04	0,17	0,02	1,51	0,28	0,05	0,01
	Ep	1870	1	664,91	-	1,77	-	0,05	-	0,20	-	1,14	-	0,43	-
	Pf	2011	2	808,90	32,12	0,25	0,00	0,11	0,02	0,24	0,02	2,39	0,32	0,12	0,01
	Pf	1870	1	1 253,42	-	0,57	-	0,09	-	0,33	-	1,96	-	0,20	-
MAR	Ud	2011	1	733,70	-	0,35	-	0,14	-	0,24	-	2,58	-	0,10	-
	Xp	2011	5	3 253,22	987,84	0,77	0,22	0,36	0,10	0,64	0,18	5,33	1,62	0,69	0,17
SDV	Xp	1870	1	2 552,48	-	1,23	-	0,06	-	0,48	-	3,30	-	0,42	-
	Ps	2011	2	526,53	68,16	0,55	0,07	0,25	0,04	0,19	0,04	1,08	0,26	3,78	0,18
	Ep	2011	2	225,77	18,83	0,35	0,02	0,21	0,03	0,12	0,01	0,56	0,02	1,14	0,25
	Sp	2011	2	1 389,22	474,20	1,42	0,56	0,09	0,00	0,31	0,06	1,46	0,28	2,53	0,50
	Sp	1871	1	8 586,02	-	4,05	-	0,23	-	0,68	-	4,40	-	4,31	-
	Psc	2011	2	3 605,46	692,40	2,96	0,51	0,10	0,01	0,65	0,15	3,78	1,41	4,94	0,97
HET 54a	Psc	1871	1	1 267,49	-	1,48	-	0,21	-	0,30	-	1,34	-	4,29	-
	Xp	2011	3	1 065,78	294,06	0,35	0,05	0,23	0,33	0,27	0,15	1,93	0,54	0,21	0,09
	Ps	2011	5	1 108,39	769,77	0,33	0,14	0,16	0,02	0,35	0,13	1,66	0,90	0,20	0,15
	Ep	2011	4	448,97	143,88	0,27	0,05	0,11	0,06	0,14	0,05	0,92	0,26	0,09	0,03
LSP	Hc	2011	2	564,74	140,43	0,22	0,04	0,13	0,01	0,20	0,02	1,00	0,24	0,13	0,02
	Xp	2011	2	335,32	72,69	0,13	0,01	0,07	0,02	0,07	0,01	2,45	1,93	0,05	0,00
	Ps	2011	2	1 465,25	1 458,89	0,34	0,21	0,31	0,05	0,33	0,28	2,80	2,32	0,15	0,12
	Ep	2011	1	350,43	-	0,20	-	0,18	-	0,16	-	1,36	-	0,05	-
	Hc	2011	3	1 279,51	307,12	0,35	0,09	0,23	0,09	0,36	0,10	3,22	0,81	0,14	0,03
EPC 08	Hc	1873	1	365,23	-	1,06	-	0,28	-	0,20	-	0,67	-	0,08	-
	Xp	2011	1	1 749,44	-	0,85	-	0,80	-	0,45	-	3,51	-	0,24	-
	Ps	2011	2	734,32	108,39	0,51	0,09	0,57	0,01	0,44	0,11	1,95	0,02	0,13	0,01
	Ep	2011	2	408,98	31,35	0,29	0,02	0,22	0,01	0,17	0,01	2,13	0,08	0,07	0,00
EPC 08	Hc	2011	2	1 327,83	108,94	0,77	0,10	0,31	0,00	0,25	0,02	2,91	0,15	0,19	0,01

## Teneurs moyennes en éléments traces (suite)

station	espèces	date	n	Cu		Fe		Mn		Ni		Pb		Sb	
				$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
SGP	Xp	2011	5	5,09	0,54	813,09	160,03	21,89	3,22	1,95	0,10	1,77	0,51	0,26	0,05
	Xp	1998	1	3,67	–	499,29	–	24,24	–	1,55	–	3,72	–	0,18	–
EPC 74	Xp	2011	1	4,34	–	630,19	–	155,38	–	1,78	–	1,77	–	0,07	–
	Ps	2011	5	11,64	1,17	616,14	232,89	139,27	141,58	2,13	0,81	8,43	2,41	0,15	0,04
	Ep	2011	4	4,09	0,15	216,53	35,81	104,01	132,59	1,03	0,30	1,63	0,19	0,14	0,04
	Pf	2011	4	5,07	0,43	350,90	101,31	50,22	33,18	0,85	0,42	4,57	1,18	0,18	0,03
BEX	Xp	2011	2	4,73	0,91	754,65	342,06	60,75	64,13	1,68	0,97	1,57	1,07	0,19	0,04
	Ps	2011	5	8,05	2,13	659,88	71,20	119,49	78,23	2,30	0,51	6,56	1,35	0,18	0,06
	Ep	2011	5	4,46	0,37	280,62	37,85	88,65	40,25	2,42	3,31	1,94	0,29	0,16	0,04
	Ep	1870	1	1,99	–	399,33	–	33,53	–	1,22	–	2,22	–	0,68	–
	Pf	2011	2	8,18	3,79	543,78	49,58	21,19	1,40	1,87	0,15	3,86	1,28	0,25	0,09
	Pf	1870	1	8,13	–	707,37	–	68,49	–	2,70	–	13,10	–	0,09	–
	Ud	2011	1	6,49	–	503,15	–	76,04	–	1,87	–	2,57	–	0,41	–
MAR	Xp	2011	5	12,40	1,68	1 818,43	544,01	37,18	8,16	2,94	1,19	4,32	1,01	0,60	0,08
	Xp	1870	1	4,23	–	1 468,63	–	25,50	–	2,43	–	4,28	–	0,09	–
SDV	Ps	2011	2	5,24	1,19	255,87	32,87	343,81	21,30	1,44	0,02	8,43	2,30	0,18	0,03
	Ep	2011	2	2,77	0,09	127,63	8,61	391,82	39,71	0,75	0,08	2,63	0,64	0,19	0,05
	Sp	2011	2	4,74	0,10	535,87	148,75	121,18	17,26	1,49	0,55	17,51	13,46	0,14	0,07
	Sp	1871	1	5,18	–	1 390,96	–	609,54	–	2,31	–	19,16	–	0,33	–
	Psc	2011	2	6,21	0,16	1 137,24	246,40	181,39	2,91	1,90	0,35	6,10	1,60	0,17	0,02
	Psc	1871	1	7,17	–	479,92	–	1 136,95	–	3,10	–	25,00	–	0,20	–
HET 54a	Xp	2011	3	4,37	0,67	617,87	168,96	40,34	24,20	1,26	0,05	2,63	0,51	0,21	0,06
	Ps	2011	5	9,97	1,31	617,43	426,46	87,00	89,84	2,01	0,57	24,12	9,97	0,22	0,09
	Ep	2011	4	3,32	0,60	300,03	93,92	82,62	63,40	0,62	0,11	2,89	0,57	0,15	0,04
	Hc	2011	2	5,75	0,17	357,35	84,63	186,11	31,48	1,15	0,12	4,92	0,89	0,13	0,02
LSP	Xp	2011	2	2,95	0,13	216,86	50,10	21,11	1,44	1,39	0,23	0,74	0,07	0,11	0,01
	Ps	2011	2	6,45	3,23	740,69	660,26	150,79	157,72	2,27	1,16	17,64	18,84	0,24	0,10
	Ep	2011	1	3,97	–	257,98	–	66,92	–	1,38	–	2,80	–	0,18	–
	Hc	2011	3	8,71	2,88	879,33	228,23	216,13	151,98	3,19	1,11	58,13	46,30	0,33	0,20
EPC 08	Hc	1873	1	7,85	–	252,31	–	514,35	–	1,63	–	20,06	–	0,17	–
	Xp	2011	1	6,30	–	1 007,33	–	33,08	–	2,22	–	3,89	–	0,33	–
	Ps	2011	2	7,78	0,72	442,86	58,22	52,00	3,95	1,93	0,29	5,82	0,38	0,22	0,03
	Ep	2011	2	6,66	2,02	362,45	29,76	35,97	0,65	1,49	0,53	5,36	0,29	0,30	0,03
	Hc	2011	2	6,04	0,10	948,09	20,57	136,05	4,27	2,20	0,05	8,13	0,42	0,37	0,05

## Teneurs moyennes en éléments traces (suite)

station	espèces	date	n	Sn		Sr		Ti		V		Zn	
				$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
SGP	Xp	2011	5	0,55	0,11	4,34	0,46	96,84	17,51	2,09	0,43	24,09	5,30
	Xp	1998	1	0,29	–	3,75	–	55,08	–	1,45	–	19,09	–
EPC 74	Xp	2011	1	0,56	–	5,90	–	79,73	–	1,74	–	20,65	–
	Ps	2011	5	0,43	0,09	19,07	8,48	59,15	20,86	2,54	0,65	78,68	40,65
	Ep	2011	4	0,53	0,10	18,46	12,36	22,70	4,15	0,63	0,13	38,99	21,37
	Pf	2011	4	0,67	0,18	22,52	14,29	36,16	10,76	1,11	0,13	61,90	11,57
BEX	Xp	2011	2	0,50	0,07	9,39	0,14	91,60	30,73	2,04	0,96	16,72	0,97
	Ps	2011	5	0,59	0,21	19,75	3,07	75,82	16,23	2,33	0,22	42,48	8,64
	Ep	2011	5	0,44	0,08	21,25	4,61	30,01	4,02	0,81	0,09	26,64	2,10
	Ep	1870	1	1,09	–	10,89	–	47,55	–	1,06	–	9,94	–
	Pf	2011	2	0,73	0,19	19,23	12,20	51,24	3,35	1,56	0,06	40,54	17,35
	Pf	1870	1	0,62	–	34,56	–	84,60	–	2,05	–	14,07	–
MAR	Ud	2011	1	0,91	–	19,46	–	45,99	–	1,67	–	35,36	–
	Xp	2011	5	1,16	0,20	15,18	3,88	222,19	56,54	4,47	1,31	53,54	12,76
	Xp	1870	1	0,73	–	16,92	–	196,29	–	3,92	–	42,71	–
	Ps	2011	2	0,36	0,04	11,84	1,09	33,58	2,55	1,33	0,37	26,22	2,41
SDV	Ep	2011	2	0,31	0,01	11,72	2,79	16,51	1,78	0,40	0,04	16,71	0,80
	Sp	2011	2	0,27	0,04	12,20	0,82	74,22	19,77	1,59	0,37	36,74	1,38
	Sp	1871	1	1,08	–	32,29	–	271,30	–	3,87	–	28,65	–
	Psc	2011	2	0,51	0,12	15,92	0,49	190,25	62,28	3,44	0,60	44,61	5,57
	Psc	1871	1	0,79	–	16,58	–	67,05	–	1,35	–	28,49	–
HET 54a	Xp	2011	3	0,37	0,05	4,65	2,20	89,02	21,59	1,96	0,60	41,09	32,39
	Ps	2011	5	0,40	0,20	13,80	5,30	83,51	55,73	2,96	1,49	51,93	13,32
	Ep	2011	4	0,31	0,08	11,04	6,02	44,06	13,06	1,04	0,33	22,09	5,78
	Hc	2011	2	0,28	0,07	12,20	0,25	50,04	11,83	1,46	0,30	17,54	1,02
LSP	Xp	2011	2	0,23	0,04	3,23	0,36	27,15	7,11	0,60	0,14	18,95	3,57
	Ps	2011	2	0,54	0,24	20,36	12,72	97,25	88,54	3,05	2,73	57,16	32,16
	Ep	2011	1	0,37	–	9,19	–	27,55	–	0,93	–	35,74	–
	Hc	2011	3	0,85	0,27	15,53	2,04	88,91	24,45	2,88	1,06	41,96	10,61
	Hc	1873	1	0,44	–	17,32	–	26,07	–	0,81	–	39,20	–
EPC 08	Xp	2011	1	0,73	–	8,39	–	122,09	–	2,74	–	96,70	–
	Ps	2011	2	0,62	0,02	11,90	0,05	48,90	6,35	2,24	0,33	114,26	8,46
	Ep	2011	2	0,62	0,06	13,37	0,59	33,58	3,07	0,92	0,07	46,02	0,44
	Hc	2011	2	1,03	0,54	20,08	0,00	95,75	7,28	3,19	0,10	29,72	0,52

## Teneurs moyennes en éléments traces (suite)

station	espèces	date	n	Al		As		Cd		Co		Cr		Cs	
				$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
PSC	Xp	2012	5	512,85	119,41	0,22	0,04	0,06	0,02	0,14	0,05	0,89	0,17	0,14	0,07
	Xp	1916	1	1 082,27	-	3,42	-	0,40	-	0,33	-	1,89	-	0,19	-
	Ps	2012	2	1 086,59	10,14	0,37	0,00	0,09	0,01	0,25	0,01	1,65	0,08	0,13	0,00
	Ep	2012	1	269,37	-	0,15	-	0,06	-	0,08	-	0,55	-	0,04	-
PM 72	Hp	2012	4	426,09	46,03	0,18	0,01	0,40	0,12	0,13	0,04	0,79	0,13	0,11	0,03
BAH	Xp	2012	5	1 058,37	673,97	0,46	0,27	0,06	0,04	0,23	0,11	1,81	0,88	0,19	0,13
	Ps	2012	5	940,91	512,63	0,36	0,14	0,11	0,04	0,20	0,07	1,76	0,68	0,13	0,08
	Hp	2012	1	910,67	-	0,23	-	0,12	-	0,18	-	1,32	-	0,10	-
	Ep	2012	4	640,64	515,67	0,35	0,19	0,10	0,06	0,19	0,11	1,41	0,82	0,09	0,08
	Ep	1880	1	172,81	-	1,34	-	0,34	-	0,10	-	0,39	-	0,04	-
	Hc	2012	3	1 503,01	599,47	0,51	0,26	0,11	0,04	0,38	0,13	2,50	1,07	0,18	0,04
	Hc	1873	1	2 025,87	-	1,23	-	0,11	-	0,59	-	2,87	-	0,44	-
CHS 35	Ps	2012	6	397,71	62,16	0,16	0,01	0,13	0,09	0,15	0,03	0,71	0,12	0,06	0,01
QUI	Ps	2012	1	304,81	-	0,15	-	0,04	-	0,06	-	0,45	-	0,26	-
	Hp	2012	3	443,92	153,08	0,14	0,04	0,22	0,13	0,07	0,01	0,56	0,13	0,11	0,02
	Hp	1964	1	1 425,63	-	1,30	-	0,89	-	0,44	-	2,97	-	0,37	-
	Ud	2012	4	246,80	127,61	0,16	0,04	0,11	0,04	0,06	0,01	0,41	0,11	0,06	0,02
	Ud	1964	2	474,44	329,93	1,33	0,16	0,35	0,07	0,16	0,09	1,66	0,81	0,14	0,07
PLM	Ps	2012	5	1 321,94	792,53	0,44	0,17	0,35	0,32	0,49	0,20	1,77	0,90	0,15	0,05
	Ps	1964	2	2 208,05	571,15	1,83	0,15	0,85	0,28	0,24	0,01	2,78	0,81	0,23	0,07
	Ep	2012	2	351,47	20,00	0,21	0,06	0,05	0,02	0,10	0,00	0,69	0,12	0,06	0,03
	Ud	2012	3	474,98	231,64	0,36	0,20	0,29	0,32	0,23	0,16	1,10	0,59	0,06	0,03
	Ud	1964	2	559,80	500,27	1,86	0,46	0,34	0,11	0,29	0,25	1,73	0,91	0,19	0,06

## Teneurs moyennes en éléments traces (suite)

station	espèces	date	n	Cu		Fe		Mn		Ni		Pb		Sb	
				$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
PSC	Xp	2012	5	3,72	1,38	322,46	67,14	30,12	17,59	0,53	0,08	0,93	0,15	0,13	0,05
	Xp	1916	1	6,71	–	1 003,98	–	35,12	–	1,03	–	15,60	–	0,70	–
	Ps	2012	2	5,82	1,34	657,79	13,00	61,43	23,09	1,27	0,05	3,35	0,08	0,24	0,02
	Ep	2012	1	2,10	–	178,56	–	23,39	–	0,45	–	1,07	–	0,08	–
PM 72	Hp	2012	4	7,16	1,02	278,58	35,74	45,26	4,37	0,61	0,08	1,52	0,29	0,16	0,01
BAH	Xp	2012	5	4,62	1,56	749,30	336,86	54,46	79,59	0,86	0,37	1,52	1,29	0,29	0,20
	Ps	2012	5	5,00	0,87	529,91	214,18	57,60	54,37	1,30	0,59	2,61	1,17	0,29	0,13
	Hp	2012	1	3,96	–	515,30	–	49,76	–	1,22	–	3,06	–	0,14	–
	Ep	2012	4	4,87	1,50	408,61	255,33	61,65	68,86	0,89	0,41	1,72	0,66	0,28	0,14
	Ep	1880	1	3,07	–	125,97	–	12,10	–	0,32	–	17,25	–	0,14	–
	Hc	2012	3	7,24	1,29	896,65	425,91	120,77	50,32	1,55	0,24	3,81	0,17	0,35	0,15
	Hc	1873	1	8,88	–	1 476,47	–	317,42	–	1,59	–	21,86	–	0,20	–
CHS 35	Ps	2012	6	5,13	1,50	240,85	36,45	346,82	117,72	1,36	0,26	6,20	10,37	0,14	0,04
QUI	Ps	2012	1	4,55	–	144,23	–	626,82	–	0,68	–	0,74	–	0,05	–
	Hp	2012	3	3,74	0,94	187,84	46,35	311,53	437,51	0,64	0,27	1,61	0,43	0,08	0,02
	Hp	1964	1	4,57	–	954,33	–	124,12	–	2,73	–	61,37	–	0,58	–
	Ud	2012	4	3,80	0,79	165,13	54,55	347,03	126,40	0,79	0,34	0,82	0,14	0,06	0,01
	Ud	1964	2	4,14	0,13	484,66	389,85	92,01	26,87	1,42	0,27	42,27	15,41	0,34	0,13
PLM	Ps	2012	5	6,81	1,58	755,80	434,54	62,41	27,75	2,35	0,46	3,26	1,10	0,21	0,09
	Ps	1964	2	5,90	0,12	1 055,84	120,42	20,32	0,97	1,54	0,04	35,79	5,09	0,34	0,10
	Ep	2012	2	3,17	1,54	234,40	15,57	30,04	5,83	0,73	0,08	1,41	0,69	0,11	0,07
	Ud	2012	3	5,68	3,18	335,55	181,31	65,46	60,52	1,26	0,48	3,01	1,79	0,24	0,18
	Ud	1964	2	4,48	0,18	394,36	266,95	109,70	65,47	1,21	0,70	35,09	19,40	0,34	0,12

## Teneurs moyennes en éléments traces (suite)

station	espèces	date	n	Sn		Sr		Ti		V		Zn	
				$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
PSC	Xp	2012	5	0,25	0,07	3,31	0,85	59,50	18,14	0,92	0,18	17,91	5,08
	Xp	1916	1	1,22	–	5,83	–	125,45	–	2,41	–	38,68	–
	Ps	2012	2	0,51	0,03	17,95	1,82	137,86	3,41	2,49	0,24	23,82	5,48
	Ep	2012	1	0,22	–	5,66	–	21,81	–	0,53	–	9,74	–
PM 72	Hp	2012	4	0,30	0,04	4,43	0,38	32,26	2,56	1,03	0,13	72,82	16,19
BAH	Xp	2012	5	0,36	0,18	5,21	2,32	161,01	169,02	1,71	1,02	24,64	5,96
	Ps	2012	5	0,41	0,23	24,95	16,93	133,01	80,35	2,19	0,82	32,09	8,19
	Hp	2012	1	0,33	–	27,53	–	79,60	–	1,81	–	28,45	–
	Ep	2012	4	0,55	0,31	15,30	10,42	108,99	149,16	1,45	0,86	26,58	8,67
	Ep	1880	1	1,26	–	10,31	–	12,50	–	0,33	–	28,53	–
	Hc	2012	3	0,65	0,23	16,51	2,85	233,99	158,87	2,95	0,75	27,50	12,06
	Hc	1873	1	4,32	–	22,67	–	265,24	–	3,03	–	29,77	–
	CHS 35	Ps	2012	6	0,22	0,05	30,72	22,50	33,61	5,36	1,29	0,15	30,00
QUI	Ps	2012	1	0,14	–	17,80	–	19,68	–	1,02	–	27,25	–
	Hp	2012	3	0,20	0,02	26,26	29,32	24,75	4,21	1,04	0,30	51,48	4,63
	Hp	1964	1	2,12	–	36,48	–	159,42	–	3,39	–	67,03	–
	Ud	2012	4	0,18	0,05	25,39	4,60	14,79	7,89	1,26	0,22	22,68	6,33
	Ud	1964	2	1,82	1,24	12,74	4,06	30,37	19,97	4,65	4,57	59,91	10,28
	PLM	Ps	2012	5	0,45	0,21	21,19	4,30	145,21	114,66	4,12	1,51	69,72
Ps		1964	2	0,97	0,80	8,59	0,50	174,50	98,50	7,27	0,29	76,91	12,02
Ep		2012	2	0,28	0,19	15,54	3,12	28,78	0,54	0,97	0,17	21,31	10,79
Ud		2012	3	0,71	0,48	27,36	11,27	41,88	24,00	1,78	0,76	40,81	28,23
Ud		1964	2	1,27	0,27	11,23	6,28	58,25	55,45	2,14	1,47	51,42	5,02



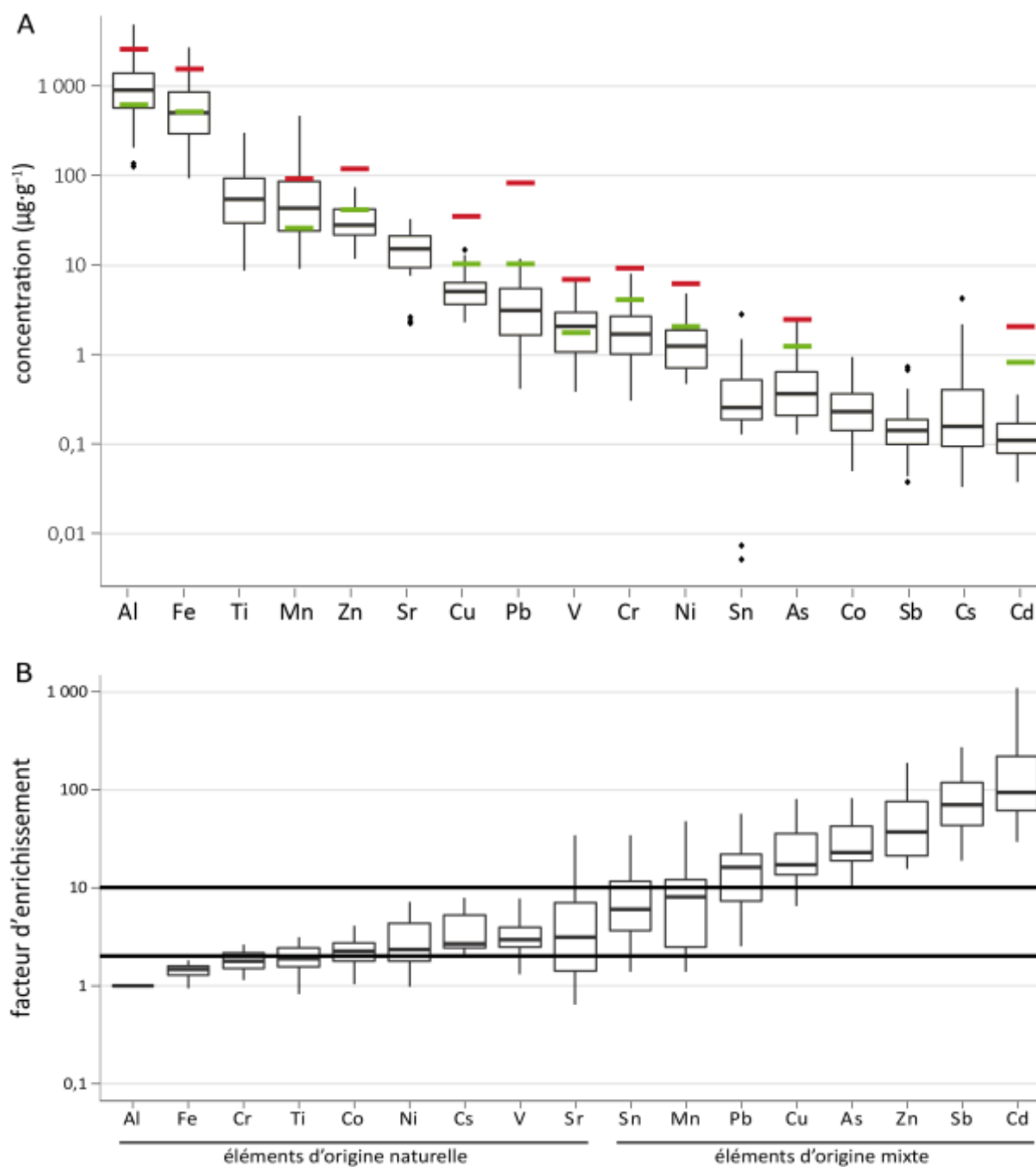
## Annexe 4. Échelle de Nimis et Bargagli (1999)

*Limites de concentrations (en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en métaux et métalloïdes pour sept classes de qualité atmosphérique définies à partir de trois espèces de lichens corticoles*

	classe	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
<b>very high naturalty</b>	1	< 350	< 0,2	< 0,2	< 1,2	< 7,0	< 290	< 20	< 1	< 4	< 13	< 0,63	< 30
<b>high naturalty</b>	2	< 600	< 0,6	< 0,4	< 2,2	< 10	< 500	< 25	< 2	< 10	< 27	< 1,7	< 40
<b>middle naturalty</b>	3	< 1 000	< 1,2	< 0,8	< 4	< 15	< 800	< 35	< 3	< 25	< 70	< 3,1	< 65
<b>low naturalty/ alteration</b>	4	< 1 600	< 1,9	< 1,4	< 6	< 25	< 1 200	< 60	< 5	< 55	< 97	< 5,1	< 94
<b>middle alteration</b>	5	< 2 500	< 2,4	< 2,0	< 9	< 34	< 1 500	< 90	< 6	< 80	< 113	< 6,7	< 115
<b>high alteration</b>	6	< 3 200	< 3,0	< 2,6	< 16	< 53	< 1 800	< 140	< 8	< 108	< 150	< 9,3	< 155
<b>very high alteration</b>	7	> 3 200	> 3,0	> 2,6	> 16	> 53	> 1 800	> 140	> 8	> 108	> 150	> 9,3	> 155

## Annexe 5. Tests de robustesse : concentrations et enrichissements

**A.** Gamme de concentrations comparée à l'échelle de Nimis et Bargagli (1999) : limites inférieures (naturalité) en vert et limites supérieures (alteration) en rouge. **B.** Facteurs d'enrichissement basés sur les 26 échantillons de lichens et de mousses actuels homologues aux échantillons historiques ; les lignes horizontales correspondent aux facteurs d'enrichissement de 2 et de 10 permettant de distinguer les éléments faiblement enrichis (d'origine naturelle) des éléments fortement enrichis (d'origine mixte, i. e. naturelle et anthropique)



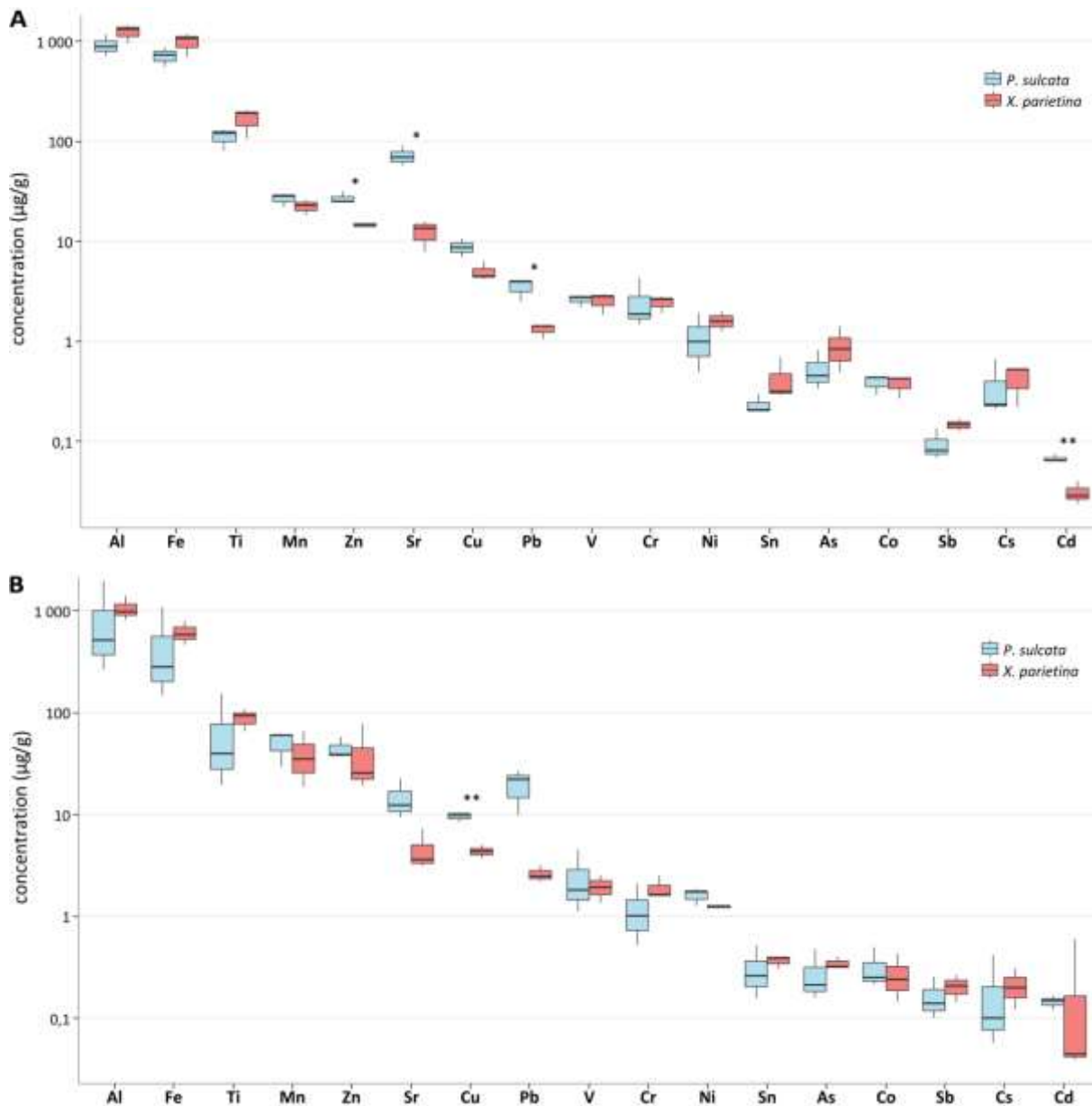
## Annexe 6. Coefficient de Spearman

*Coefficient de Spearman ( $\rho$ ) et valeur  $p$  (en italique) entre les éléments traces et majeurs (en gras lorsque  $\rho > 0,7$ )*

	Al	As	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Ca	K	Mg	Na	
As	<b>0,702</b> <i>0</i>																					
Cd	0,102 <i>0,131</i>	0,088 <i>0,191</i>																				
Co	<b>0,888</b> <i>0</i>	<b>0,708</b> <i>0</i>	0,258 <i>0</i>																			
Cr	<b>0,713</b> <i>0</i>	0,574 <i>0</i>	0,062 <i>0,359</i>	0,671 <i>0</i>																		
Cs	0,169 <i>0,012</i>	0,276 <i>0</i>	0,003 <i>0,965</i>	0,148 <i>0,028</i>	0,014 <i>0,841</i>																	
Cu	0,507 <i>0</i>	0,368 <i>0</i>	0,295 <i>0</i>	0,614 <i>0</i>	0,426 <i>0</i>	-0,033 <i>0,627</i>																
Fe	<b>0,965</b> <i>0</i>	0,693 <i>0</i>	0,108 <i>0,111</i>	<b>0,904</b> <i>0</i>	<b>0,730</b> <i>0</i>	0,079 <i>0,242</i>	0,536 <i>0</i>															
Mn	-0,233 <i>0</i>	-0,178 <i>0,008</i>	-0,018 <i>0,79</i>	-0,202 <i>0,003</i>	-0,255 <i>0</i>	0,201 <i>0,003</i>	-0,121 <i>0,074</i>	-0,271 <i>0</i>														
Ni	0,399 <i>0</i>	0,244 <i>0</i>	0,121 <i>0,074</i>	0,424 <i>0</i>	0,405 <i>0</i>	-0,022 <i>0,743</i>	0,410 <i>0</i>	0,410 <i>0</i>	-0,084 <i>0,217</i>													
Pb	0,148 <i>0,028</i>	0,131 <i>0,052</i>	0,076 <i>0,262</i>	0,218 <i>0,001</i>	0,158 <i>0,019</i>	0,084 <i>0,215</i>	0,352 <i>0</i>	0,160 <i>0,017</i>	0,143 <i>0,034</i>	0,209 <i>0</i>												
Sb	0,576 <i>0</i>	0,506 <i>0</i>	0,147 <i>0,029</i>	0,564 <i>0</i>	0,642 <i>0</i>	-0,098 <i>0,148</i>	0,514 <i>0</i>	0,604 <i>0</i>	-0,196 <i>0,004</i>	0,326 <i>0</i>	0,218 <i>0,001</i>											
Sn	0,357 <i>0</i>	0,395 <i>0</i>	0,106 <i>0,117</i>	0,360 <i>0</i>	0,542 <i>0</i>	-0,042 <i>0,538</i>	0,339 <i>0</i>	0,376 <i>0</i>	-0,151 <i>0,025</i>	0,195 <i>0,004</i>	0,191 <i>0,004</i>	<b>0,830</b> <i>0</i>										
Sr	-0,088 <i>0,193</i>	-0,036 <i>0,595</i>	0,205 <i>0,002</i>	0,026 <i>0,698</i>	-0,099 <i>0,143</i>	0,035 <i>0,606</i>	0,159 <i>0,018</i>	-0,062 <i>0,360</i>	0,256 <i>0</i>	-0,005 <i>0,944</i>	0,089 <i>0,189</i>	-0,101 <i>0,137</i>	-0,081 <i>0,231</i>									
Ti	<b>0,763</b> <i>0</i>	0,430 <i>0</i>	-0,049 <i>0,466</i>	0,600 <i>0</i>	0,521 <i>0</i>	0,141 <i>0,037</i>	0,306 <i>0</i>	<b>0,718</b> <i>0</i>	-0,220 <i>0,001</i>	0,234 <i>0</i>	0,065 <i>0,341</i>	0,516 <i>0</i>	0,394 <i>0</i>	-0,015 <i>0,823</i>								
V	<b>0,901</b> <i>0</i>	0,654 <i>0</i>	0,114 <i>0,091</i>	<b>0,901</b> <i>0</i>	0,650 <i>0</i>	0,103 <i>0,128</i>	0,582 <i>0</i>	<b>0,931</b> <i>0</i>	-0,190 <i>0,005</i>	0,419 <i>0</i>	0,257 <i>0</i>	0,527 <i>0</i>	0,323 <i>0</i>	0,050 <i>0,463</i>	0,689 <i>0</i>							
Zn	0,191 <i>0,004</i>	0,120 <i>0,075</i>	<b>0,704</b> <i>0</i>	0,392 <i>0</i>	0,100 <i>0,139</i>	0,039 <i>0,561</i>	0,473 <i>0</i>	0,183 <i>0,006</i>	-0,026 <i>0,698</i>	0,143 <i>0,034</i>	0,206 <i>0,002</i>	0,166 <i>0,014</i>	0,116 <i>0,085</i>	0,210 <i>0,002</i>	0,050 <i>0,456</i>	0,286 <i>0</i>						
Ca	-0,108 <i>0,110</i>	-0,094 <i>0,164</i>	0,190 <i>0,005</i>	-0,115 <i>0,090</i>	-0,128 <i>0,057</i>	0,034 <i>0,614</i>	-0,068 <i>0,314</i>	-0,111 <i>0,099</i>	0,162 <i>0,016</i>	-0,056 <i>0,411</i>	0,086 <i>0,206</i>	-0,111 <i>0,099</i>	-0,119 <i>0,078</i>	0,548 <i>0</i>	-0,021 <i>0,756</i>	-0,056 <i>0,411</i>	0,056 <i>0,409</i>					
K	0,496 <i>0</i>	0,531 <i>0</i>	-0,004 <i>0,956</i>	0,403 <i>0</i>	0,359 <i>0</i>	0,314 <i>0</i>	0,230 <i>0,001</i>	0,407 <i>0</i>	-0,167 <i>0,013</i>	0,216 <i>0,001</i>	0,119 <i>0,077</i>	0,322 <i>0</i>	0,229 <i>0,001</i>	-0,234 <i>0</i>	0,328 <i>0</i>	0,276 <i>0</i>	-0,009 <i>0,893</i>	-0,160 <i>0,018</i>				
Mg	0,553 <i>0</i>	0,513 <i>0</i>	0,013 <i>0,854</i>	0,529 <i>0</i>	0,405 <i>0</i>	-0,031 <i>0,652</i>	0,246 <i>0</i>	0,559 <i>0</i>	-0,135 <i>0,045</i>	0,203 <i>0,002</i>	-0,011 <i>0,871</i>	0,290 <i>0</i>	0,142 <i>0,035</i>	0,001 <i>0,991</i>	0,349 <i>0</i>	0,526 <i>0</i>	0,025 <i>0,717</i>	-0,167 <i>0,013</i>	0,503 <i>0</i>			
Na	0,256 <i>0</i>	0,153 <i>0,024</i>	0,060 <i>0,373</i>	0,240 <i>0</i>	0,136 <i>0,044</i>	0,028 <i>0,675</i>	0,134 <i>0,047</i>	0,245 <i>0</i>	0,160 <i>0,017</i>	0,033 <i>0,626</i>	-0,079 <i>0,246</i>	0,242 <i>0</i>	0,158 <i>0,019</i>	0,247 <i>0</i>	0,292 <i>0</i>	0,286 <i>0</i>	0,136 <i>0,045</i>	-0,040 <i>0,556</i>	-0,074 <i>0,275</i>	0,451 <i>0</i>		
P	0,347 <i>0</i>	0,291 <i>0</i>	-0,019 <i>0,779</i>	0,249 <i>0</i>	0,258 <i>0</i>	0,250 <i>0</i>	0,157 <i>0,020</i>	0,274 <i>0</i>	-0,160 <i>0,018</i>	0,200 <i>0,003</i>	0,191 <i>0,004</i>	0,242 <i>0</i>	0,217 <i>0,001</i>	-0,269 <i>0</i>	0,289 <i>0</i>	0,175 <i>0,009</i>	-0,043 <i>0,523</i>	-0,181 <i>0,007</i>	0,780 <i>0</i>	0,316 <i>0</i>	-0,141 <i>0,037</i>	

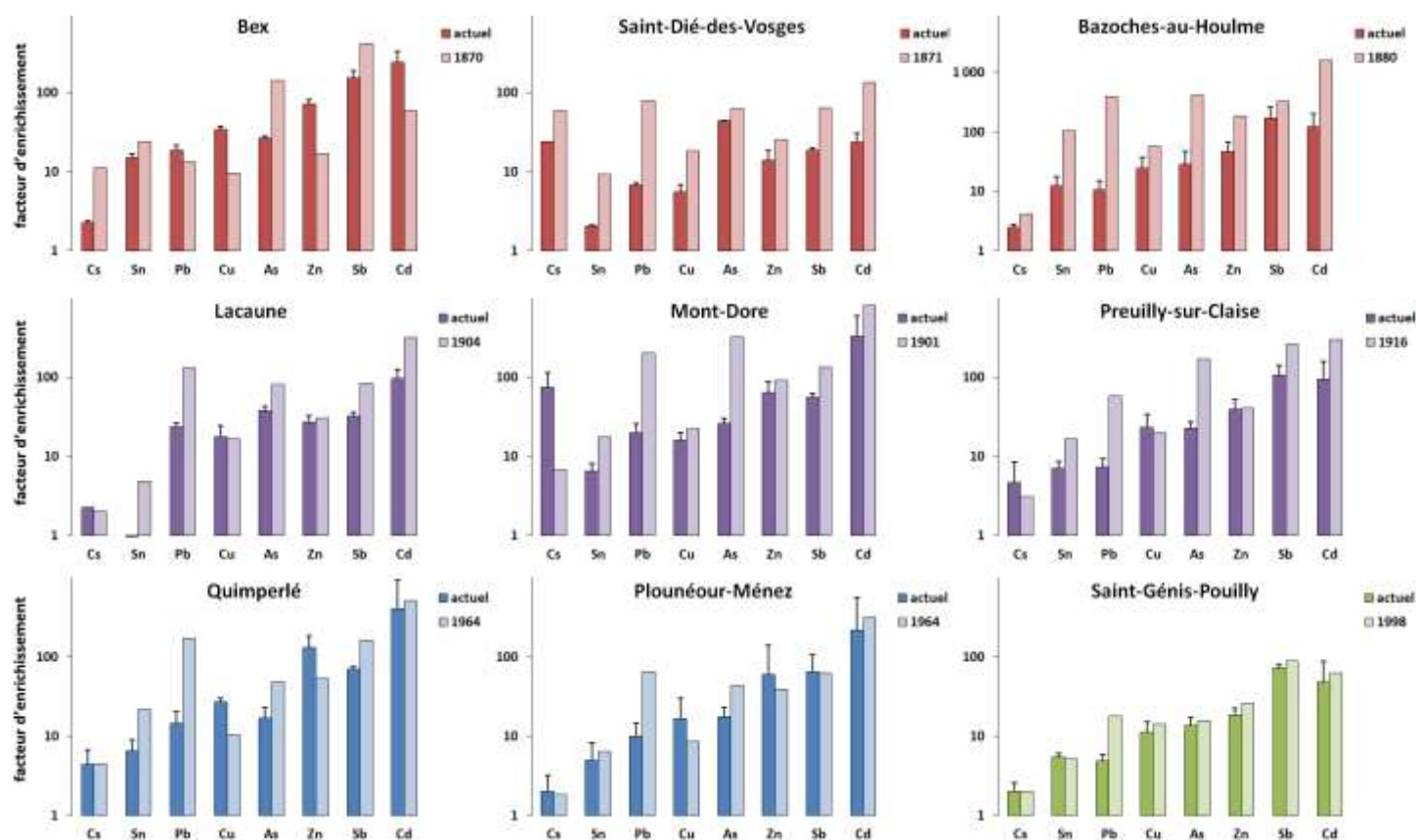
## Annexe 7. Comparaison des comparaisons entre foliacés

Comparaison des concentrations moyennes en éléments traces entre *P. sulcata* et *X. parietina* à EPC 63 ( $n = 3$ , **A**) et HET 54a ( $n = 3$ , **B**) ( $*p < 0,05$ ,  $**p < 0,01$ , test de Student)



## Annexe 8. Comparaison temporelle des enrichissements en métaux

Facteurs d'enrichissement (normalisation UCC/Al) des échantillons actuels avec leur homologue historique des quatre périodes étudiées (1870–1880 en rouge, 1900–1916 en violet, 1964 en bleu et 1998 en vert) : *X. parietina* pour Preuilly-sur-Claise et Saint-Génis-Pouilly, *P. sulcata* pour Lacaune et Plounéour-Ménez, *H. physodes* pour Quimperlé, *E. prunastri* pour Bex et Bazoches-au-Houlme, *P. furfuracea* pour Le Mont-Dore, et *P. schreberi* pour Saint-Dié-des-Vosges



## Annexe 9. Rapports isotopiques de Pb

Valeurs des différents rapports isotopiques de Pb pour *E. prunastri* (*Ep*), *H. cupressiforme* (*Hc*), *H. physodes* (*Hp*), *P. furfuracea* (*Pf*), *P. sulcata* (*Ps*), *P. schreberi* (*Psc*), *S. purum* (*Sp*), *U. dasypoga* (*Ud*), *X. parietina* (*Xp*)

station	espèces	date	n	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb		<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb		<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb		<sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb		<sup>208</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb	
				μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
ALB	Xp	2010	3	18,447	0,108	15,953	0,064	37,905	0,199	1,156	0,003	2,376	0,008
	Xp	1900	1	18,723	–	15,977	–	38,426	–	1,172	–	2,404	–
SEQ	Xp	2010	3	18,268	0,024	15,681	0,016	39,188	0,337	1,164	0,002	2,499	0,019
	Xp	1900	1	18,295	–	15,623	–	39,209	–	1,171	–	2,510	–
HAU	Xp	2010	1	18,526	–	15,927	–	38,147	–	1,163	–	2,395	–
	Xp	1909	1	18,733	–	15,880	–	38,200	–	1,179	–	2,406	–
	Ps	2010	3	18,128	0,187	15,767	0,040	37,359	0,272	1,150	0,008	2,369	0,011
	Ps	1909	1	19,006	–	16,003	–	38,765	–	1,187	–	2,423	–
SP 11	Xp	2010	7	18,345	0,157	15,660	0,029	38,280	0,162	1,172	0,008	2,445	0,007
PDD	Xp	2011	3	18,304	0,106	15,673	0,025	38,312	0,132	1,167	0,005	2,444	0,005
	Ps	2011	6	18,214	0,137	15,639	0,018	38,179	0,161	1,165	0,008	2,441	0,008
	Pf	2011	7	18,355	0,110	15,690	0,016	38,410	0,143	1,170	0,006	2,448	0,007
EPC 63	Xp	2011	3	18,147	0,102	15,638	0,030	38,101	0,142	1,161	0,004	2,436	0,004
MTD	Pf	2011	3	17,924	0,029	15,615	0,037	37,839	0,040	1,148	0,005	2,423	0,005
	Pf	1901	1	17,818	–	15,520	–	37,760	–	1,148	–	2,433	–
	Ud	2011	3	17,910	0,080	15,545	0,039	37,734	0,142	1,152	0,002	2,428	0,003
	Ud	1901	1	18,245	–	15,651	–	38,339	–	1,167	–	2,450	–
SGP	Xp	2011	2	18,184	0,010	15,639	0,040	38,118	0,027	1,162	0,003	2,437	0,008
	Xp	1998	1	17,767	–	15,623	–	37,689	–	1,138	–	2,413	–
BEX	Xp	2011	2	18,079	0,048	15,598	0,037	37,957	0,143	1,160	0,001	2,434	0,003
	Ep	2011	3	18,005	0,021	15,597	0,017	37,880	0,044	1,155	0,002	2,429	0,003
	Ep	1870	1	18,449	–	15,584	–	38,436	–	1,184	–	2,467	–
	Pf	2011	2	17,998	0,030	15,594	0,019	37,917	0,006	1,154	0,000	2,432	0,002
	Pf	1870	1	18,457	–	15,668	–	38,547	–	1,178	–	2,461	–
MAR	Xp	2011	3	18,129	0,069	15,614	0,064	38,068	0,167	1,161	0,001	2,438	0,001
	Xp	1870	1	18,419	–	15,653	–	38,548	–	1,178	–	2,463	–
SDV	Sp	2011	1	18,193	–	15,614	–	38,107	–	1,165	–	2,440	–
	Sp	1871	1	18,408	–	15,658	–	38,462	–	1,175	–	2,457	–
	Psc	2011	2	18,298	0,062	15,574	0,048	38,187	0,088	1,175	0,000	2,452	0,002
	Psc	1871	1	18,381	–	15,664	–	38,474	–	1,174	–	2,456	–
LSP	Hc	2011	1	17,889	–	15,581	–	37,789	–	1,148	–	2,425	–
	Hc	1873	1	18,334	–	15,604	–	38,357	–	1,175	–	2,459	–
PSC	Xp	2012	2	18,162	0,103	15,628	0,034	38,113	0,139	1,162	0,004	2,439	0,003
	Xp	1916	1	18,143	–	15,617	–	38,208	–	1,162	–	2,448	–
BAH	Ep	2012	2	17,969	0,024	15,554	0,033	37,816	0,127	1,155	0,002	2,432	0,002
	Ep	1880	1	18,318	–	15,594	–	38,355	–	1,175	–	2,460	–
QUI	Hp	2012	2	17,708	0,004	15,507	0,040	37,528	0,043	1,142	0,003	2,421	0,004
	Hp	1964	1	18,097	–	15,535	–	38,007	–	1,166	–	2,447	–
PLM	Ps	2012	2	17,950	0,034	15,523	0,018	37,699	0,068	1,156	0,000	2,429	0,001
	Ps	1964	1	18,102	–	15,581	–	38,012	–	1,161	–	2,440	–

## Annexe 10. Données en éléments traces du transect

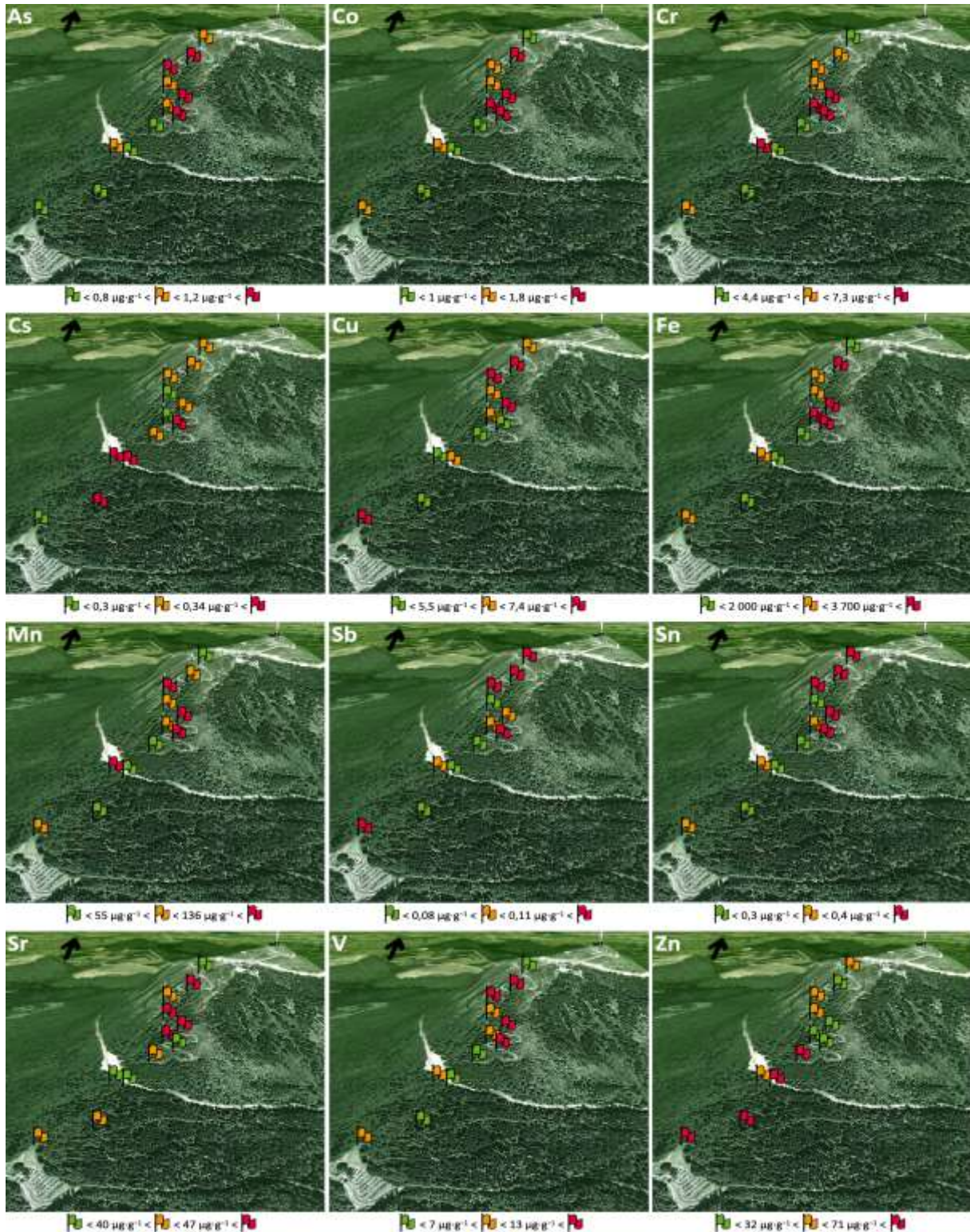
Teneurs en éléments traces (en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) des 13 sites le long du transect altitudinal au puy de Dôme pour les trois espèces considérées : P. furfuracea (Pf), P. sulcata (Ps) et X. parietina (Xp)

site	altitude (m)	espèce (*)	Al	As	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
1	1 090	Xp	2240,13	0,71	0,21	0,91	5,65	0,30	4,24	2194,80	48,08	2,30	1,42	0,16	0,74	22,55	481,54	7,20	35,86
		Ps	2058,55	0,57	0,60	1,16	5,04	0,19	7,68	2165,71	58,49	2,90	3,20	0,12	0,39	46,40	358,30	7,53	77,75
2	1 115	Ps	746,18	0,25	0,55	0,36	1,70	1,26	4,54	704,57	38,66	1,63	2,31	0,05	0,17	40,11	129,98	2,61	84,51
3	1 140	Ps	992,39	0,34	0,57	0,50	2,35	0,62	5,53	814,50	40,85	1,62	2,06	0,03	0,12	39,56	139,77	3,14	106,85
4	1 140	Pf	1735,76	0,57	0,09	0,84	3,82	0,20	3,91	1635,79	112,62	2,52	1,72	0,10	0,33	22,30	352,88	6,16	59,29
5	1 150	Ps	3687,36	1,09	0,03	1,52	7,93	0,35	5,38	3420,75	156,64	3,25	0,95	0,09	0,35	33,21	730,81	11,58	38,23
6	1 190	Xp	951,01	0,34	0,43	0,35	1,68	0,33	4,77	674,60	34,60	0,69	3,20	0,06	0,25	43,97	114,53	2,61	80,14
7	1 220	Xp	4480,86	1,36	0,05	2,08	9,88	0,92	5,10	4672,25	136,51	3,81	1,09	0,13	0,44	39,43	972,01	15,13	26,00
		Ps	4172,14	1,18	0,08	2,09	8,63	0,25	7,26	3827,06	135,80	4,04	3,31	0,11	0,38	48,65	811,18	12,97	28,47
8	1 230	Pf	7225,42	2,02	0,10	3,49	11,78	0,38	8,89	5920,73	163,70	6,24	2,95	0,23	0,70	75,43	1400,06	24,42	31,76
		Ps	6317,68	1,35	0,10	2,49	8,94	0,33	11,40	4571,66	147,40	5,57	5,39	0,11	0,54	53,67	1056,69	17,44	29,52
9	1 250	Pf	6155,20	2,04	0,16	2,78	9,17	0,25	9,66	5507,92	126,57	4,81	3,40	0,20	0,61	71,54	1196,63	20,94	30,10
		Xp	8080,38	2,12	0,03	3,46	17,64	0,51	8,20	6406,91	215,74	7,87	2,14	0,17	0,65	62,84	1644,77	26,93	25,51
10	1 270	Ps	3244,67	0,97	0,28	1,67	6,77	0,23	7,09	3244,67	96,98	4,56	2,20	0,06	0,29	55,87	769,29	12,24	66,90
		Pf	5967,75	1,76	0,29	2,95	10,82	0,25	8,62	5205,65	131,42	5,62	3,13	0,14	0,65	85,72	1484,77	23,09	56,43
11	1 300	Ps	3953,60	1,28	0,10	1,71	6,44	0,31	8,25	3650,96	139,79	4,21	2,99	0,12	0,47	44,86	826,79	13,61	33,56
		Pf	5213,40	1,95	0,11	2,36	7,38	0,30	7,69	5097,49	137,52	4,28	2,49	0,14	0,57	55,68	1151,83	17,71	30,81
12	1 350	Pf	5639,74	2,45	0,11	2,65	6,96	0,32	8,56	4761,22	109,42	4,99	2,32	0,12	0,53	63,67	1239,98	19,83	23,84
13	1 390	Pf	2399,28	0,96	0,21	0,75	3,23	0,30	5,92	1805,88	46,55	2,37	5,08	0,22	0,77	17,78	324,30	6,76	39,66



## Annexe 11. Transect du puy de Dôme

Teneurs en éléments traces le long du transect altitudinal du puy de Dôme  
à partir de trois espèces lichéniques (*P. sulcata*, *X. parietina* et *P. furfuracea*)





## Annexe 12. Concentrations dans les écorces

Concentrations en éléments traces dans les écorces de frêne (*F. excelsior*)

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	SEQ	CDL		EPC 63		SGP		BEX	PSC	
	arbre 1	arbre 1	arbre 2	arbre 1	arbre 1	arbre 1	arbre 1	arbre 1	arbre 1	arbre 1
Al	1 033,78	330,48	604,48	418,53	68,01	705,84	135,08	596,32	140,41	64,37
As	0,42	–	–	0,26	0,05	0,35	0,11	0,24	0,16	0,07
Cd	0,14	0,05	0,03	0,04	0,03	0,05	0,03	0,91	0,08	0,09
Co	0,44	0,03	0,12	0,13	0,10	0,14	0,02	0,30	0,41	0,66
Cr	1,85	0,19	0,04	0,84	0,30	1,81	0,86	1,62	0,41	0,13
Cs	0,14	0,30	0,28	0,17	0,15	0,07	0,02	0,10	0,13	0,05
Cu	20,07	5,65	16,15	8,38	12,06	5,98	16,53	48,43	15,14	18,08
Fe	755,91	179,23	146,46	316,04	52,47	403,79	100,91	383,75	90,34	52,91
Mn	23,35	12,05	17,58	19,78	23,48	12,81	4,48	299,20	10,38	12,35
Pb	3,50	1,25	1,43	1,39	0,32	2,41	0,69	2,91	0,65	0,74
Sb	0,16	0,01	0,04	0,09	0,03	0,11	0,13	0,29	0,45	0,07
Sn	0,26	0,02	0,12	0,12	0,03	0,18	1,23	3,52	0,25	0,08
Sr	29,47	39,42	42,48	129,84	180,94	25,31	34,74	139,76	25,98	42,72
Ti	123,63	16,89	18,94	47,93	7,28	45,47	8,77	40,95	13,80	5,66
V	2,56	0,54	0,37	0,86	0,16	1,10	0,24	1,06	0,41	0,48
Zn	33,47	8,13	9,60	15,71	5,06	16,77	10,56	33,35	17,69	36,82
La	0,817	0,196	0,137	0,622	0,213	0,532	0,110	0,521	0,121	0,047
Ce	1,623	0,422	0,292	0,718	0,138	0,951	0,199	0,807	0,266	0,090
Pr	0,188	0,046	0,033	0,083	0,017	0,118	0,028	0,110	0,042	0,014
Nd	0,706	0,187	0,132	0,304	0,049	0,455	0,095	0,379	0,105	0,046
Sm	0,151	0,037	0,026	0,139	0,132	0,100	0,030	0,108	0,048	0,042
Eu	0,034	0,039	0,060	0,081	0,084	0,024	0,011	0,043	0,028	0,022
Gd	0,151	0,043	0,034	0,061	0,014	0,098	0,024	0,095	0,027	0,012
Tb	0,020	0,006	0,004	–	–	–	–	–	–	–
Dy	0,148	0,026	0,018	0,039	0,006	0,075	0,016	0,080	0,028	0,011
Ho	0,019	0,005	0,004	0,010	0,001	0,014	0,004	0,023	0,015	0,005
Er	0,053	0,015	0,009	0,021	0,003	0,038	0,007	0,040	0,018	0,006
Tm	0,007	0,002	0,001	0,005	0,001	0,004	0,001	0,018	0,015	0,003
Yb	0,050	0,012	0,009	0,018	0,003	0,032	0,008	0,039	0,017	0,006
Lu	0,008	0,002	0,001	0,005	0,000	0,006	0,001	0,016	0,013	0,004

## Annexe 13. Données des terres rares

Concentrations moyennes en terres rares pour chaque espèce en considérant les herbiers (\*):

E. prunastri (Ep), H. cupressiforme (Hc), H. physodes (Hp), P. furfuracea (Pf), P. sulcata (Ps),  
P. schreberi (Psc), S. purum (Sp), U. dasy-poga (Ud) et X. parietina (Xp)

station	espèce*	date	n	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
TOU	Xp	2010	8	1,725	3,390	0,390	1,466	0,280	0,056	0,281	0,187	0,033	0,097	0,014	0,090	0,013	0,017
ALB	Xp	2010	16	1,113	2,239	0,253	0,958	0,185	0,041	0,187	0,121	0,021	0,065	0,010	0,061	0,009	0,008
	Xp	1900	3	1,204	2,391	0,277	1,043	0,200	0,043	0,205	0,129	0,023	0,068	0,010	0,066	0,010	0,007
HAU	Xp	2010	4	1,354	2,574	0,294	1,089	0,196	0,032	0,193	0,022	0,119	0,020	0,057	0,008	0,051	0,007
	Xp	1909	1	9,054	18,283	2,116	8,099	1,567	0,211	1,603	0,197	1,067	0,195	0,553	0,077	0,497	0,070
	Ps	2010	4	0,942	1,668	0,200	0,755	0,142	0,032	0,147	0,018	0,099	0,018	0,048	0,006	0,040	0,006
	Ps	1909	2	24,954	60,130	5,506	20,603	3,803	0,633	3,803	0,539	2,466	0,420	1,142	0,148	0,926	0,129
LAC	Xp	2010	1	2,083	4,144	0,484	1,855	0,349	0,067	0,346	0,041	0,229	0,040	0,118	0,016	0,107	0,016
	Ps	2010	4	1,498	3,061	0,365	1,416	0,282	0,061	0,284	0,035	0,194	0,034	0,099	0,013	0,087	0,012
	Ps	1904	1	3,222	6,566	0,798	3,204	0,674	0,148	0,670	0,085	0,472	0,085	0,231	0,032	0,211	0,031
SP 11	Xp	2010	5	1,354	2,647	0,309	1,136	0,216	0,041	0,183	0,026	0,148	0,029	0,084	0,012	0,081	0,012
EPC 63	Xp	2011	3	0,857	1,656	0,167	0,621	0,116	0,028	0,099	0,014	0,075	0,014	0,039	0,006	0,035	0,005
	Ps	2011	5	0,790	1,405	0,151	0,558	0,100	0,032	0,093	0,013	0,071	0,013	0,036	0,005	0,029	0,004
MTD	Ps	2011	5	1,060	2,054	0,225	0,827	0,146	0,035	0,123	0,017	0,097	0,019	0,054	0,008	0,051	0,007
	Pf	2011	5	0,607	1,092	0,118	0,442	0,074	0,018	0,066	0,010	0,052	0,010	0,026	0,004	0,023	0,003
	Pf	1901	1	0,759	1,410	0,149	0,543	0,085	0,017	0,078	0,009	0,055	0,009	0,031	0,005	0,026	0,005
	Ud	2011	4	0,288	0,544	0,060	0,222	0,041	0,009	0,036	0,005	0,029	0,006	0,016	0,002	0,013	0,002
SGP	Xp	2011	5	0,849	1,644	0,192	0,724	0,139	0,026	0,127	0,018	0,103	0,021	0,055	0,008	0,051	0,007
	Xp	1998	1	0,527	1,022	0,120	0,455	0,079	0,017	0,082	0,010	0,063	0,012	0,031	0,005	0,031	0,005
	Ps	2011	5	0,702	1,477	0,168	0,662	0,138	0,029	0,125	0,017	0,094	0,019	0,050	0,007	0,047	0,006
EPC 74	Ep	2011	4	0,243	0,448	0,051	0,191	0,035	0,009	0,033	0,005	0,026	0,005	0,015	0,002	0,017	0,002
	Pf	2011	4	0,393	0,740	0,084	0,326	0,066	0,014	0,054	0,008	0,045	0,008	0,025	0,004	0,023	0,004
BEX	Xp	2011	2	0,893	1,540	0,174	0,644	0,127	0,023	0,104	0,015	0,086	0,018	0,046	0,007	0,043	0,007
	Ps	2011	5	0,793	1,332	0,160	0,630	0,130	0,028	0,122	0,017	0,098	0,019	0,051	0,008	0,048	0,007
	Ep	2011	5	0,381	0,617	0,073	0,288	0,057	0,013	0,055	0,008	0,046	0,009	0,025	0,003	0,022	0,002
	Ep	1870	1	0,421	0,838	0,100	0,407	0,076	0,019	0,062	0,010	0,050	0,012	0,029	0,005	0,026	0,005
	Pf	2011	2	0,721	1,147	0,132	0,534	0,113	0,024	0,115	0,015	0,087	0,017	0,046	0,006	0,040	0,006
	Pf	1870	1	0,337	0,710	0,084	0,315	0,068	0,014	0,061	0,021	0,050	0,010	0,027	0,004	0,023	0,003
	Ud	2011	1	0,600	1,058	0,125	0,487	0,099	0,024	0,102	0,014	0,080	0,014	0,043	0,005	0,040	0,005
MAR	Xp	2011	5	1,779	3,470	0,404	1,540	0,312	0,061	0,280	0,041	0,230	0,044	0,125	0,017	0,111	0,016
	Xp	1870	1	1,661	3,312	0,392	1,482	0,277	0,050	0,251	0,036	0,191	0,033	0,103	0,014	0,098	0,014

## Teneurs moyennes en terres rares (suite)

station	espèce*	date	n	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
HET 54a	Xp	2011	3	0,667	1,279	0,147	0,552	0,107	0,024	0,105	–	0,067	0,013	0,043	0,006	0,038	0,006
	Ps	2011	5	0,791	1,602	0,183	0,695	0,136	0,039	0,138	–	0,095	0,019	0,057	0,007	0,049	0,008
	Ep	2011	4	0,370	0,690	0,076	0,293	0,057	0,018	0,060	–	0,041	0,008	0,024	0,003	0,021	0,003
	Hc	2011	2	0,418	0,791	0,089	0,339	0,068	0,034	0,069	–	0,050	0,009	0,029	0,004	0,027	0,004
SDV	Ps	2011	2	0,324	0,588	0,071	0,260	0,049	0,024	0,051	–	0,035	0,007	0,022	0,003	0,019	0,003
	Ep	2011	2	0,150	0,257	0,029	0,108	0,021	0,016	0,022	–	0,015	0,003	0,009	0,001	0,008	0,001
	Sp	2011	2	0,904	1,846	0,199	0,743	0,131	0,037	0,128	–	0,079	0,015	0,048	0,006	0,040	0,006
	Sp	1871	1	0,725	1,493	0,169	0,612	0,102	0,034	0,099	–	0,052	0,010	0,033	0,004	0,029	0,004
	Psc	2011	2	2,038	4,212	0,464	1,733	0,313	0,076	0,291	–	0,187	0,035	0,108	0,014	0,092	0,014
	Psc	1871	1	0,040	0,082	0,009	0,038	0,007	0,003	0,007	–	0,005	0,001	0,003	0,000	0,003	0,000
EPC 08	Xp	2011	1	1,107	1,988	0,207	0,779	0,153	0,038	0,163	–	0,110	0,021	0,070	0,010	0,065	0,009
	Ps	2011	2	0,518	0,843	0,090	0,344	0,066	0,019	0,069	–	0,050	0,009	0,030	0,004	0,027	0,004
	Ep	2011	2	0,364	0,588	0,061	0,237	0,047	0,014	0,045	–	0,032	0,006	0,018	0,002	0,016	0,003
	Hc	2011	2	0,927	1,640	0,189	0,695	0,137	0,070	0,139	–	0,089	0,016	0,053	0,007	0,051	0,007
LSP	Xp	2011	2	0,253	0,381	0,042	0,156	0,030	0,012	0,029	–	0,018	0,004	0,013	0,002	0,012	0,002
	Ps	2011	2	1,017	1,791	0,197	0,770	0,145	0,041	0,148	–	0,102	0,020	0,068	0,009	0,058	0,009
	Ep	2011	1	0,439	0,677	0,072	0,278	0,050	0,013	0,053	–	0,031	0,006	0,019	0,002	0,014	0,003
	Hc	2011	3	1,001	1,713	0,196	0,743	0,149	0,046	0,147	–	0,095	0,018	0,057	0,008	0,053	0,007
	Hc	1873	1	0,317	0,645	0,080	0,314	0,067	0,021	0,066	–	0,044	0,007	0,026	0,003	0,019	0,003
	PSC	Xp	2012	5	0,344	0,670	0,075	0,302	0,059	0,010	0,054	–	0,038	0,008	0,021	0,003	0,020
Xp		1916	1	0,804	1,514	0,172	0,717	0,133	0,023	0,125	–	0,089	0,017	0,049	0,007	0,043	0,008
Ps		2012	2	0,825	1,671	0,189	0,783	0,156	0,029	0,143	–	0,101	0,019	0,052	0,008	0,046	0,008
Ep		2012	1	0,240	0,476	0,052	0,209	0,041	0,009	0,044	–	0,030	0,006	0,015	0,003	0,015	0,003
PM 72	Hp	2012	4	0,260	0,477	0,054	0,219	0,044	0,008	0,040	–	0,027	0,006	0,015	0,002	0,013	0,002
BAH	Xp	2012	5	0,976	1,839	0,212	0,876	0,163	0,025	0,142	–	0,091	0,017	0,048	0,008	0,046	0,007
	Ps	2012	5	1,108	2,087	0,239	0,985	0,179	0,027	0,158	–	0,095	0,017	0,049	0,007	0,047	0,007
	Ep	2012	4	0,677	1,186	0,137	0,569	0,110	0,019	0,094	–	0,061	0,012	0,034	0,005	0,031	0,005
	Ep	1880	1	0,126	0,256	0,029	0,132	0,025	0,006	0,025	–	0,019	0,004	0,010	0,002	0,008	0,001
	Hc	2012	3	1,061	1,917	0,220	0,905	0,173	0,032	0,166	–	0,109	0,020	0,059	0,008	0,055	0,008
	Hc	1873	1	1,265	2,516	0,300	1,279	0,253	0,050	0,241	–	0,165	0,032	0,093	0,013	0,087	0,013
	Hp	2012	1	0,591	1,049	0,120	0,508	0,094	0,017	0,087	–	0,060	0,011	0,036	0,005	0,031	0,005
CHS 35	Ps	2012	5	0,255	0,478	0,057	0,230	0,047	0,011	0,042	–	0,029	0,006	0,016	0,002	0,014	0,003
QUI	Ps	2012	1	0,239	0,437	0,047	0,195	0,036	0,008	0,034	–	0,024	0,005	0,014	0,002	0,013	0,002
	Ud	2012	4	0,216	0,406	0,043	0,176	0,032	0,005	0,032	–	0,018	0,003	0,009	0,001	0,008	0,001
	Ud	1964	2	0,329	0,671	0,079	0,339	0,069	0,013	0,065	–	0,044	0,009	0,024	0,004	0,022	0,004
	Hp	2012	3	0,201	0,372	0,041	0,174	0,033	0,006	0,032	–	0,023	0,004	0,013	0,002	0,012	0,002
	Hp	1964	1	0,898	1,755	0,205	0,857	0,161	0,028	0,155	–	0,109	0,021	0,063	0,009	0,057	0,008
	PLM	Ps	2012	6	1,051	1,984	0,226	0,926	0,173	0,031	0,154	–	0,093	0,018	0,049	0,008	0,049
Ps		1964	2	1,461	2,998	0,349	1,461	0,276	0,049	0,236	–	0,142	0,026	0,077	0,011	0,072	0,012
Ep		2012	2	0,332	0,582	0,065	0,265	0,049	0,009	0,045	–	0,026	0,005	0,013	0,002	0,012	0,002
Ud		2012	3	0,528	0,851	0,091	0,372	0,075	0,013	0,065	–	0,043	0,009	0,022	0,004	0,020	0,004
Ud		1964	2	0,389	0,809	0,093	0,404	0,079	0,015	0,072	–	0,054	0,010	0,028	0,004	0,024	0,004

## Annexe 14. Données des éléments majeurs

Teneurs moyennes en éléments majeurs pour chaque espèce en considérant les herbiers : E. prunastri (Ep), H. cupressiforme (Hc), H. physodes (Hp), P. furfuracea (Pf), P. sulcata (Ps), P. schreberi (Psc), S. purum (Sp), U. dasypoga (Ud), X. parietina (Xp)

station	espèces	date	n	Ca		K		Mg		Na		P	
				μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
TOU	Xp	2010	8	2 159,30	480,04	6 669,00	667,75	2 324,40	255,97	464,64	281,29	1 597,00	326,32
ALB	Xp	2010	6	1 946,73	635,51	5 530,00	778,51	1 658,27	154,01	263,15	154,20	1 587,93	389,39
	Xp	1900	1	1 522,40	–	3 926,40	–	1 358,40	–	332,04	–	959,20	–
SEQ	Xp	2010	5	1 542,38	267,59	5 396,64	487,04	1 572,69	110,59	204,76	32,30	1 412,50	244,89
	Xp	1900	1	4 008,00	–	4 452,00	–	1 923,60	–	482,40	–	1 302,40	–
CDL	Xp	2010	5	1 568,20	151,41	5 128,97	660,82	1 320,82	57,15	134,19	41,31	1 504,71	332,66
	Xp	1900	1	3 976,74	–	2 902,57	–	1 047,35	–	227,71	–	868,72	–
HAU	Xp	2010	4	1 892,00	393,93	5 639,00	895,04	1 614,00	198,86	185,88	18,93	1 545,50	155,30
	Xp	1909	1	2 231,60	–	4 352,00	–	2 598,40	–	1 971,20	–	1 093,60	–
	Ps	2010	4	10 915,00	5 148,07	3 708,10	967,60	1 533,80	515,92	207,12	83,82	1 138,50	647,32
	Ps	1909	2	4 365,80	1 473,89	11 006,00	308,30	2 889,40	1 175,78	3 759,60	385,23	750,80	209,30
LAC	Xp	2010	1	2 387,60	–	4 036,00	–	2 146,80	–	390,32	–	692,80	–
	Ps	2010	4	10 425,00	2 303,95	2 929,90	400,43	2 000,40	338,69	263,70	69,66	509,70	64,45
	Ps	1904	1	2 283,20	–	2 708,40	–	1 243,20	–	369,60	–	793,20	–
SP 11	Xp	2010	5	4 950,49	4 037,67	4 407,14	506,51	1 723,19	364,41	243,02	83,29	1 381,77	130,00
EPC 63	Xp	2011	3	1 099,20	332,29	3 941,56	528,12	1 396,29	245,11	254,07	58,39	1 160,66	66,97
	Ps	2011	5	7 505,32	1 612,69	3 655,78	367,22	1 261,20	470,34	237,05	47,82	1 064,54	215,70
MTD	Ps	2011	5	4 233,58	807,91	4 597,60	371,79	1 058,14	141,68	420,36	271,22	1 620,07	220,25
	Pf	2011	5	7 696,52	3 484,71	3 752,28	1 033,45	763,32	176,95	246,25	113,34	1 108,85	935,70
	Pf	1901	1	5 197,94	–	2 364,64	–	830,18	–	490,73	–	697,29	–
	Ud	2011	4	5 668,24	1 178,29	3 556,77	282,77	1 073,95	103,70	197,01	35,46	926,64	123,79
	Ud	1901	1	3 423,08	–	2 965,14	–	868,15	–	711,06	–	803,73	–

## Teneurs moyennes en éléments majeurs (suite)

station	espèces	date	n	Ca		K		Mg		Na		P	
				$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
SGP	Xp	2011	5	2 037,17	321,01	4 935,75	817,19	1 429,39	197,87	276,64	60,10	1 477,76	356,86
	Xp	1998	1	2 088,79	–	6 313,26	–	1 111,61	–	168,35	–	1 583,73	–
EPC 74	Xp	2011	1	1 030,47	–	3 382,84	–	605,81	–	268,51	–	727,85	–
	Ps	2011	5	6 932,60	1 639,72	3 699,73	756,90	943,28	310,05	157,54	45,89	1 186,91	414,83
	Ep	2011	4	9 910,97	8 978,86	2 621,30	795,46	851,00	433,84	114,30	18,97	797,22	441,17
	Pf	2011	4	11 070,16	7 031,87	2 639,80	343,53	526,60	44,40	106,76	20,97	522,08	67,39
	Xp	2011	2	1 855,71	96,55	4 592,11	480,12	1 215,93	128,06	231,14	110,98	1 124,29	87,94
BEX	Ps	2011	5	6 068,66	1 638,11	4 294,02	972,53	1 235,81	246,20	201,41	27,23	1 419,70	507,29
	Ep	2011	5	8 796,45	1 531,56	2 734,61	333,29	1 163,08	165,61	124,72	28,43	652,07	137,51
	Ep	1870	1	2 355,97	–	2 585,62	–	385,17	–	208,23	–	984,15	–
	Pf	2011	2	6 992,21	1 872,21	3 709,19	963,65	687,58	157,80	171,76	19,76	782,43	129,26
	Pf	1870	1	7 705,06	–	2 097,72	–	2 152,21	–	16 677,52	–	446,43	–
	Ud	2011	1	8 163,78	–	3 307,09	–	995,20	–	179,29	–	696,50	–
	Xp	2011	5	2 562,54	485,10	6 851,20	729,04	1 944,77	241,88	673,11	176,30	1 633,35	407,71
MAR	Xp	1870	1	2 590,72	–	3 209,72	–	1 424,42	–	438,80	–	786,18	–
	Ps	2011	2	13 871,30	4 844,49	3 964,63	37,66	603,50	58,14	89,74	1,11	940,51	41,27
SDV	Ep	2011	2	10 610,74	3 052,32	2 678,69	18,54	776,87	124,87	73,02	5,15	506,77	32,15
	Sp	2011	2	5 096,17	233,78	10 803,10	50,03	1 797,42	55,99	215,81	4,35	2 136,55	14,20
	Sp	1871	1	3 935,85	–	10 660,81	–	1 722,23	–	739,98	–	651,67	–
	Psc	2011	2	5 390,67	554,23	11 530,64	1 650,92	1 923,30	36,49	402,53	117,49	2 524,47	334,67
	Psc	1871	1	3 074,92	–	6 176,65	–	1 568,53	–	626,19	–	1 056,85	–
	Xp	2011	3	1 829,38	1 053,33	5 305,33	1 041,22	1 076,18	232,71	137,61	36,47	1 471,83	590,86
HET 54a	Ps	2011	5	7 112,07	3 838,10	4 592,77	1 392,40	1 162,15	236,98	168,34	86,96	1 012,38	453,11
	Ep	2011	4	13 426,81	8 874,94	2 699,42	335,42	789,21	178,44	133,48	42,58	568,81	173,64
	Hc	2011	2	7 990,29	390,09	4 905,38	25,11	950,46	125,93	113,63	19,82	1 090,48	42,49
	Xp	2011	2	948,66	95,58	5 517,06	63,30	1 589,28	281,19	72,33	6,38	1 545,16	219,13
LSP	Ps	2011	2	17 434,28	18 693,94	4 688,70	912,41	744,87	204,79	222,78	17,04	1 718,39	531,30
	Ep	2011	1	4 807,23	–	2 551,73	–	906,05	–	248,07	–	548,16	–
	Hc	2011	3	5 713,69	1 275,10	5 003,04	679,34	1 176,84	105,48	137,12	27,91	1 805,85	811,19
	Hc	1873	1	5 099,53	–	3 791,59	–	1 079,99	–	188,43	–	1 619,83	–
EPC 08	Xp	2011	1	2 950,45	–	7 343,32	–	1 609,10	–	181,65	–	1 681,29	–
	Ps	2011	2	4 274,01	400,76	3 786,35	32,56	844,87	24,37	138,58	4,84	1 082,70	72,22
	Ep	2011	2	7 602,21	167,67	4 075,28	107,60	1 001,02	22,12	226,76	21,36	1 476,86	116,81
	Hc	2011	2	8 978,77	155,54	2 983,14	28,49	853,22	2,11	231,77	9,39	752,10	1,13

## Teneurs moyennes en éléments majeurs (suite)

station	espèces	date	n	Ca		K		Mg		Na		P	
				$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
PSC	Xp	2012	5	1 638,11	345,78	3 798,55	506,58	1 222,28	130,26	144,43	31,80	1 353,70	243,61
	Xp	1916	1	1 786,22	–	5 379,48	–	1 484,84	–	473,26	–	2 270,14	–
	Ps	2012	2	14 073,48	12 986,02	2 365,15	458,86	1 005,51	267,62	180,95	52,00	1 203,48	253,94
	Ep	2012	1	3 727,24	–	1 696,89	–	733,03	–	282,38	–	759,05	–
PM 72	Hp	2012	4	1 002,29	422,87	2 042,74	447,22	594,06	71,65	193,37	24,29	597,70	215,12
BAH	Xp	2012	5	1 493,70	1 012,80	4 036,84	1 180,79	1 006,39	247,12	237,39	62,08	1 318,37	381,41
	Ps	2012	5	16 803,37	21 116,98	3 204,97	927,25	1 048,62	337,53	410,33	160,24	1 126,17	347,33
	Hp	2012	1	14 685,19	–	2 644,94	–	1 342,02	–	568,55	–	503,00	–
	Ep	2012	4	6 411,84	9 505,09	1 647,96	629,30	799,45	452,31	459,01	311,47	512,66	39,10
	Ep	1880	1	1 238,26	–	1 345,52	–	847,00	–	828,52	–	351,10	–
	Hc	2012	3	5 001,16	845,72	5 798,07	1 724,65	2 026,66	444,29	728,04	329,09	1 600,79	406,35
	Hc	1873	1	6 100,74	–	5 119,74	–	2 177,81	–	1 268,37	–	914,07	–
CHS 35	Ps	2012	6	9 470,70	8 594,98	3 295,72	532,37	1 062,57	244,57	303,55	61,95	803,87	188,81
QUI	Ps	2012	1	2 273,46	–	3 704,89	–	1 020,17	–	482,96	–	1 583,00	–
	Hp	2012	3	9 196,80	14 061,23	2 129,09	219,79	982,19	227,78	549,42	69,93	555,29	75,93
	Hp	1964	1	14 415,15	–	3 589,13	–	917,19	–	498,54	–	1 563,68	–
	Ud	2012	4	2 691,86	404,04	1 872,62	281,58	1 924,54	493,14	1 247,70	326,04	418,81	73,20
	Ud	1964	2	1 599,25	407,05	2 488,81	823,53	920,09	263,12	567,26	122,90	758,30	367,89
PLM	Ps	2012	5	1 763,77	476,25	2 644,86	418,95	1 280,93	339,01	571,18	135,72	957,37	242,59
	Ps	1964	2	491,97	133,40	1 979,98	216,59	440,73	3,39	323,47	7,34	611,22	152,69
	Ep	2012	2	1 893,27	397,27	1 832,47	367,79	1 526,22	276,34	723,99	211,96	616,18	179,35
	Ud	2012	3	2 213,07	643,26	2 026,05	229,21	1 802,43	643,18	1 186,45	430,33	590,64	204,49
	Ud	1964	2	1 376,91	685,19	3 683,92	776,54	837,23	11,14	457,24	67,01	1 717,46	1 257,30

## Annexe 15. Données de carbone et d'azote

Teneurs en C et en N, C/N et rapports isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  de cinq espèces de lichens *E. prunastri* (*Ep*), *H. physodes* (*Hp*), *P. furfuracea* (*Pf*), *P. sucata* (*Ps*) et *X. parietina* (*Xp*) de régions françaises et limitrophes

station	espèces	date	n	C (%)		N (%)		C/N		$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^{15}\text{N}$	
				$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
EPC 63	Xp/Ps	2011	6	41,82	1,26	1,43	0,20	29,65	3,92	-23,94	0,59	-6,11	0,64
EPC 08	Xp/Ps	2011	6	41,77	1,13	1,92	0,56	23,22	6,14	-24,71	0,60	-9,82	2,05
EPC 74	Ps	2011	5	41,74	0,94	1,45	0,09	28,86	2,22	-24,55	0,48	-6,62	1,02
SP 11	Xp/Ps	2010	5	40,41	1,30	1,71	0,46	24,54	4,60	-23,20	0,63	-7,19	1,22
CHS 35	Ps	2012	5	44,87	0,36	1,95	0,17	23,20	2,05	-26,82	0,36	-16,95	2,57
PM 72	Hp	2012	4	46,07	0,50	1,90	0,39	24,92	4,46	-27,58	0,34	-16,09	1,46
HET 54a	Xp/Ps	2011	6	42,47	0,94	1,76	0,53	26,23	8,50	-24,39	1,00	-10,01	0,83
SEQ	Xp	2010	2	40,18	0,16	1,93	0,35	21,22	3,90	-23,03	0,08	-12,81	2,37
	Xp	1900	2	38,14	0,02	1,87	0,06	20,40	0,61	-19,40	0,19	-10,01	0,67
PLA	Xp	2010	2	40,52	0,20	1,39	0,19	29,53	3,93	-25,24	0,43	-14,64	3,21
	Xp	1900	2	38,67	0,10	1,44	0,13	27,07	2,60	-19,17	0,11	-10,75	3,88
CAS	Xp	2010	2	39,72	0,59	2,08	0,33	19,37	2,82	-22,09	0,26	-9,65	3,27
	Xp	1909	2	38,91	0,01	1,46	0,06	26,77	1,16	-20,49	0,20	-9,94	2,24
HAU	Xp	2010	2	39,90	0,16	1,38	0,04	29,03	0,86	-23,24	1,51	-11,02	2,38
	Xp	1900	2	36,38	0,12	3,61	0,07	10,08	0,16	-19,64	0,08	-7,23	0,07
	Ps	2010	2	40,59	2,26	1,30	0,73	37,82	23,02	-23,73	1,24	-16,00	6,49
	Ps	1900	2	41,55	1,70	0,72	0,04	58,12	0,50	-20,96	0,01	-7,57	3,83
MTD	Pf	2011	2	40,37	1,83	1,03	0,26	40,47	8,54	-25,59	0,20	-19,37	0,67
	Pf	1901	2	42,49	0,11	1,04	0,08	40,99	3,24	-21,74	0,10	-18,49	2,71
BEX	Ep	2011	2	41,68	0,17	1,18	0,04	35,49	0,92	-23,94	0,39	-17,01	0,49
	Ep	1870	2	42,44	0,07	1,03	0,01	41,41	0,35	-20,76	0,07	-13,78	4,22
	Pf	2011	2	44,57	1,01	1,64	0,11	27,29	1,15	-24,19	0,35	-14,62	2,06
	Pf	1870	2	40,33	0,33	0,72	0,17	57,55	13,10	-21,57	0,09	-19,42	1,90
MAR	Xp	2011	2	39,17	1,17	2,80	0,21	14,01	0,64	-24,66	0,36	-8,76	0,11
	Xp	1870	2	40,24	0,15	1,18	0,04	34,26	0,90	-19,08	0,19	-13,06	0,39
PSC	Xp	2012	2	41,98	0,15	1,28	0,01	32,92	0,07	-23,71	0,89	-17,29	1,84
	Xp	1916	2	38,50	3,66	2,08	0,11	18,53	0,82	-21,80	0,26	-11,83	0,17

## Annexe 16. Diversité lichénique par phorophyte

Diversités lichéniques moyennes, écarts types et nombres d'arbres échantillonnés selon l'espèce du phorophyte pour chaque station étudiée

phorophyte	SP 11	EPC 63	EPC 74	BEX	HET 54a	EPC 08	PM 72	CHS 35
<i>Fagus</i>	10,5 ±2,4 n = 4		6 n = 1	11 n = 1	6,3 ±2,2 n = 4	3 n = 1		4,0 ±1,0 n = 3
<i>Fraxinus</i>	11,0 ±1,4 n = 2	10,7 ±3,2 n = 3		9,4 ±2,4 n = 5	9,3 ±1,7 n = 4			
<i>Quercus</i>					9,3 ±0,5 n = 4	3,5 ±0,7 n = 2	8,0 ±2,6 n = 3	5,8 ±2,5 n = 5
<i>Pinus</i>		4,7 ±1,5 n = 3					5,0 ±0,9 n = 6	1,3 ±0,5 n = 4
<i>Picea</i>		5,0 ±1,0 n = 3	5,0 ±2,0 n = 5			1,5 ±0,7 n = 2		
<i>Abies</i>	10,0 ±3,4 n = 4		4 n = 1					
<i>Acer</i>			11 n = 1	6,8 ±1,0 n = 4				
<i>Salix</i>			12,0 ±2,8 n = 2	5 n = 1		7,5 ±2,1 n = 2		
<i>Castanea</i>							5,0 ±1,0 n = 3	
<i>Crataegus</i>		10,3 ±1,5 n = 3						
<i>Prunus</i>	9 n = 1		11 n = 1			4 n = 1		
<i>Betula</i>				3 n = 1		4 n = 1		
<i>Corylus</i>	3 n = 1					2 n = 1		
<i>Rhus</i>						9 n = 1		
<i>Sorbus</i>			13 n = 1					
<i>Syringa</i>						7 n = 1		



## Annexe 17. Inventaire lichénique

Fréquences d'apparition de chaque espèce lichénique des huit relevés à partir des 240 mailles (12 arbres, 4 grilles, 5 mailles)

espèce	code	SP 11	EPC 63	EPC 74	BEX	HET 54a	EPC 08	PM 72	CHS 35	μ
<b><i>Acrocordia gemmata</i></b> (Ach.) A. Massal.	Age			0,092		0,071		0,067	0,021	<b>0,031</b>
<b><i>Alyxoria varia</i></b> (Pers.) Ertz et Tehler	Ava								0,025	<b>0,003</b>
<b><i>Amandinea punctata</i></b> (Hoffm.) Coppins et Scheid.	Apu	0,200	0,008	0,242		0,058		0,021		<b>0,066</b>
<b><i>Anisomeridium bifforme</i></b> (Borrer) R. C. Harris	Abi						0,054			<b>0,007</b>
<b><i>Arthonia atra</i></b> (Pers.) A. Schneid.	Aat								0,063	<b>0,008</b>
<b><i>Arthonia radiata</i></b> (Pers.) Ach.	Ara	0,171		0,021		0,054			0,021	<b>0,033</b>
<b><i>Aspicilia coronata</i></b> (A. Massal.) Anzi	Aco		0,013							<b>0,002</b>
<b><i>Buellia disciformis</i></b> (Fr.) Mudd	Bdi	0,104		0,046						<b>0,019</b>
<b><i>Calicium salicinum</i></b> Pers.	Csa		0,029						0,046	<b>0,009</b>
<b><i>Caloplaca cerina</i></b> (Ehrh. ex Hedw.) Th. Fr.	Cce				0,004					<b>0,001</b>
<b><i>Caloplaca ferruginea</i></b> (Hudson) Th. Fr.	Cfe	0,008			0,029					<b>0,005</b>
<b><i>Candelaria concolor</i></b> (Dicks.) Stein	Cco			0,154						<b>0,019</b>
<b><i>Candelariella reflexa</i></b> (Nyl.) Lettau	Cre							0,025		<b>0,003</b>
<b><i>Candelariella vitellina</i></b> (Hoffm.) Müll. Arg.	Cvi	0,046								<b>0,006</b>
<b><i>Chaenotheca ferruginea</i></b> (Turner ex Sm.) Mig.	Chf							0,075		<b>0,009</b>
<b><i>Chrysothrix candelaris</i></b> (L.) J. R. Laundon	Cca	0,117	0,242	0,042	0,133	0,029	0,063	0,067		<b>0,086</b>
<b><i>Cladonia fimbriata</i></b> (L.) Fr.	Cfi					0,050	0,317	0,171	0,046	<b>0,073</b>
<b><i>Dendrographa decolorans</i></b> (Turner et Borrer ex Sm.) Ertz et Tehler	Dde	0,117				0,025			0,046	<b>0,023</b>
<b><i>Enterographa crassa</i></b> (DC.) Fée	Ecr								0,196	<b>0,024</b>
<b><i>Evernia prunastri</i></b> (L.) Ach.	Epr	0,025	0,238	0,104	0,108	0,058	0,042			<b>0,072</b>
<b><i>Fuscidea cyathoides subsp. corticola</i></b> (Fr.) Cl. Roux comb. nov.	Fcy		0,033							<b>0,004</b>
<b><i>Graphis elegans</i></b> (Borrer ex Sm.) Ach.	Gel								0,175	<b>0,022</b>
<b><i>Graphis scripta</i></b> (L.) Ach.	Gsc	0,042				0,242			0,042	<b>0,041</b>
<b><i>Haematomma ochroleucum</i></b> (Neck.) J. R. Laundon	Hoc								0,042	<b>0,005</b>
<b><i>Hypocenomyce scalaris</i></b> (Ach.) M. Choisy	Hsc							0,013		<b>0,002</b>

## Fréquences des espèces lichéniques (suite)

espèce	code	SP 11	EPC 63	EPC 74	BEX	HET 54a	EPC 08	PM 72	CHS 35	μ
<i>Hypogymnia physodes</i> (L.) Nyl.	Hph	0,067	0,358	0,313			0,017	0,075		0,104
<i>Hypotrachyna laevigata</i> (Sm.) Hale	Hla							0,008		0,001
<i>Lecanactis subabietina</i> Coppins et P. James	Lsu	0,008						0,038	0,050	0,012
<i>Lecanora albella</i> (Pers.) Ach.	Lab					0,067				0,008
<i>Lecanora allophana</i> Nyl.	Lal	0,054						0,033		0,011
<i>Lecanora argentata</i> (Ach.) Malme	Lar	0,113		0,254		0,017		0,033		0,052
<i>Lecanora barkmaniana</i> Aptroot et Herk	Lba			0,063		0,038				0,013
<i>Lecanora carpineae</i> (L.) Vain.	Lca	0,088	0,004		0,008					0,013
<i>Lecanora chlarotera</i> Nyl.	Lch	0,150	0,008	0,246	0,788	0,054	0,071	0,004		0,165
<i>Lecanora compallens</i> van Herk et Aptroot	Lcm					0,133				0,017
<i>Lecanora conizaeoides</i> Nyl. ex Cromb.	Lcn	0,025	0,004		0,021					0,006
<i>Lecanora dispersa</i> (Pers.) Sommerf.	Ldi			0,025						0,003
<i>Lecanora expallens</i> Ach.	Lex	0,008		0,033						0,005
<i>Lecanora hagenii</i> (Ach.) Ach.	Lha			0,042						0,005
<i>Lecanora horiza</i> (Ach.) Linds.	Lho			0,021						0,003
<i>Lecanora intumescens</i> (Rebent.) Rabenh.	Lit	0,075								0,009
<i>Lecanora leptyroides</i> (Nyl.) Degel.	Lle				0,008					0,001
<i>Lecanora subcarpineae</i> Szatala	Lsc		0,025							0,003
<i>Lecanora subrugosa</i> Nyl.	Lsr		0,025							0,003
<i>Lecidea</i> sp.	Lec				0,021					0,003
<i>Lecidella elaeochroma</i> (Ach.) M. Choisy	Lel	0,013			0,692	0,038	0,113			0,107
<i>Lepraria incana</i> (L.) Ach.	Lic	0,450	0,238	0,483	0,142	0,679	0,458	0,625	0,671	0,468
<i>Leptogium teretiusculum</i> (Wallr.) Arnold	Lte	0,163								0,020
<i>Melanelixia glabratula</i> (Lamy) Sandler et Arup	Mgl	0,121	0,179	0,042	0,442	0,121	0,142			0,174
<i>Melanohalea exasperata</i> (DeNot.) O. Blanco, A. Crespo, Divakar, Essl., D. Hawksw. et Lumbsch	Mea				0,008					0,001
<i>Melanohalea exasperatula</i> (Nyl.) O. Blanco, A. Crespo, Divakar, Essl., D. Hawksw. et Lumbsch	Meu					0,138		0,008		0,018
<i>Melanohalea laciniatula</i> (Flagey ex H. Olivier) O. Blanco, A. Crespo, Divakar, Essl., D. Hawksw. et Lumbsch	Mla			0,004						0,001
<i>Micarea prasina</i> Fr.	Mpr					0,021				0,003

## Fréquences des espèces lichéniques (suite)

espèce	code	SP 11	EPC 63	EPC 74	BEX	HET 54a	EPC 08	PM 72	CHS 35	μ
<i>Naetrocymbe punctiformis</i> (Pers.) R. C. Harris	Npu							0,013		0,013
<i>Ochrolechia androgyna</i> (Hoffm.) Arnold	Oan	0,013				0,021				0,004
<i>Ochrolechia pallescens</i> (L.) A. Massal.	Opa	0,025								0,003
<i>Ochrolechia pallescens</i> subsp. <i>parella</i> (L.)	Opp	0,004				0,029				0,004
<i>Ochrolechia turneri</i> (Sm.) Hasselr.	Och				0,033	0,029				0,008
<i>Ochrolechia</i> sp.	Otu								0,029	0,004
<i>Opegrapha rufescens</i> Pers.	Oru					0,038				0,005
<i>Parmelia sulcata</i> Taylor	Psl	0,075	0,442	0,213	0,579	0,488	0,454	0,050	0,008	0,289
<i>Parmelina carporrhizans</i> (Taylor) Poelt et Vězda	Pca				0,096			0,113		0,026
<i>Parmeliopsis ambigua</i> (Wulfen) Nyl.	Pab	0,004								0,001
<i>Pertusaria albescens</i> (Huds.) M. Choisy et Werner	Pal	0,033				0,175		0,021	0,083	0,039
<i>Pertusaria amara</i> (Ach.) Nyl.	Paa	0,125				0,046		0,058		0,029
<i>Pertusaria coccodes</i> (Ach.) Nyl.	Pco	0,008	0,488					0,071		0,071
<i>Pertusaria flavida</i> (DC.) J. R. Laundon	Pfl								0,013	0,002
<i>Pertusaria hemisphaerica</i> (Flörke) Erichsen	Phe							0,013		0,002
<i>Pertusaria leioplaca</i> DC.	Pli	0,013							0,025	0,005
<i>Pertusaria pertusa</i> (Weigel) Tuck.	Ppe					0,088				0,011
<i>Phaeographis smithii</i> (Leight.) B. de Lesd.	Psm					0,154				0,019
<i>Phlyctis argena</i> (Spreng.) Flot.	Par	0,004		0,117		0,221		0,046		0,048
<i>Physcia adscendens</i> (Fr.) H. Olivier	Pad	0,025	0,417	0,192		0,154				0,098
<i>Physcia clementei</i> (Turner) Lyngé	Pcl							0,267		0,033
<i>Physcia leptalea</i> (Ach.) DC.	Plp		0,004							0,001
<i>Physcia tenella</i> (Scop.) DC.	Pte		0,013				0,229			0,030
<i>Physconia distorta</i> (With.) J. R. Laundon	Phy		0,025		0,008					0,004
<i>Physconia enteroxantha</i> (Nyl.) Poelt	Pdi			0,042						0,005
<i>Physconia</i> sp.	Pen			0,013						0,002
<i>Pleurosticta acetabulum</i> (Neck.) Elix et Lumbsch	Pac		0,025	0,196						0,028
<i>Pseudevernia furfuracea</i> (L.) Zopf	Pfu		0,063	0,304						0,046
<i>Punctelia subrudecta</i> (Nyl.) Krog	Psb					0,021				0,003

## Fréquences des espèces lichéniques (suite)

espèce	code	SP 11	EPC 63	EPC 74	BEX	HET 54a	EPC 08	PM 72	CHS 35	μ
<i>Pyrenula laevigata</i> (Pers.) Arnold	Pla								0,083	<b>0,010</b>
<i>Ramalina farinacea</i> (L.) Ach.	Rfr	0,175	0,329		0,017	0,033				<b>0,069</b>
<i>Ramalina fastigiata</i> (Pers.) Ach.	Rfs			0,004						<b>0,001</b>
<i>Schismatomma cretaceum</i> (Hue) J. R. Laundon	Scr			0,117					0,075	<b>0,024</b>
<i>Tephromela atra</i> (Huds.) Hafellner	Tcr							0,046		<b>0,006</b>
<i>Thelotrema lepadinum</i> (Ach.) Ach.	Tat								0,021	<b>0,003</b>
<i>Usnea</i> sp.	Usn			0,004	0,046					<b>0,006</b>
<i>Xanthoria parietina</i> (L.) Th. Fr.	Xpa		0,013	0,025	0,017	0,075	0,025			<b>0,019</b>
<i>Zwackhia viridis</i> (Pers. ex Ach.) Poetsch et Schied.	Zvi								0,071	<b>0,009</b>
<i>Pleurococcus viridis</i> Ag.	Pvi	0,188	0,092	0,146		0,304	0,188	0,063	0,017	<b>0,124</b>
<b>total</b>		<b>2,854</b>	<b>3,313</b>	<b>3,596</b>	<b>3,200</b>	<b>3,767</b>	<b>2,171</b>	<b>2,067</b>	<b>1,867</b>	

## Annexe 18. Calculs des indices lichéniques : exemple de SP 11

### Calcul de l'IPA

Après avoir déterminé les indices Q pour chaque espèce (somme du nombre d'espèces accompagnantes présentes sur tous les sites étudiés divisée par le nombre total de sites) et les fréquences  $f$  de chaque espèce de lichen, l'IPA se détermine par la somme des produits  $Q \times f$  multiplié par  $1/10$ , soit 160 pour SP 11.

espèce	Q	f	espèce	Q	f
<i>Amandinea punctata</i>	4	15,2	<i>Lecidella elaeochroma</i>	1	14,0
<i>Arthonia radiata</i>	4	17,5	<i>Lepraria incana</i>	4	11,4
<i>Buellia disciformis</i>	3	24,5	<i>Leptogium teretiusculum</i>	4	34,0
<i>Caloplaca ferruginea</i>	1	21,5	<i>Melanelixia glabratula</i>	3	12,7
<i>Candelariella vitellina</i>	2	34,0	<i>Ochrolechia androgyna</i>	1	23,5
<i>Chrysothrix candelaris</i>	3	11,6	<i>Ochrolechia pallescens</i>	2	34,0
<i>Dendrographa decolorans</i>	3	19,7	<i>Ochrolechia pallescens</i> subsp. <i>parella</i>	1	23,5
<i>Evernia prunastri</i>	2	12,2	<i>Parmelia sulcata</i>	3	11,4
<i>Graphis scripta</i>	2	19,7	<i>Parmeliopsis ambigua</i>	1	34,0
<i>Hypogymnia physodes</i>	3	13,8	<i>Pertusaria albescens</i>	2	17,0
<i>Lecanactis subabietina</i>	1	19,3	<i>Pertusaria amara</i>	3	18,7
<i>Lecanora allophana</i>	3	23,0	<i>Pertusaria coccodes</i>	1	19,0
<i>Lecanora argentata</i>	3	17,0	<i>Pertusaria leioplaca</i>	1	24,0
<i>Lecanora carpinea</i>	3	17,3	<i>Phlyctis argena</i>	1	17,0
<i>Lecanora chlarotera</i>	4	11,6	<i>Physcia adscendens</i>	2	16,8
<i>Lecanora conizaoides</i>	2	17,3	<i>Ramalina farinacea</i>	4	15,8
<i>Lecanora expallens</i>	1	24,5	<i>Pleurococcus</i>	4	12,4
<i>Lecanora intumescens</i>	3	34,0			

### Calcul de la LDV

Sur chaque arbre A, le nombre de mailles dans lesquelles est présente une espèce de lichen est déterminé (sur un total de 20 mailles) et la somme de ces fréquences pour toutes les espèces de lichens est réalisée par arbre (e. g. 76 pour l'arbre 1 (A1), 21 pour l'arbre 2 (A2), 56 pour l'arbre 3 (A3)...). La LDV correspond à la moyenne des 12 arbres, soit :

$$\frac{76 + 21 + 56 + 69 + 25 + 91 + 46 + 63 + 61 + 60 + 76 + 41}{12} = 57$$

espèce	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
<i>Amandinea punctata</i>				5	7	14		1	16		5	
<i>Arthonia radiata</i>		15	14				7				1	4
<i>Buellia disciformis</i>										8	10	7
<i>Caloplaca ferruginea</i>						1			1			
<i>Candelariella vitellina</i>								11				
<i>Chrysothrix candelaris</i>	7		5	10	3			1		2		
<i>Dendrographa decolorans</i>							15	13				
<i>Evernia prunastri</i>	1		2	1		2						
<i>Graphis scripta</i>							1	9				
<i>Hypogymnia physodes</i>			15			1						
<i>Lecanactis subabietina</i>									2			
<i>Lecanora allophana</i>							2				10	1
<i>Lecanora argentata</i>										17	7	3
<i>Lecanora carpinea</i>			5	2		10		4				

espèce (suite)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
<i>Lecanora chlarotera</i>	3		1			15		5	9		3	
<i>Lecanora conizaeoides</i>						1		1	3		1	
<i>Lecanora expallens</i>			1					1				
<i>Lecanora intumescens</i>											18	
<i>Lecidella elaeochroma</i>										3		
<i>Lepraria incana</i>	18	5	5	17	7	8	13	5	3	10	7	10
<i>Leptogium teretiusculum</i>	19			20								
<i>Melanelixia glabratula</i>	3	1		2	2	9	1				4	7
<i>Ochrolechia androgyna</i>								2	1			
<i>Ochrolechia pallescens</i>										6		
<i>Ochrolechia pallescens</i> <i>subsp. parella</i>								1				
<i>Parmelia sulcata</i>						12			1	3	1	1
<i>Parmeliopsis ambigua</i>	1											
<i>Pertusaria albescens</i>			3	1	1	3						
<i>Pertusaria amara</i>							2		10	9	4	5
<i>Pertusaria coccodes</i>												2
<i>Pertusaria leioplaca</i>							3					
<i>Phlyctis argena</i>											1	
<i>Physcia adscendens</i>	5			1								
<i>Ramalina farinacea</i>						15		5	15	2	4	1
<i>Pleurococcus</i>	19		5	10	5		2	4				
<b>somme</b>	<b>76</b>	<b>21</b>	<b>56</b>	<b>69</b>	<b>25</b>	<b>91</b>	<b>46</b>	<b>63</b>	<b>61</b>	<b>60</b>	<b>76</b>	<b>41</b>

### Calcul de l'indice soufré

Onze des espèces de lichens présentes à SP 11 sont répertoriées dans le tableau de l'indice soufré (en gras). La zone correspondante est F, représentée par *Parmelia glabratula* (nouvellement appelée *Melanelixia glabratula*), *Pertusaria amara*, *Phlyctis argena* et *Ramalina farinacea*. Le niveau de pollution soufrée est donc faible.

zone	niveau de pollution	cortège lichénique
<b>A</b>	pollution extrêmement forte	<b><i>Pleurococcus viridis</i></b>
<b>B</b>	pollution très forte	<i>Buellia punctata</i> , <b><i>Lecanora conizaeoides</i></b>
<b>C</b>	pollution forte	<b><i>Lecanora expallens</i>, <i>Lepraria incana</i></b>
<b>D</b>	pollution assez forte	<i>Diploicia canescens</i> , <b><i>Lecidella elaeochroma</i></b> , <i>Phaeophyscia orbicularis</i> , <i>Physcia tenella</i> , <i>Xanthoria polycarpa</i>
<b>E</b>	pollution moyenne	<i>Candelariella xanthostigma</i> , <i>Evernia prunastri</i> , <i>Hypogymnia physodes</i> , <b><i>Parmelia sulcata</i>, <i>Physcia adscendens</i></b> , <i>Physconia grisea</i> , <i>Pseudevernia furfuracea</i> , <i>Xanthoria parietina</i>
<b>F</b>	pollution faible	<i>Parmelia acetabulum</i> , <i>P. caperata</i> , <b><i>P. glabratula</i></b> , <i>P. pastillifera</i> , <i>P. soledians</i> , <i>P. subaurifera</i> , <i>P. subrudecta</i> , <i>P. tiliacea</i> , <b><i>Pertusaria amara</i>, <i>P. pertusa</i>, <i>Phlyctis argena</i>, <i>Ramalina farinacea</i></b> , <i>R. fastigiata</i> , <i>Xanthoria candelaria</i>
<b>G</b>	pollution très faible	<i>Anaptychia ciliaris</i> , <i>Parmelia perlata</i> , <i>P. reticulata</i> , <i>P. revoluta</i> , <i>Physcia aipolia</i> , <i>Physconia distorta</i> , <i>Ramalina fraxinea</i>

## Calcul de l'indice azoté

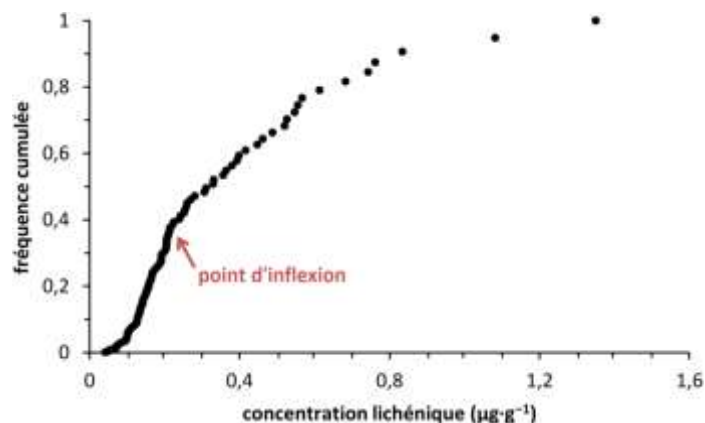
Sept des espèces de lichens présentes à SP 11 sont répertoriées dans le tableau de l'indice azoté (en gras). La zone correspondante est la 5, représentée par *Parmelia glabratula* (nouvellement appelée *Melanelixia glabratula*). Le niveau de pollution azotée est donc très faible.

zone 1	zone 2	zone 3	zone 4	zone 5
<i>Diploicia canascens</i>	<i>Diploicia canascens</i>	<i>Diploicia canascens</i>	<i>Diploicia canascens</i>	–
<i>Xanthoria parietina</i>	<i>Xanthoria parietina</i>	<i>Xanthoria parietina</i>	<i>Xanthoria parietina</i>	–
<i>Lecanora conizaeoides</i>	<i>Lecanora conizaeoides</i>	<i>Lecanora conizaeoides</i>	<i>Lecanora conizaeoides</i>	<b><i>Lecanora conizaeoides</i></b>
<i>Lecanora expallens</i>	<i>Lecanora expallens</i>	<i>Lecanora expallens</i>	<i>Lecanora expallens</i>	<b><i>Lecanora expallens</i></b>
<i>Lepraria incana</i>	<i>Lepraria incana</i>	<i>Lepraria incana</i>	<i>Lepraria incana</i>	<b><i>Lepraria incana</i></b>
–	<i>Evernia prunastri</i>	<i>Evernia prunastri</i>	<i>Evernia prunastri</i>	<i>Evernia prunastri</i>
–	<i>Physcia adscendens</i>	<i>Physcia adscendens</i>	<i>Physcia adscendens</i>	<b><i>Physcia adscendens</i></b>
–	<i>Physcia tenella</i>	<i>Physcia tenella</i>	<i>Physcia tenella</i>	<i>Physcia tenella</i>
–	–	<i>Parmelia subrudecta</i>	<i>Parmelia subrudecta</i>	<i>Parmelia subrudecta</i>
–	–	<i>Parmelia subaurifera</i>	<i>Parmelia subaurifera</i>	<i>Parmelia subaurifera</i>
–	–	<i>Parmelia sulcata</i>	<i>Parmelia sulcata</i>	<b><i>Parmelia sulcata</i></b>
–	–	<i>Parmelia perlata</i>	<i>Parmelia perlata</i>	<i>Parmelia perlata</i>
–	–	<i>Ramalina fastigiata</i>	<i>Ramalina fastigiata</i>	<i>Ramalina fastigiata</i>
–	–	<i>Ramalina farinacea</i>	<i>Ramalina farinacea</i>	<b><i>Ramalina farinacea</i></b>
–	–	<i>Ramalina fraxinea</i>	<i>Ramalina fraxinea</i>	<i>Ramalina fraxinea</i>
–	–	–	<i>Parmelia caperata</i>	<i>Parmelia caperata</i>
–	–	–	<i>Parmelia glabratula</i>	<b><i>Parmelia glabratula</i></b>

## Annexe 19. Calculs du fond géochimique : exemple de Sb

### Méthode des fréquences cumulées

Cette première méthode utilise le point d'inflexion de la courbe de distribution, représentant les fréquences cumulées en fonction des concentrations, comme limite à la distribution normale. Ainsi, on peut déterminer la moyenne ( $\mu = 0,14 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) et l'écart type ( $\sigma = 0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) de la nouvelle distribution, et la limite supérieure du fond géochimique par  $\mu+2\sigma = 0,24 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .



### Méthode des valeurs aberrantes 4σ

Après avoir éliminé les valeurs aberrantes ( $< \mu-4\sigma$  et  $> \mu+4\sigma$ ), on détermine les paramètres de cette nouvelle distribution ( $\mu = 0,22 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $\sigma = 0,19 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), et la limite supérieure du fond géochimique par  $\mu+2\sigma = 0,60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

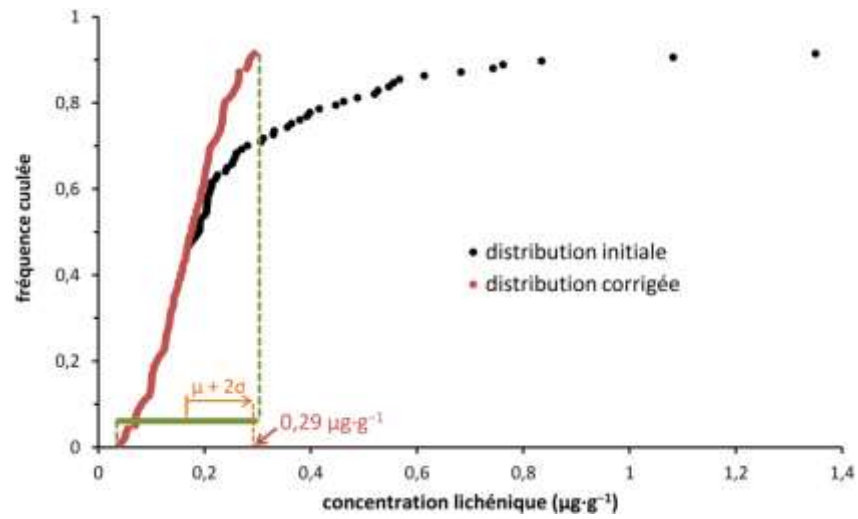
### Méthode 2σ itérative

Après avoir éliminé les valeurs aberrantes ( $< \mu-2\sigma$  et  $> \mu+2\sigma$ ) de façon itérative jusqu'à contenir toutes les valeurs (8 itérations pour Sb), on détermine les paramètres de cette nouvelle distribution ( $\mu = 0,14 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $\sigma = 0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), et la limite supérieure du fond géochimique par  $\mu+2\sigma = 0,24 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

### Fonction de distribution


Cette dernière méthode considère que la distribution naturelle s'obtient jusqu'à la médiane. Les valeurs éliminées sont réévaluées tel un « miroir » de cette première partie de distribution (courbe rouge). Les paramètres de cette nouvelle distribution sont déterminés ( $\mu = 0,17 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $\sigma = 0,06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), et la limite supérieure du fond géochimique par  $\mu+2\sigma = 0,29 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .





## Annexe 20. Publications scientifiques

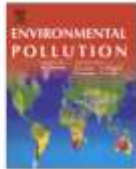
Environmental Pollution 172 (2013) 139–148



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## Environmental Pollution

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/envpol](http://www.elsevier.com/locate/envpol)



---

### Comparing early twentieth century and present-day atmospheric pollution in SW France: A story of lichens

Y. Agnan<sup>a,b</sup>, N. Séjalon-Delmas<sup>a,b</sup>, A. Probst<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Université de Toulouse; INP, UPS; EcoLab (Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement); ENSAT, Avenue de l'Agrobiopôle, 31326 Castanet-Tolosan, France  
<sup>b</sup> CNRS; EcoLab; 31326 Castanet-Tolosan, France

---

<p><b>ARTICLE INFO</b></p> <p><i>Article history:</i>  Received 14 April 2012  Received in revised form  2 September 2012  Accepted 8 September 2012</p> <p><i>Keywords:</i>  Lichen  <i>Xanthoria parietina</i>  Herbarium  Trace metals  REE</p>	<p><b>ABSTRACT</b></p> <p>Lichens have long been known to be good indicators of air quality and atmospheric deposition. <i>Xanthoria parietina</i> was selected to investigate past (sourced from a herbarium) and present-day trace metal pollution in four sites from South-West France (close to Albi). Enrichment factors, relationships between elements and hierarchical classification indicated that the atmosphere was mainly impacted by coal combustion (as shown by As, Pb or Cd contamination) during the early twentieth century, whereas more recently, another mixture of pollutants (e.g. Sb, Sn, Pb and Cu) from local factories and car traffic has emerged. The Rare Earth Elements (REE) and other lithogenic elements indicated a higher dust content in the atmosphere in the early twentieth century and a specific lithological local signature. In addition to long-range atmospheric transport, local urban emissions had a strong impact on trace element contamination registered in lichens, particularly for contemporary data.</p> <p style="text-align: right;">© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.</p>
--	--

E3S Web of Conferences **1**, 29001 (2013)

DOI: 10.1051/e3sconf/20130129001

© Owned by the authors, published by EDP Sciences, 2013

### Large scale atmospheric contribution of trace elements registered in foliose lichens in remote French areas

Y. Agnan<sup>1,2</sup>, N. Séjalon-Delmas<sup>1,2</sup>, A. Claustres<sup>1,2</sup> and A. Probst<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Université de Toulouse ; INP, UPS ; EcoLab (Laboratoire Ecologie fonctionnelle et Environnement) ; ENSAT, Avenue de l'Agrobiopôle, F-31326 Castanet-Tolosan, France

<sup>2</sup> CNRS ; EcoLab ; F-31326 Castanet-Tolosan, France, [anne.probst@ensat.fr](mailto:anne.probst@ensat.fr)

**Abstract.** The human activities affect atmospheric compartment by trace elements emissions. The evaluation of atmospheric deposition can be performed by means of bioaccumulator organisms. In this study, we investigated two lichen species (*Xanthoria parietina* and *Parmelia sulcata*) from five remote areas far from local sources of contamination in France. PCA and enrichment factor were used to set up the geochemical background of 16 trace elements (including metals and metalloids). Some elements known to be influenced by anthropogenic activities, merge into the geochemical background, like As. The enrichment factors showed a high enrichment for Sb, Cd, Zn, As, Cu, and Pb, and to a less extent Sn and Mn. Others elements were associated to lithogenic contribution, including particularly As. A significant gradient from the South to the North-East was observed, convergently to the increased concentration registered in soils.

**Key words:** lichens, heavy metals, atmospheric deposition, *Xanthoria parietina*, *Parmelia sulcata*

## Glossaire

**acidophile** *acidophilus*

qualifie une espèce ne se développant que dans un milieu acide

**aérosol** *aerosol*

particule colloïdale solide ou liquide suspendue dans un milieu gazeux

**anthropique** *anthropic*

lié à l'activité humaine

**anthropogénique** *anthropogenic*

produit par l'activité humaine

**apothécie** *apothecium*

appareil reproducteur fongique présent sur le cortex supérieur des lichens

**bioaccumulateur** *bioaccumulator*

organisme vivant capable d'absorber et de concentrer une substance depuis son environnement

**bioaccumulation** *bioaccumulation*

1. processus biologique d'absorption et de concentration d'une substance depuis le milieu environnant
2. approche de suivi de la qualité d'un milieu à travers la concentration d'un polluant accumulé par une espèce vivante

**bioamplification** *biomagnification*

processus de concentration d'une substance bioaccumulée d'un niveau trophique à l'autre

**bioindicateur** *bioindicator*

organisme vivant capable de qualifier la qualité de son milieu environnant à travers l'intégrité biologique (morphologique, tissulaire ou physiologique)

**bioindication** *bioindication*

approche de suivi de la qualité d'un milieu à travers l'intégrité biologique (morphologique, tissulaire ou physiologique) d'une espèce vivante sous l'influence d'un polluant

**biointégreteur** *bioindicator*

association biologique (communauté ou écosystème) capable de qualifier la qualité d'un milieu à travers les taxa présents

**biointégration** *bioindication*

approche de suivi de la qualité d'un milieu à travers l'intégrité d'une association biologique (communauté ou écosystème) sous l'influence d'un polluant

**biosurveillance** *biomonitoring*

utilisation de n'importe quel niveau biologique (molécule, physiologie, communauté...) pour révéler l'altération du milieu environnant

**calcifuge** *calcifugal*

qualifie une espèce évitant les milieux riches en calcium

**communauté** *community*

ensemble de populations de différentes espèces regroupées dans un même écosystème

**contaminant** *contaminant*

agent chimique, physique ou biologique indésirable

**contamination** *contamination*

introduction d'un contaminant dans un milieu donné

**corticole** *corticolous*

qualifie une espèce se développant sur les écorces des arbres

**cosmopolite** *cosmopolitan*

qualifie une espèce à large distribution géographique

**cycle biogéochimique** *biogeochemical cycling*

ensemble des processus cycliques de transfert des éléments chimiques entre les différents compartiments naturels

**demi-vie** *half-life*

durée nécessaire pour diminuer de moitié l'activité d'une substance

**dépôt atmosphérique** *atmospheric deposition*

transfert sec ou humide de matière depuis l'atmosphère vers une surface continentale ou océanique

**dystrophisation** *artificial eutrophication*

déséquilibre d'un écosystème dû à un excès de nutriments anthropogéniques

**élément trace** *trace element*

élément chimique dont l'abondance est inférieure à 1 ‰ dans la croûte terrestre

**épiphyte** *epiphytic*

qualifie une espèce végétale se développant sur un autre végétal, sans contact avec le sol

**eutrophisation** *eutrophication*

apport excessif naturel de nutriments dans un écosystème

**fond géochimique** *geochemical background*

concentration de base d'une substance chimique naturellement rencontrée dans le milieu sans apport extérieur

**héliophile** *heliophilic*

qualifie une espèce nécessitant un fort ensoleillement

**hystérésis** *hysteresis*

effet de retard dans la réponse des communautés lichéniques face aux conditions environnementales

**isotope** *isotope*

chacun des éléments d'un même numéro atomique différant par leur nombre de neutrons, donc par leur masse

**lichen** *lichen*

organisme photosynthétique issu de la symbiose entre une algue et un champignon

**lithogénique** *lithogenic*

d'origine minérale

**lithologique** *lithologic*

lié à la phase minérale

**lithophile** *lithophile*

qui a une affinité avec la phase minérale

**métal** *metal*

élément chimique facilement déformable à conductivité thermique et électrique forte présentant une tendance à former des cations

**métal lourd** *heavy metal*

élément chimique métallique de densité supérieure à 5 g·cm<sup>-3</sup>

**métalloïde** *metalloid*

élément chimique aux propriétés physico-chimiques intermédiaires entre métal et non métal

**mycosymbiote** *mycobionte*

partenaire mycologique de la symbiose lichénique

**nitrophile** *nitrophilous*

qualifie une espèce se développant dans un milieu riches en azote (pH souvent basique)

**nitrophobe** *nitrophobous*

qualifie une espèce évitant les milieux riches en azote

**nitrotolérant** *nitrotolerant*

qualifie une espèce tolérante aux milieux azotés

**oligoélément** *micronutrient*

élément chimique présent en faible quantité chez les êtres vivants indispensable au métabolisme

**ombrotrophe** *ombrotrophic*

qualifie une tourbière alimentée uniquement par des apports atmosphériques

**phorophyte** *phorophyte*

arbre substrat des lichens épiphytes

**photophile** *photophilic*

qualifie une espèce se développant en pleine lumière

**photosymbiote** *photobionte*

partenaire fongique de la symbiose lichénique

**phycosymbiote** *phycobionte*

cf. photosymbote

**pluiolessivat** *throughfall*

fraction d'eau pluviale percolant avec les parties aériennes des végétaux terrestres

**polluant** *pollutant*

agent chimique, physique ou biologique indésirable provoquant une perturbation du milieu

**polluosensible** *polluosensitive*

qualifie une espèce sensible à la pollution de son milieu

**polluotolérant** *polluotolerant*

qualifie une espèce tolérante à la pollution de son milieu

**pollution** *pollution*

introduction d'un polluant dans un milieu donné entraînant une dégradation de celui-ci

**population** *population*

ensemble d'organismes d'une même espèce

**reviviscence** *reviviscence*

capacité après réhydratation à reprendre une activité biologique après une période plus ou moins longue de dessiccation

**sciaphile** *sciophilous*

qualifie une espèce tolérante à l'ombre

**symbiose** *symbiosis*

association biologique étroite entre plusieurs organismes vivants d'espèces différentes à bénéfices réciproques

**temps de séjour** *residence time*

durée moyenne durant laquelle séjourne une substance chimique dans un compartiment

**terres rares** *rare earth elements*

éléments chimiques métalliques de la famille des lanthanides utilisés comme traceurs environnementaux

**terricole** *terricolous*

qualifie une espèce se développant sur le sol

**thalle** *thallus*

appareil végétatif sans feuille, tige ni racine

**tourbière** *peat bog*

zone humide possédant une végétation productrice et accumulatrice de tourbe

**ubiquiste** *ubiquitous*

qualifie une espèce se retrouvant partout



REMERCIEMENTS .....	3
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>7</b>
<b>PARTIE I. CONTEXTE GÉNÉRAL .....</b>	<b>13</b>
I. LA POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE .....	15
I. 1. Préoccupation en matière de pollution atmosphérique.....	15
I. 1. 1. Polluants et conséquences environnementales .....	15
I. 1. 2. Contexte historique et régional de la pollution en France .....	15
I. 1. 3. Surveillance de la pollution atmosphérique .....	17
I. 2. Transferts et stocks de contaminants dans l'atmosphère .....	20
I. 2. 1. Émission atmosphérique .....	20
I. 2. 2. Transport atmosphérique.....	21
I. 2. 3. Dépôt atmosphérique .....	21
I. 2. 4. Relation avec la végétation .....	23
I. 3. Contamination en éléments traces .....	24
I. 3. 1. Sources en éléments traces.....	25
I. 3. 2. Comportement des éléments traces dans l'environnement .....	27
I. 3. 3. (Éco)toxicité des éléments traces.....	28
I. 4. Contamination azotée .....	29
I. 4. 1. Cycle biogéochimique de l'azote .....	29
I. 4. 2. Chimie de l'azote dans l'atmosphère .....	30
I. 4. 3. Sources, dépôts et perturbations du cycle de l'azote.....	31
I. 5. Les outils géochimiques dans le traçage environnemental .....	33
I. 5. 1. Les terres rares .....	33
I. 5. 2. Géochimie isotopique .....	35
II. LA BIOSURVEILLANCE .....	37
II. 1. Généralités sur la biosurveillance .....	37
II. 1. 1. Différentes approches en biosurveillance .....	37
II. 1. 2. Biosurveillance par les lichens.....	38
II. 1. 3. Biosurveillance par les mousses .....	40
II. 1. 4. Biosurveillance par les écorces.....	40
II. 1. 5. Avantages et limites de la biosurveillance.....	41
II. 2. Bioaccumulation.....	42
II. 2. 1. Concentration atmosphérique <i>versus</i> concentration bioaccumulée.....	42
II. 2. 2. Mécanismes d'accumulation des métaux .....	43
II. 2. 3. Mécanismes d'accumulation de l'azote .....	45
II. 2. 4. Facteurs d'influence .....	45
II. 3. Bioindication .....	46
II. 3. 1. Écologie et sensibilité des lichens.....	46
II. 3. 2. Méthodes de bioindication .....	46
<b>PARTIE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES .....</b>	<b>49</b>
I. SITES D'ÉTUDE .....	51
I. 1. Pyrénées.....	52
I. 2. Massif central.....	54
I. 3. Alpes.....	56

I. 4. Vosges .....	57
I. 5. Ardennes .....	58
I. 6. Massif armoricain .....	59
II. BIOACCUMULATION PAR LES LICHENS ET LES MOUSSES .....	61
II. 1. Procédure de prélèvement .....	61
II. 1. 1. Zone d'échantillonnage .....	61
II. 1. 2. Choix des phorophytes .....	62
II. 1. 3. Choix des espèces échantillonnées .....	62
II. 1. 4. Prélèvement .....	64
II. 1. 5. Archives environnementales .....	65
II. 2. Préparation des échantillons.....	68
II. 2. 1. Conditionnement .....	68
II. 2. 2. Mise en solution .....	68
II. 3. Analyses chimiques .....	69
II. 3. 1. Analyse des éléments majeurs .....	69
II. 3. 2. Analyse des éléments traces .....	70
II. 3. 3. Analyses de l'azote et du carbone.....	72
II. 3. 4. Taux de cendre .....	72
II. 3. 5. Datation des échantillons de tourbières .....	73
II. 4. Analyses des données .....	74
II. 4. 1. Analyses statistiques .....	74
II. 4. 2. Facteur d'enrichissement .....	75
II. 4. 3. Normalisation des terres rares .....	75
III. EXPÉRIMENTATIONS DE BIOACCUMULATION PAR LES LICHENS .....	77
III. 1. Expérimentations d'exposition .....	77
III. 1. 1. Dispositif expérimental .....	77
III. 1. 2. Choix des traitements.....	78
III. 1. 3. Tests d'exposition.....	79
III. 2. Observations microscopiques .....	80
III. 2. 1. Microscopie électronique à balayage.....	80
III. 2. 2. Microscopie électronique à transmission.....	81
III. 3. Expérimentations de désorption.....	81
III. 3. 1. Choix des solutions.....	81
III. 3. 2. Traitement des échantillons.....	82
III. 3. 3. Échantillonnage, préparation et analyse .....	82
III. 4. Analyses statistiques .....	83
IV. BIOINDICATION PAR LES LICHENS .....	85
IV. 1. Relevé lichénique .....	85
IV. 1. 1. Zone d'étude .....	85
IV. 1. 2. Échantillonnage.....	86
IV. 2. Détermination.....	87
IV. 3. Analyses statistiques .....	87
<b>PARTIE III. RÉSULTATS .....</b>	<b>89</b>
I. BIOACCUMULATION PAR LES LICHENS ET LES MOUSSES .....	91
I. 1. Éléments traces .....	91
I. 1. 1. Enregistrement national dans les lichens et les mousses.....	92
I. 1. 2. Enregistrement régional dans les lichens .....	99
I. 1. 3. Enrichissement historique et comparaison par station .....	102
I. 1. 4. Isotopie de Pb.....	104
I. 1. 5. Transect altitudinal du puy de Dôme .....	106
I. 1. 6. Teneurs en éléments traces dans les écorces .....	108
I. 1. 7. Teneurs en éléments traces dans la tourbière .....	109
I. 2. Terres rares .....	110



I. 2. 1. Teneurs en terres rares .....	110
I. 2. 2. Profils régionaux.....	111
I. 2. 1. Comparaisons entre espèces et les herbiers .....	112
I. 2. 2. Comparaison avec les matériels de référence.....	114
I. 3. Éléments majeurs.....	116
I. 3. 1. Carbone et azote .....	117
I. 3. 2. Alcalins, alcalino-terreux et phosphore.....	120
II. EXPÉRIMENTATIONS DE BIOACCUMULATION PAR LES LICHENS .....	123
II. 1. Expérimentation d'exposition .....	123
II. 1. 1. Saturation d'accumulation .....	123
II. 1. 2. Compétition métallique.....	124
II. 1. 3. Estimation de la capacité de sorption .....	126
II. 2. Observations microscopiques .....	127
II. 2. 1. Observations au MEB .....	127
II. 2. 2. Observations au MET .....	128
II. 3. Expérimentation de désorption .....	129
II. 3. 1. Influence du lavage des lichens .....	129
II. 3. 2. Influence des solutions appliquées sur les lichens .....	130
II. 3. 3. Analyses des solutions.....	133
III. BIOINDICATION PAR LES LICHENS.....	137
III. 1. Caractérisation biologique des sites d'étude .....	137
III. 1. 1. Diversité des phorophytes.....	137
III. 1. 2. Indices écologiques lichénique.....	138
III. 1. 3. Indices écologiques issus des lichens .....	141
III. 1. 4. Description des communautés lichéniques .....	142
III. 2. Indices de bioindication de la qualité de l'air.....	143
III. 2. 1. Calcul des indices de bioindication.....	143
III. 2. 2. Relation entre les indices de bioindication.....	145
III. 3. Prise en compte des données de bioaccumulation .....	146
III. 3. 1. Indices relatifs à la bioaccumulation .....	146
III. 3. 2. Relation entre les indices d'accumulation.....	147
<b>PARTIE IV. DISCUSSION .....</b>	<b>149</b>
I. FACTEURS D'INFLUENCE .....	151
I. 1. Effet de l'organisme considéré.....	151
I. 1. 1. Comparaison entre lichens et mousses.....	151
I. 1. 2. Comparaison entre les espèces lichéniques .....	153
I. 1. 3. Calibration interspécifique .....	154
I. 2. Effet du support .....	155
I. 3. Effet des dépôts .....	156
I. 3. 1. Relations entre les éléments .....	157
I. 3. 2. Influence des dépôts sur la bioaccumulation .....	159
I. 3. 3. Mécanismes d'accumulation des dépôts atmosphériques .....	161
II. DISTRIBUTION ET SOURCES DE CONTAMINATION ATMOSPHERIQUE .....	163
II. 1. Distribution régionale et fond géochimique en éléments traces.....	164
II. 1. 1. Influence régionale de l'enregistrement par les lichens.....	164
II. 1. 2. Fond géochimique et distribution régionale .....	168
II. 2. Sources des contaminations locales en éléments traces .....	172
II. 2. 1. Pyrénées.....	172
II. 2. 2. Massif central .....	174
II. 2. 3. Alpes.....	175
II. 2. 4. Vosges .....	175
II. 2. 5. Ardennes .....	175
II. 2. 6. Massif armoricain .....	176
II. 3. Contamination azotée.....	176

---

III. ÉVOLUTION DE LA CONTAMINATION ATMOSPHÉRIQUE .....	181
III. 1. Conditions d'utilisation des herbiers.....	181
III. 1. 1. Conservation des échantillons.....	181
III. 1. 2. Intégrité des échantillons d'herbiers.....	183
III. 2. Comparaison avec les tourbières .....	184
III. 3. Histoire récente de la contamination .....	186
III. 3. 1. 1998.....	187
III. 3. 2. 1964.....	187
III. 3. 3. Début du xx <sup>e</sup> siècle .....	188
III. 3. 4. Fin du xix <sup>e</sup> siècle.....	189
IV. PRISE EN COMPTE DES ÉLÉMENTS TRACES DANS LA BIOINDICATION .....	191
IV. 1. Qualité de l'air par la lichénosociologie .....	191
IV. 2. Qualité de l'air par la diversité lichénique .....	191
IV. 3. Indices de bioindication et pollution métallique .....	192
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>197</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>203</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>227</b>
GLOSSAIRE.....	283
TABLE DES MATIÈRES .....	287
LISTE DES FIGURES .....	291
LISTE DES TABLEAUX .....	299
LISTE DES ANNEXES.....	303
LISTE DES SIGLES .....	305

## Liste des figures

- Figure 1.** État de l’industrialisation en France en 1847 (à gauche) avec le nombre d’établissements industriels (d’après la Statistique générale de la France) et 1901 (à droite) avec le pourcentage de la population active dans le secteur secondaire (d’après l’INSEE) ..... 16
- Figure 2.** Concentrations moyennes en As (en haut) et Cd (en bas) dans les mousses du PIC Végétation calé sur la grille EMEP (50 km × 50 km) lors de la campagne de 1995 (à gauche) et de 2005 (à droite) (Harmens et al., 2010) ..... 19
- Figure 3.** Corrélation entre les courbes d’évolution de la consommation, des émissions et de la contamination en Pb dans l’Union Européenne (UE) sur les dernières décennies (d’après Monna, 2008)..... 20
- Figure 4.** Mécanismes de dépôt atmosphérique depuis une source de contamination : le dépôt humide est issu du lessivage des précipitations alors que le dépôt sec provient de la sédimentation et de la diffusion ..... 22
- Figure 5.** Effet seeder-feeder : intensification des dépôts humides en montagne par la superposition de nuages stratiforme et cumuliforme ..... 23
- Figure 6.** Différentes définitions relatives au dépôt atmosphérique : le dépôt total représente les fractions sèche et humide, les dépôts sous et hors couvert végétal tiennent compte de l’interaction ou non avec la végétation. Le dépôt sous couvert inclut pluviollessivat et ruissellement le long du tronc ..... 24
- Figure 7.** Distribution de chaque classe granulométrique des aérosols atmosphériques pour 13 éléments traces (d’après Colbeck, 2008)..... 28
- Figure 8.** Partition des éléments traces entre les différents composants chimiques présents dans les aérosols atmosphériques (d’après Colbeck, 2008)..... 28
- Figure 9.** Principales réactions mises en jeu au cours du cycle biogéochimique de l’azote ..... 30
- Figure 10.** Distribution des signatures isotopiques  $\delta^{15}\text{N}$  des principales molécules azotées présentes dans l’atmosphère (d’après Moore, 1977 ; Heaton, 1986) ..... 36
- Figure 11.** Thalles de lichen : crustacé (A), foliacé (B) et fruticuleux (C) (Ozenda, 2006) ..... 38
- Figure 12.** Formes variées chez les mousses : les mousses des genres *Funaria* (A) et *Hypnum* (B) (Ozenda, 2006) ..... 40
- Figure 13.** Coupe transversale d’un tronc d’arbre : la couche la plus externe représente l’écorce (d’après Encyclopaedia Britannica, 2008) ..... 41
- Figure 14.** Relation entre les teneurs en métaux dans des lichens du genre *Parmelia* et dans les particules atmosphériques dans la ville de Sendai au Japon entre 1971 et 1974 (d’après Saeki et al., 1977)..... 42
- Figure 15.** Différentes voies d’accumulation métallique dans le lichen : particules déposées à la surface du thalle, piégeage des particules dans la médulle, adsorption dans l’espace intercellulaire aux macromolécules des parois cellulaires, complexation extracellulaire avec les acides organiques comme les oxalates, complexation intracellulaire aux métalloprotéines (d’après Society, 2006)..... 43
- Figure 16.** Échelle de correspondance entre l’IPA et la pollution atmosphérique ..... 47

<b>Figure 17.</b> Échelle de correspondance entre l'IOA et la pollution atmosphérique.....	48
<b>Figure 18.</b> Localisation des stations de prélèvement regroupées en six régions d'étude .....	51
<b>Figure 19.</b> Localisation des stations pyrénéennes : Toulouse (TOU), Albi (ALB), Le Séquestre (SEQ), Castelnaud-Lévis (CDL), Haulpoul (HAU), Lacaune (LAC) et la station RENECOFOR SP 11.....	54
<b>Figure 20.</b> Localisation des stations du Massif central : puy de Dôme (PDD), la station RENECOFOR EPC 63 et Le Mont-Dore (MTD) .....	55
<b>Figure 21.</b> Localisation des stations alpines : Saint-Génis-Pouilly (SGP), la station RENECOFOR EPC 74, Bex (BEX) et Martigny (MAR).....	57
<b>Figure 22.</b> Localisation des stations vosgiennes : Saint-Dié-des-Vosges (SDV) et la station RENECOFOR HET 54a .....	58
<b>Figure 23.</b> Localisation des stations ardennaises : Louette-Saint-Pierre (LSP) et la station RENECOFOR EPC 08. 59	
<b>Figure 24.</b> Localisation des stations armoricaines : Preuilly-sur-Claise (PSC), la station RENECOFOR PM 72, Bazoches-au-Houlme (BAH), la station RENECOFOR CHS 35, Quimperlé (QUI) et Plounéour-Ménez (PLM) .....	60
<b>Figure 25.</b> Protocole de sous-échantillonnage d'une station .....	62
<b>Figure 26.</b> Localisation des stations présentant des échantillons d'herbier classés par date de prélèvement : 1870–1880 (rouge), 1900–1916 (violet), 1964 (bleu) et 1998 (vert) .....	66
<b>Figure 27.</b> Évolution du rapport $^{14}\text{C}/\text{C}$ en pMC (%) en comparaison au niveau préindustriel (d'après Buchholz, 2009) .....	74
<b>Figure 28.</b> Dispositif expérimental d'une chambre de nébulisation .....	78
<b>Figure 29.</b> Dispositif de prélèvement des différentes solutions : solutions de préparation ( $S_0$ ), solutions après exposition des lichens ( $S_{\text{lichen}}$ ) et solutions après exposition des écorces nues ( $S_{\text{écorce}}$ ) .....	83
<b>Figure 30.</b> Protocole d'échantillonnage d'un relevé lichénique à l'aide d'une grille de 10 cm × 50 cm.....	86
<b>Figure 31.</b> Gamme de concentrations avec médiane, quartiles et valeurs « aberrantes » des éléments traces des échantillons actuels ( <b>A</b> , n = 220) et d'herbier ( <b>B</b> , n = 26) de lichens et de mousses en comparant avec l'échelle de Nimis et Bargagli (1999). Selon ces auteurs la limite inférieure (en vert) correspond au seuil de naturalité et la limite supérieure (en rouge) au seuil de alteration du milieu.....	94
<b>Figure 32.</b> Gamme des facteurs d'enrichissement (normalisation UCC/AI) des échantillons actuels ( <b>A</b> , n = 220) et d'herbiers ( <b>B</b> , n = 26) de lichens et de mousses pour les éléments traces ; les lignes horizontales correspondent aux facteurs d'enrichissement de 2 et de 10 permettant de distinguer les éléments faiblement enrichis (d'origine naturelle) des éléments fortement enrichis (d'origine mixte, i. e. naturelle et anthropique) .....	95
<b>Figure 33.</b> Dendrogrammes basés sur la distance euclidienne et la méthode d'agrégation de Ward entre les éléments traces à partir des teneurs centrées réduites des échantillons de lichens et de mousses : échantillons actuels ( <b>A</b> , n = 220), échantillons actuels correspondant aux prélèvements historiques ( <b>B</b> , n = 26), et échantillons d'herbiers sur la période 1870–1998 ( <b>C</b> , n = 26) .....	97
<b>Figure 34.</b> Dendrogrammes basés sur la distance euclidienne et la méthode d'agrégation de Ward entre les éléments traces à partir des teneurs centrées réduites des échantillons de lichens et de mousses d'herbiers : 1870–1880 ( <b>A</b> , 5 stations, n = 8), 1900–1916 ( <b>B</b> , 7 stations, n = 10), 1964 ( <b>C</b> , 2 stations, n = 7) .....	97
<b>Figure 35.</b> Comparaison des teneurs en éléments traces pour trois espèces épiphytes prélevées à HET 54a, EPC 08, Louette-Saint-Pierre et Bazoches-au-Houlme (n = 8 pour chaque espèce avec représentativité identique	

des différentes espèces sur chaque site) : une espèce de lichen foliacé (*P. sulcata*), une espèce de lichen fruticuleux (*E. prunatri*) et une mousse (*H. cupressiforme*) (\* $p < 0,05$ , \*\* $p < 0,01$ , test de Student) ..... 98

**Figure 36.** Comparaison des teneurs moyennes en éléments traces entre *P. sulcata* et *X. parietina* à Hautpoul ( $n = 4$  dans chaque cas, **A**) et à Bazoches-au-Houlme ( $n = 5$  dans chaque cas, **B**) (\* $p < 0,05$ , test de Student) ... 99

**Figure 37.** Concentrations cumulées en éléments traces par région à partir des données de lichens foliacés en moyennant toutes les stations de la région ..... 100

**Figure 38.** Facteurs d'enrichissement (FE, normalisation UCC/Al) de 12 éléments traces moyennés sur les échantillons actuels de lichens foliacés présents dans l'ensemble des stations regroupées par région : Pyrénées (bleu), Massif central (vert), Alpes (rouge), Vosges (orange), Ardennes (gris) et Massif armoricain (violet) ..... 101

**Figure 39.** Rapports des facteurs d'enrichissement historiques/actuels ( $FE_{hist}/FE_{act}$ ) moyens classés par périodes en distinguant les stations par leur région : Pyrénées en bleu, Massif central en vert, Alpes en rouge, Vosges en orange, Ardennes en gris et Massif armoricain en violet (\* $p < 0,05$ , \*\* $p < 0,01$ , \*\*\* $p < 0,001$ , test de Student) ..... 103

**Figure 40.** Diagramme des rapports isotopiques de Pb : **A.**  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  des échantillons actuels de lichens et de mousses regroupés par région ( $n = 50$ ) et comparaison avec les signatures des sédiments du Miocène (Monna et al., 1995) et de la molasse toulousaine (N'Guessan et al., 2009) constituant le pôle naturel ( $\times$ ) et du charbon et des essences suisses (Chiaradia et Cupelin, 2000) pour le pôle anthropique (+), **B.**  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs  $1/FE(\text{Pb})$  ( $FE(\text{Pb}) = \text{facteur d'enrichissement en Pb}$ ) ..... 105

**Figure 41.** Diagramme des rapports isotopiques de Pb : **A.**  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  des échantillons d'herbiers de lichens et de mousses regroupés par période (1870 à 1998,  $n = 17$ ) et comparaison avec les signatures des roches du Miocène (Monna et al., 1995) et de la molasse toulousaine (N'Guessan et al., 2009) constituant le pôle naturel ( $\times$ ) et du charbon et des essences suisses (Chiaradia et Cupelin, 2000) pour le pôle anthropique (+), **B.**  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs  $1/FE(\text{Pb})$  ( $FE(\text{Pb}) = \text{facteur d'enrichissement en Pb}$ ). Les échantillons actuels précédemment étudiés sont représentés en grisé ..... 105

**Figure 42.** Dendrogramme basé sur la distance euclidienne et la méthode d'agrégation de Ward entre les éléments traces à partir des teneurs centrées réduites des lichens de la station du puy de Dôme ( $n = 19$ ) ..... 106

**Figure 43.** Teneurs en Al, Cd et Pb (**A**) et facteur d'enrichissement (normalisation UCC/Al) en Cd et Pb (**B**) le long du transect altitudinal du puy de Dôme à partir de trois espèces lichéniques (*P. sulcata*, *X. parietina* et *P. furfuracea*) ..... 107

**Figure 44.** Diagramme des rapports isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  des échantillons de lichens du transect du puy de Dôme distinguant les trois espèces (*X. parietina*, *P. sulcata* et *P. furfuracea*) en fonction du facteur d'enrichissement (FE) en Pb et comparaison avec les signatures des trachytes locales (Hamelin et al., 2009) constituant le pôle naturel et des essences suisses (Chiaradia et Cupelin, 2000) pour le pôle anthropique ..... 108

**Figure 45.** Relations entre les teneurs en Sr, Cu, Zn et Pb dans les écorces supports (*F. excelsior*) et les lichens (*X. parietina*) ( $n = 10$ ). Les lignes verticales indiquent les arbres identiques ..... 109

**Figure 46.** Rapports des teneurs en éléments traces entre les lichens et les écorces ..... 109

**Figure 47.** Profils de terres rares des lichens et de mousses actuels des différentes stations toute espèce confondue (normalisation au PAAS) regroupés par grand massif forestier : Pyrénées et Massif central (**A**), Alpes (**B**), Vosges et Ardennes (**C**) et Massif armoricain (**D**). Le terbium étant absent du standard interne à l'ICP-MS ne peut être déterminé pour les Vosges, les Ardennes et le Massif armoricain ..... 112

**Figure 48.** Comparaison des profils de terres rares (normalisées au PAAS) pour les stations de Bex (**A**), Saint-Dié-des-Vosges (**B**), Bazoches-au-Houlme (**C**) et Plounéour-Ménez (**D**) entre les espèces de lichens foliacés en

rouge (Ps : *P. sulcata*, Xp : *X. parietina*), de lichens fruticuleux en vert (Ep : *E. prunastri*, Pf : *P. furfuracea*, Ud : *U. dasypoga*) et de mousses en violet (Hc : *H. cupressiforme*, Psc : *P. schreberi*, Sp : *S. purum*). Les profils en tiretés marqués d'un astérisque (\*) correspondent aux échantillons d'herbier des mêmes stations. Le terbium étant absent du standard interne à l'ICP-MS ne peut être déterminé pour les Vosges et le Massif armoricain 114

**Figure 49.** Relation entre l'anomalie en Eu pour *X. parietina* (en blanc, n = 8) et *E. prunastri* (en noir, n = 8) et cette même anomalie pour *P. sulcata* ..... 114

**Figure 50.** Profils de terres rares (normalisation au PAAS) de lichens foliacés en vert (Hp : *H. physodes*, Ps : *P. sulcata*, Xp : *X. parietina*) et de la lithologie sous-jacente en violet de trois régions : Massif central (A), Vosges (B) et Massif armoricain (C) (<sup>1</sup>Chauvel et Jahn, 1984 ; <sup>2</sup>Steinmann et Stille, 2008 ; <sup>3</sup>Albarède et Semhi, 1995 ; <sup>4</sup>Bernard-Griffiths et al., 1985). Les rapports lichens/roches sont donnés pour les stations de EPC 63, HET 54a et Plounéour-Ménez (D). Le terbium étant absent du standard interne à l'ICP-MS ne peut être déterminé pour les Vosges et le Massif armoricain ..... 115

**Figure 51.** Profils de terres rares (normalisation au PAAS) des écorces (*F. excelsior*) et des lichens (*X. parietina*) récoltés sur ces arbres pour quatre stations : Le Séquestre (A), Castelnau-de-Lévis (B), EPC 63 (C) et Preuilley-sur-Claise (D) ..... 116

**Figure 52.** Comparaison des teneurs en C (en vert, échelle de gauche) et en N (en violet, échelle de droite) des lichens foliacés actuels des stations RENECOFOR ..... 117

**Figure 53.** Relations entre la teneur en azote et en carbone total des échantillons de lichens actuels (en noir) et d'herbiers (en blanc) distingués selon l'espèce ..... 118

**Figure 54.** Comparaison des rapports C/N des lichens entre les échantillons actuels (en noir) et historiques (en blanc) pour *X. parietina* (a), *P. sulcata* (b), *P. furfuracea* (c) et *E. prunastri* (d) (\*p < 0,05, \*\*p < 0,01, test de Student)..... 119

**Figure 55.** Répartitions des  $\delta^{15}\text{N}$  des lichens actuels au sein des stations RENECOFOR ..... 119

**Figure 56.** Relation entre les valeurs isotopiques  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  des lichens actuels (en noir) et historiques (en blanc)..... 120

**Figure 57.** Gamme de concentrations en échelle logarithmique des éléments majeurs des échantillons actuels de lichens et des mousses (n = 220)..... 121

**Figure 58.** Gamme de concentrations en échelle logarithmique des éléments majeurs des échantillons historiques de lichens et des mousses (n = 26)..... 121

**Figure 59.** Concentrations cumulées en éléments majeurs des lichens et des mousses des différentes régions ..... 122

**Figure 60.** Concentrations en Pb dans les échantillons exposés ou non aux solutions plombées : avant exposition ( $t_0$ ), eau distillée (T-),  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (A),  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (B),  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (C),  $1\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (D) (\*\*p < 0,001, test de Student)..... 124

**Figure 61.** Évolution des teneurs lichéniques en Pb en fonction de solution à concentrations croissantes en Cd pour deux expositions préalables en Pb :  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (en vert) et  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (en violet) ..... 126

**Figure 62.** Observations au MEB (30 000 kV, 161 Pa) de la surface d'un thalle lichénique de *X. parietina* exposé à une solution de Pb à  $1\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  grossis 3 050 (A) et 4 700x (B) : les particules blanches (flèches) sont composées de Pb ..... 127

**Figure 63.** Spectre d'analyse X du MEB d'une particule de Pb : présence des trois raies caractéristiques de cet élément (M $\alpha$  à 2,3 keV, L $\alpha$  à 10,5 keV et L $\beta$  à 12,6 keV) ..... 128

<b>Figure 64.</b> Observations au MET (200 kV) d'une cellule algale d'une coupe transversale de <i>X. parietina</i> exposé à une solution de $1\ 000\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ grossis $10\ 000$ (A) et $20\ 000\times$ (B) : les particules noires (flèches) sont composées de Pb .....	128
<b>Figure 65.</b> Facteurs d'enrichissement moyens (normalisation UCC/Al) des éléments traces enregistrés dans les lichens avant et après traitement à l'eau pure .....	129
<b>Figure 66.</b> Facteurs d'enrichissement moyens (FE, normalisation UCC/Al) des éléments traces enregistrés dans les lichens avant et après application des quatre solutions A (pH 5,5, $[\text{NaCl}] = 0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), B (pH 5,5, $[\text{NaCl}] = 3,5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), C (pH 4, $[\text{NaCl}] = 0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et D (pH 4, $[\text{NaCl}] = 3,5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (* : significativement différent, $p < 0,05$ , test de Student).....	131
<b>Figure 67.</b> Facteurs d'enrichissement moyens (FE, normalisation UCC/Al) des éléments traces enregistrés dans les lichens après application des quatre solutions en comparant deux à deux les paramètres appliqués : la charge selon les gammes de pH (en haut) et le pH selon la charge de la solution (en bas) (* : significativement différent, $p < 0,05$ , test de Student).....	132
<b>Figure 68.</b> Relation des teneurs lichéniques normalisées à Al pour chaque condition expérimentale : Sn/Al en fonction de Ti/Al (A) et Sb/Al en fonction de Sn/Al (B) ; la régression linéaire concerne uniquement les échantillons $t_0$ excluant une donnée supposée aberrante (mentionnée par une croix rouge) en B .....	132
<b>Figure 69.</b> Gammes de concentrations moyennes en éléments traces des solutions avant exposition (solution A. pH 5,5, $[\text{NaCl}] = 0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , solution B. pH 5,5, $[\text{NaCl}] = 3,5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , solution C. pH 4, $[\text{NaCl}] = 0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et solution D. pH 4, $[\text{NaCl}] = 3,5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) .....	134
<b>Figure 70. A.</b> Gammes de concentrations moyennes en éléments traces des solutions récupérées après exposition sur les thalles lichéniques (avec écarts types). <b>B.</b> Rapports des concentrations en éléments traces entre les solutions après exposition aux lichens et les solutions initiales pour les quatre traitements (avec écart type). Solution A : pH 5,5, $[\text{NaCl}] = 0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , solution B : pH 5,5, $[\text{NaCl}] = 3,5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , solution C : pH 4, $[\text{NaCl}] = 0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et solution D : pH 4, $[\text{NaCl}] = 3,5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	135
<b>Figure 71. A.</b> Gammes de concentrations moyennes en éléments traces des solutions récupérées après exposition sur les écorces. <b>B.</b> Rapports des concentrations en éléments traces entre les solutions après exposition aux écorces et les solutions initiales pour les quatre traitements (avec écart type). Solution A : pH 5,5, $[\text{NaCl}] = 0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , solution B : pH 5,5, $[\text{NaCl}] = 3,5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , solution C : pH 4, $[\text{NaCl}] = 0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et solution D : pH 4, $[\text{NaCl}] = 3,5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	136
<b>Figure 72.</b> Diversité et abondance des espèces d'arbres utilisés comme support des relevés lichéniques .....	137
<b>Figure 73.</b> Diversité lichénique selon le genre du phorophyte considéré .....	138
<b>Figure 74.</b> Proportion des différents types de thalles lichéniques sur les huit relevés (grand diagramme de gauche) et par station (petits diagrammes de droite) .....	139
<b>Figure 75.</b> Diagramme d'abondance des espèces lichéniques moyennée sur les huit stations d'étude.....	140
<b>Figure 76.</b> ACC basée sur les fréquences lichéniques des huit stations ( $n = 92$ espèces) en utilisant six indices écologiques comme facteurs explicatifs : lumière (Lu), humidité (Hu), capacité nutritive du substrat (Nu), toxitolérance (To), nitrophilie (N) et calciphilie (Ca) : axe 2 vs axe 1 (A) et axe 3 vs axe 1 (B) .....	142
<b>Figure 77.</b> ACP basée sur les données centrées-réduites environnementales (altitude et pluviométrie), écologiques (abondance et diversité lichéniques et indice Shannon) et de bioindication (IPA et VDL) ( $n = 8$ ) : représentation par variable (A) et par observation (B).....	146
<b>Figure 78.</b> ACP basée sur les données centrées-réduites de bioindication (IPA et VDL), de bioaccumulation (IP, IN, IA et facteurs d'enrichissement en Cd, Cu, Pb et Zn et totaux FE) et de dépôts (dépôts totaux hors couvert en $\text{H}^+$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ et $\text{NH}_4^+$ du RENECOFOR) pour sept des stations d'étude (sans Bex) : représentation par	

variables et par observation prenant en compte les dépôts de 1999–2000 (A) et les dépôts de 2009–2010 (B) .....	148
<b>Figure 79.</b> ACP basée sur les concentrations en éléments traces centrées-réduites (n = 220) : représentation par variable (A) et par observation en distinguant les groupes des lichens foliacés, des lichens fruticuleux et des mousses (B) .....	152
<b>Figure 80.</b> ACP basée sur les concentrations en terres rares centrées-réduites après normalisation par la somme des terres rares sans Tb (n = 193) : représentation par variable (A) et par observation en distinguant les groupes des lichens foliacés, des lichens fruticuleux et des mousses (B).....	153
<b>Figure 81.</b> Relations entre les concentrations en éléments traces de <i>P. sulcata</i> vs <i>X. parietina</i> (n = 10 stations) .....	155
<b>Figure 82.</b> ACP basée sur les concentrations en éléments traces centrées-réduites des lichens corticoles (n = 18), des mousses terricoles (n = 12), des dépôts hors couvert (n = 42) et des dépôts sous couvert (n = 42) des trois stations SP 11, EPC 63 et EPC 08 : représentation par variable (A) et par observation en distinguant la nature des échantillons (B) .....	158
<b>Figure 83.</b> Relations entre éléments traces normalisés : Cu/Al vs Co/Al (A), Cd/Al vs Pb/Al (B), Mn/Al vs Zn/Al (C) et La/Nd vs Ce/Al (D).....	159
<b>Figure 84.</b> Diagramme ternaire entre trois marqueurs géochimiques (après transformation loga- .....	165
<b>Figure 85.</b> Comparaison des normalisant des facteurs d'enrichissement de <i>X. parietina</i> (normalisé à Al) : UCC et molasse locale (N'Guessan et al., 2009) pour Castelnau-de-Lévis dans le Tarn (n = 3, A) et UCC et basalte local (Liotard et al., 1988) à EPC 63 dans le Massif central (n = 3, B) (*p < 0,05, **p < 0,01 et ***p < 0,001, test de Student).....	166
<b>Figure 86.</b> Comparaison des profils de terres rares normalisés au PAAS entre les échantillons de lichens actuels (en vert) et les différents horizons (0 à 1 m) de sol (en rouge) de deux placettes forestières : EPC 63 (A) et PM 72 (B) (d'après les données de RENECOFOR/ONF) .....	166
<b>Figure 87.</b> Dendrogramme basé sur la distance euclidienne et la méthode d'agrégation de Ward entre les stations distinguées par régions (bleu : Pyrénées, vert : Massif central, rouge : Alpes, orange : Vosges, gris : Ardennes, violet : Massif armoricain) à partir des concentrations en éléments traces des lichens foliacés (n = 23) .....	167
<b>Figure 88.</b> ACP basées sur les concentrations en éléments traces centrées-réduites des échantillons actuels de lichen foliacés : représentation par variable, toute région confondue (n = 107, A), Pyrénées (n = 35, B), Massif central (n = 10, C), Alpes (n = 20, D), Vosges (n = 7, E), Ardennes (n = 7, F) et Massif armoricain (n = 28, G)....	168
<b>Figure 89.</b> Distribution géographique des teneurs lichéniques (lichens foliacés uniquement) en éléments traces (ronds orangés) et seuil de dépassement du fond géochimique (carrés rouges) .....	171
<b>Figure 90.</b> Relation entre estimations du réseau EMEP et $\delta^{15}\text{N}$ des lichens foliacés (n = 16) : rapport NO/NH des dépôts (A) et rapport NO <sub>2</sub> /NH des concentrations atmosphériques (B) .....	177
<b>Figure 91.</b> Distribution géographique des $\delta^{15}\text{N}$ des lichens foliacés : les stations en rouge indiquent une contamination par les formes réduites de N alors que les stations en bleu sont davantage impactées par les formes oxydées de N (A). Dépôts totaux annuels moyens entre 2005 et 2008 en NO <sub>3</sub> – et NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Pascaud, 2013) (B) .....	179
<b>Figure 92.</b> Diagramme des rapports isotopiques <sup>208</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb vs <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb des échantillons historiques de lichens et de mousses regroupés par période (1870 à 1998, n = 17) et comparaison avec les signatures des roches du Miocène (Monna et al., 1995) et de la molasse toulousaine (N'Guessan et al., 2009) constituant le pôle naturel (x) et du charbon et des essences suisses (Chiaradia et Cupelin, 2000) pour le pôle anthropique (+).	



---

La taille des points indique les gammes des concentrations en Pb ([Pb], <b>A</b> ) ou du facteur d'enrichissement de Pb ( $FE_{Pb}$ , <b>B</b> ) .....	182
<b>Figure 93.</b> Observations microscopiques au MEB d'un thalle actuel ( <b>A</b> ) et historique ( <b>B</b> ) de <i>X. parietina</i> (caractéristiques respectives $2,65 \cdot 10^{-3}$ Pa/5 kV et 161 Pa/10 kV) .....	183
<b>Figure 94.</b> Diagramme des rapports isotopiques $^{206}Pb/^{207}Pb$ ( <b>A</b> ) et $^{208}Pb/^{206}Pb$ ( <b>B</b> ) entre les échantillons de lichens d'herbiers et de tourbes en distinguant les différentes périodes. La taille des points indique la distance séparant la tourbière de la zone de prélèvement des lichens (d'après Weiss et al., 1999a ; De Vleeschouwer et al., 2007 ; Forel et al., 2010) .....	185
<b>Figure 95.</b> Chronologie des enregistrements métalliques (As, Cd, Pb, Sb et Zn) par la tourbière des Pansières et par les échantillons de lichens actuels et historiques tarnais ( <i>P. sulcata</i> à Lacaune et <i>X. parietina</i> à Hautpoul) .....	186
<b>Figure 96.</b> ACC basée sur les fréquences lichéniques des huit stations (les espèces présentent qu'une seule fois ont été retirées, n = 44 espèces) en utilisant les facteurs d'enrichissements en Cd, Cu, Pb et Zn ainsi que la somme des facteurs d'enrichissement des 17 éléments traces (FE) et les deux indices de bioindication (IPA et VDL) comme facteurs explicatifs : représentation des corrélations ( <b>A</b> ) et des variables ( <b>B</b> ). La droite en <b>B</b> délimite la zone sous l'influence des éléments traces (en vert) de la zone non influencée par ces éléments (en rouge) .....	194



## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.</b> Principales sources naturelles et anthropiques en éléments traces.....	26
<b>Tableau 2.</b> Principaux composés azotés dans l’atmosphère avec teneur et temps de résidence respectifs (d’après Delmas et al., 2005 ; Seinfeld et Pandis, 2006) .....	31
<b>Tableau 3.</b> Sources atmosphériques naturelles et anthropiques des principaux composés azotés (d’après Delmas et al., 2005) .....	32
<b>Tableau 4.</b> Émissions et dépôts de NO <sub>x</sub> et de SO <sub>2</sub> en France en 1990 et 1999 (d’après le MEDDE) .....	32
<b>Tableau 5.</b> Symboles et numéros atomiques des 14 terres rares.....	34
<b>Tableau 6.</b> Méthodologies suivies et données complémentaires accessibles pour chaque région étudiée .....	52
<b>Tableau 7.</b> Description des stations pyrénéennes .....	53
<b>Tableau 8.</b> Description des stations du Massif central .....	55
<b>Tableau 9.</b> Description des stations alpines.....	56
<b>Tableau 10.</b> Description des stations vosgiennes .....	57
<b>Tableau 11.</b> Description des stations ardennaises.....	59
<b>Tableau 12.</b> Description des stations armoricaines .....	60
<b>Tableau 13.</b> Comparaison des coefficients de variabilité de chaque élément analysé .....	62
<b>Tableau 14.</b> Espèces lichéniques utilisées pour la bioaccumulation .....	63
<b>Tableau 15.</b> Espèces de mousses utilisées pour la bioaccumulation.....	64
<b>Tableau 16.</b> Herbiers échantillonnés (Université Paul Sabatier, excepté * : don de M. Sussey).....	65
<b>Tableau 17.</b> Informations concernant les 26 échantillons d’herbiers .....	66
<b>Tableau 18.</b> Données relatives aux tourbières disponibles .....	67
<b>Tableau 19.</b> Moyennes ( $\mu$ ) et écart type ( $\sigma$ ) des pourcentages de recouvrement et valeurs certifiées (certif.) des éléments majeurs et traces dosés par ICP–OES.....	69
<b>Tableau 20.</b> Moyennes ( $\mu$ ) et écart type ( $\sigma$ ) des pourcentages de recouvrement et valeurs certifiées (certif.) des éléments traces dosés par ICP–MS .....	71
<b>Tableau 21.</b> Moyennes ( $\mu$ ) et écart type ( $\sigma$ ) des pourcentages de recouvrement et valeurs certifiées (certif.) des terres rares dosées par ICP–MS .....	71
<b>Tableau 22.</b> Traitements réalisés pour la saturation en Pb (A, B, C et D) et pour la compétition métallique Pb + Cd (E, F, G et H) .....	79
<b>Tableau 23.</b> Débit, masse captée et dépôt de chaque chambre et variabilité inter-enceinte .....	79
<b>Tableau 24.</b> Masse captée (g) par chaque cylindre des différentes chambres et variabilité intra-enceinte.....	80

<b>Tableau 25.</b> Comparaison des teneurs en Cd ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) entre les lichens présents sur la face supérieure des branches et sur la face latérale .....	80
<b>Tableau 26.</b> Paramètres physico-chimiques des solutions appliquées.....	82
<b>Tableau 27.</b> Altitude et phorophytes échantillonnés des huit relevés lichéniques .....	86
<b>Tableau 28.</b> Moyennes et écarts types des éléments traces à l'échelle nationale des échantillons de lichens et de mousses actuels (n = 220) et historiques (n = 26), toute espèce confondue.....	93
<b>Tableau 29.</b> Contributions naturelle et anthropique moyennes en Pb pour chaque station (en %).....	104
<b>Tableau 30.</b> Coefficients de corrélation de Spearman ( $\rho$ ) et p-valeur entre les teneurs en élément traces dans les lichens ( <i>X. parietina</i> ) et dans leur substrat sous-jacent respectifs (écorces de <i>F. excelsior</i> ) (n = 10).....	108
<b>Tableau 31.</b> Concentrations en éléments traces des deux profondeurs de la tourbière des Pansières (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) .....	110
<b>Tableau 32.</b> Moyennes et écarts types des concentrations de 14 terres rares dans les échantillons de lichens et de mousses actuels (n = 193) et historiques (n = 25) à l'échelle nationale, toute espèce confondue (*sauf Tb : n = 102 pour les échantillons actuels et n = 12 pour les herbiers).....	111
<b>Tableau 33.</b> Valeurs caractéristiques des terres rares des échantillons de lichens et de mousses actuels pour toutes les stations, toute espèce confondue : anomalies en Ce, Eu, Gd, Er et Tm, rapport $\text{La}_N/\text{Lu}_N$ et somme des terres rares ( $\Sigma\text{REE}$ ) sans Tb (absent du standard interne à l'ICP-MS pour les Vosges, Ardennes et Massif armoricain, ne permettant pas de calculer l'anomalie en Gd dans ces régions) .....	113
<b>Tableau 34.</b> Teneurs en Pb ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) avec les différents traitements : avant exposition ( $t_0$ ), eau distillée (T-), $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (A), $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (B), $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (C), $1\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (D).....	124
<b>Tableau 35.</b> Teneurs en Cd et Pb ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) avec les différents traitements : avant exposition ( $t_0$ ), eau distillée (T-), $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb/ $0,1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd (E), $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb/ $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd (F), $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb/ $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd (G), $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb/ $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd (H).....	125
<b>Tableau 36.</b> Teneurs en éléments traces pour chaque traitement d'exposition (moyennes et écarts types) ...	130
<b>Tableau 37.</b> Teneurs en éléments traces des solutions initiales ( $S_0$ ), des solutions récupérées après exposition sur les lichens ( $S_{\text{lichen}}$ ) et des solutions récupérées après exposition sur les écorces ( $S_{\text{écorce}}$ ) .....	133
<b>Tableau 38.</b> Paramètres écologiques sur les huit sites d'étude.....	139
<b>Tableau 39.</b> Valeurs possibles des indices écologiques .....	141
<b>Tableau 40.</b> Classes d'abondance à partir de la fréquence lichénique pour le calcul de l'IPA .....	144
<b>Tableau 41.</b> Indices de bioindication de la qualité de l'air selon quatre méthodes .....	145
<b>Tableau 42.</b> Valeurs des indices relatifs à la bioaccumulation : indice de pollution (IP), indice de naturalité (IN) et indice d'altération environnementale (IA).....	147
<b>Tableau 43.</b> Coefficients de variation sur les teneurs en éléments traces par station et par espèce (n = 4) : <i>X. parietina</i> (Xp), <i>P. sulcata</i> (Ps), <i>E. prunastri</i> (Ep) et <i>P. furfuracea</i> (Pf) dans les stations de Hautpoul, du Mont-Dore, de EPC 74, de Bex, de HET 54a et de Bazoches-au-Houlme.....	154
<b>Tableau 44.</b> Dépôts hors couvert (HC) et sous couvert (SC) en éléments traces durant la campagne 2007–2008 (Gandois, 2009) et composition géopédologique (CG) de trois stations RENECOFOR .....	157
<b>Tableau 45.</b> Nombre d'échantillons de chaque espèce : <i>X. parietina</i> (Xp), <i>P. sulcata</i> (Ps), <i>E. prunastri</i> (Ep), <i>H. cupressiforme</i> (Hc) et <i>T. tamariscinum</i> (Tt) .....	157

---

<b>Tableau 46.</b> Sources (en bleu) et origines (en vert) des différents éléments traces dans les environnements forestiers français (d'après nos résultats).....	163
<b>Tableau 47.</b> Valeurs limites du fond géochimique ( $F_G$ ) et proportion de dépassement (D) d'après la nouvelle distribution de chaque élément trace des lichens foliacés à l'échelle nationale à partir de la méthode de la fonction de distribution .....	169
<b>Tableau 48.</b> Coefficients de corrélation de Spearman ( $\rho$ ) et p-valeurs entre les signatures isotopiques $\delta^{15}\text{N}$ des lichens et les dépôts ou concentrations atmosphériques en molécules azotées données par les réseaux de surveillances (RENCOFOR et EMEP) .....	178
<b>Tableau 49.</b> Coefficients de corrélation de Spearman ( $\rho$ ) et p-valeurs entre les concentrations en Pb ([Pb]) ou les facteurs d'enrichissement en Pb ( $FE_{Pb}$ ) et les signatures isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des lichens et mousses d'herbiers .....	182
<b>Tableau 50.</b> Résultats du taux de cendre ( $\tau$ ) pour six stations pour l'échantillon historique ( $\tau_h$ ) avec son équivalent actuel ( $\tau_a$ ). Comparaison avec les rapports $\tau_h/\tau_a$ , $Al_h/Al_a$ et $REE_h/REE_a$ .....	184
<b>Tableau 51.</b> Cortèges de contaminants métalliques en France depuis 1870 jusqu'à nos jours (d'après nos résultats). L'intensité des couleurs indique l'intensité de la contamination pour chaque période considérée .	187
<b>Tableau 52.</b> Liste des espèces tolérante et intermédiaires vis-à-vis de la pollution métallique .....	194
<b>Tableau 53.</b> Liste des espèces sensibles vis-à-vis de la pollution métallique .....	195



## Liste des annexes

<b>Annexe 1.</b> Fiches des éléments chimiques (Bradl, 2005 ; Newton, 2010) .....	229
<b>Annexe 2.</b> Échelles de bioindication lichénique de la qualité de l'air .....	246
<b>Annexe 3.</b> Données des éléments traces .....	248
<b>Annexe 4.</b> Échelle de Nimis et Bargagli (1999) .....	257
<b>Annexe 5.</b> Tests de robustesse : concentrations et enrichissements .....	258
<b>Annexe 6.</b> Coefficient de Spearman .....	259
<b>Annexe 7.</b> Comparaison des comparaisons entre foliacés .....	260
<b>Annexe 8.</b> Comparaison temporelle des enrichissements en métaux .....	261
<b>Annexe 9.</b> Rapports isotopiques de Pb .....	262
<b>Annexe 10.</b> Données en éléments traces du transect .....	263
<b>Annexe 11.</b> Transect du puy de Dôme .....	264
<b>Annexe 12.</b> Concentrations dans les écorces .....	265
<b>Annexe 13.</b> Données des terres rares .....	266
<b>Annexe 14.</b> Données des éléments majeurs .....	268
<b>Annexe 15.</b> Données de carbone et d'azote .....	271
<b>Annexe 16.</b> Diversité lichénique par phorophyte .....	272
<b>Annexe 17.</b> Inventaire lichénique .....	273
<b>Annexe 18.</b> Calculs des indices lichéniques : exemple de SP 11 .....	277
<b>Annexe 19.</b> Calculs du fond géochimique : exemple de Sb .....	280
<b>Annexe 20.</b> Publications scientifiques .....	282





## Liste des sigles

- AASQA** Association Agréée de la Surveillance de la Qualité de l'Air
- ACC** Analyse Canonique des Correspondances
- ACP** Analyse en Composantes Principales
- ADEME** Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
- AFNOR** Association Française de NORmalisation
- BRAMM** Biosurveillance des Retombées Atmosphériques des Métaux par les Mousses
- BRGM** Bureau de Recherches Géologiques et Minières
- CATAENAT** Charge d'Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes Naturels Terrestres
- CEE–NU** Commission Économique pour l'Europe des Nations Unies
- CEN** Comité Européen de Normalisation
- CITEPA** Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique
- CLRTAP** *Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution* (Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance)
- CNRS** Centre National de la Recherche Scientifique
- CRPG** Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, UMR 7358 CNRS/UL, Nancy
- CV** Coefficient de Variation
- EcoLab** Laboratoire Écologie Fonctionnelle et Environnement, UMR 5245 CNRS/UPS/INPT, Toulouse
- EHESS** École des Hautes Études en Sciences Sociales
- EMEP** *European Monitoring and Evaluation Programme*
- ENSAT** École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse
- ESP** *European Standard Pollution*
- ETM** Éléments Traces Métalliques
- GERM** *Geochemical Earth Reference Model*
- GET** Géosciences Environnement Toulouse, UMR 5563 CNRS/UPS/IRD, Toulouse (ex LMTG)
- HAP** Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
- IA** Indice d'Altération environnementale (IA en anglais pour *Index of environmental Alteration*)
- IAEA** *International Atomic Energy Agency* (AIEA en français pour Agence Internationale d'Énergie Atomique)
- IBLE** Indice Biologique des Lichens Épiphytes
- ICP** *International Cooperative Programme* (Programme International de Coopération, PIC)
- ICP–MS** *Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry* (spectromètre de masse couplé à une torche à plasma)
- ICP–OES** *Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry* (spectromètre d'émission optique couplé à une torche à plasma)
- IN** Indice de Naturalité (IN en anglais pour *Index of Naturality*)

**INPT** Institut National Polytechnique de Toulouse  
**INSEE** Institut National de la Statistique et des Études Économiques  
**IP** Indice de Pollution  
**IPA** Indice de Pureté de l'Air (IAP en anglais pour *Index of Atmospheric Purity*)  
**INERIS** Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques  
**INRS** Institut National de Recherche et de Sécurité  
**INVS** Institut National de Veille Sanitaire  
**IQA** Indice de Qualité de l'Air  
**IRD** Institut de Recherche pour le Développement  
**iREP** Registre français des Émissions Polluantes  
**LAURE** Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Énergie  
**MEB** Microscope Électronique à Balayage (SEM en anglais pour *Scanning Electron Microscope*)  
**MEDDE** Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie  
**MERA** Mesure des Retombées Atmosphériques humides  
**MET** Microscope Électronique à Transmission (TEM en anglais pour *Transmission Electron Microscopy*)  
**OMS** Organisation Mondiale de la Santé  
**OMP** Observatoire Midi-Pyrénées  
**ONF** Office National des Forêts  
**PAAS** *Post-Archean Australian Shale* (schiste australien post-Archéen)  
**PDB** *Pee Dee Belemnite*  
**PDU** Plan de Déplacements Urbains  
**PM** *Particulate Matter* (particules)  
**PPA** Plan de Protection de l'Atmosphère  
**PRQA** Plan Régional pour la Qualité de l'Air  
**REE** *Rare Earth Elements* (terres rares)  
**RENECOFOR** Réseau National de suivi à long terme des ÉCOsystèmes FORestiers  
**RNSA** Réseau National de Surveillance Aérobiologique  
**UCC** *Upper Continental Crust* (croûte continentale supérieure)  
**UFC** Université de Franche-Comté  
**UIOM** Unité d'Incinération des Ordures Ménagères  
**UL** Université de Lorraine  
**UPS** Université Paul Sabatier / Toulouse III  
**USGS** *United States Geological Survey* (institut d'études géologiques des États-Unis)  
**VDL** Valeur de Diversité Lichénique

## Résumé

La contamination atmosphérique par les métaux/métalloïdes (As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn...) et par les composés azotés impacte durablement les écosystèmes. L'évaluation des dépôts atmosphériques responsables de ces effets néfastes reste éparse car complexe, en particulier dans les environnements éloignés des sources de contamination comme les massifs forestiers. La prospection et l'estimation des éléments traces et de l'azote apportés dans ces dépôts ont été réalisées à l'échelle nationale à travers deux approches de biosurveillance par les lichens et les mousses : la bioaccumulation et la bioindication. L'enregistrement des éléments traces par les organismes indique une forte pression lithogénique dans ces milieux éloignés des sources directes, qui s'inclut dans le bruit de fond géochimique (*e. g.* Al, As, Co, Cr, Fe, Ni et Ti). Des sources additionnelles issues des activités anthropiques plus locales complètent régionalement les cortèges des éléments chimiques enregistrés (Cd, Cu, Sb ou Zn). La comparaison des échantillons de lichens et de mousses avec des spécimens historiques d'herbiers nous permet de retrouver ce contexte régional durant les siècles passés, et notamment de conforter les signatures lithologiques à travers le temps grâce aux terres rares. Ainsi, l'utilisation du charbon fossile apparaît être la source de contamination métallique dominante durant la fin du XIX<sup>e</sup> siècle et le début du XX<sup>e</sup> siècle, et plus récemment, une source additionnelle comme le transport routier (cas de Pb) a pu être notée. En parallèle, des facteurs influençant la bioaccumulation des métaux ont été testés : l'espèce considérée joue sur la capture des particules atmosphériques à travers la morphologie du thalle, et l'écorce support ne présente que peu d'influence. En considérant les signatures des dépôts atmosphériques, la végétation au travers des pluviollessivats apparaît influencer davantage les mousses terricoles que les lichens corticoles, ces derniers étant plus représentatifs des dépôts totaux. Des expérimentations de sorption/désorption montrent un processus rapide d'accumulation (une semaine) pour Pb et Cd, mais ne montrent ni compétition entre les métaux bioaccumulés, ni influence du lessivage sur la bioaccumulation. De nouvelles données concernant la sensibilité des espèces lichéniques face aux polluants métalliques ont pu être obtenues à partir de relevés de bioindication couplés à des analyses statistiques multivariées.

**mots clefs :** lichens, métaux, azote, terres rares, isotopie, herbiers, mousses, écorces, bioaccumulation, bioindication

## Abstract

The atmospheric contamination by metals/metalloids (As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn...) and by nitrogen compounds impact the ecosystems. The atmospheric deposition is responsible of these harmful effects and its evaluation is complex and missing, particularly in remote environments like forest areas. The monitoring of trace element and nitrogen deposition at the national scale is carried out through two different approaches of biomonitoring by lichens and mosses: bioaccumulation and bioindication. The metal bioaccumulation points out a strong lithogenic pressure in these remote areas that is included in the geochemical background (*e. g.* Al, As, Co, Cr, Fe, Ni and Ti). Additional sources from more local anthropogenic activities are responsible for the regional context by the accumulation of other chemical elements (Cd, Cu, Sb or Zn). The comparison of current samples with herbarium specimens allows us getting back to historical regional influence one and half century ago, including consolidating the lithological influence over the time by rare earth elements. The use of fossil coal appears as a dominant source of metallic contamination in the late 19<sup>th</sup> century and the beginning 20<sup>th</sup> century. In parallel, the factors influencing the bioaccumulation of metals were evaluated: the entrapment of atmospheric particles is influenced by the morphology of the thallus but not by the bark. Considering the atmospheric deposition signature, vegetation *via* throughfall was found to be more influent for terricolous mosses than for corticolous lichens. Additional experiments of sorption/desorption showed a quick accumulation process (one week) for Pb and Cd, but neither metal competition, nor leaching influence on bioaccumulation were highlighted. New data on lichen species sensitivity to metal pollutants have been compiled through multivariate statistical analysis.

**keywords:** lichens, metals, nitrogen, rare earth elements, isotopes, herbaria, mosses, barks, bioaccumulation, bioindication