



**HAL**  
open science

# Caractérisation et quantification des Eléments Traces Métalliques dans les dépôts et les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe - Mise en place d'indicateurs de la Qualité de l'Air.

Sophie Veschambre

► **To cite this version:**

Sophie Veschambre. Caractérisation et quantification des Eléments Traces Métalliques dans les dépôts et les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe - Mise en place d'indicateurs de la Qualité de l'Air.. Matériaux. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2006. Français. NNT : . tel-00118082

**HAL Id: tel-00118082**

**<https://theses.hal.science/tel-00118082>**

Submitted on 4 Dec 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE DE PAU ET DE PAYS DE L'ADOUR**  
*Ecole Doctorale des Sciences Exactes et de leurs Applications*

## **THESE**

pour obtenir le grade de

## **DOCTEUR**

**Spécialité**  
***Environnement et Matériaux***

présentée et soutenue publiquement par

**Sophie VESCHAMBRE**

Le 25 Avril 2006

---

**CARACTERISATION ET QUANTIFICATION DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LES  
DEPOTS ET LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES DE LA VALLEE D'ASPE (PYRENEES).  
MISE EN PLACE D'INDICATEURS DE LA QUALITE DE L'AIR LIES AU TRAFIC ROUTIER.**

---

***Directeur de thèse : O.F.X. DONARD***

## **JURY**

<b>A. ALASTUEY</b> , <i>Rapporteur</i>	Professeur (Instituto de las Ciencias de la Tierra, Barcelone, Espagne)
<b>R. LOSNO</b> , <i>Rapporteur</i>	Professeur (LISA, Université Paris VII)
<b>J. CARIGNAN</b>	Ingénieur de recherche (CRPG, CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy)
<b>O. DONARD</b>	Directeur de Recherche (LCABIE, CNRS UMR 5034, UPPA)
<b>C. ELICHEGARAY</b>	Ingénieur (Chef département Air, ADEME)
<b>F. GROUSSET</b>	Directeur de Recherche (DGO, CNRS UMR 5805, université de Bordeaux I)
<b>D. AMOUROUX</b> , <i>invité</i>	Chargé de Recherche (LCABIE, CNRS UMR 5034, UPPA)
<b>B. BENECH</b> , <i>invité</i>	Directeur de recherche (LA-CRA, CNRS UMR 5560, université de Toulouse)

## Présentation du travail

La connaissance de la contamination de l'environnement par les métaux traces s'est développée au cours du 20<sup>ème</sup> siècle afin d'expliquer le comportement des métaux, leurs impacts sur les écosystèmes et sur la santé humaine. La production industrielle, la génération d'énergie et le trafic routier ont accru de façon significative le niveau de ces polluants métalliques dans l'environnement global. Les cycles biogéochimiques de ces éléments sont désormais notablement affectés par les activités humaines.

Parmi les trois biotopes terrestres, l'atmosphère constitue un milieu éminemment complexe et fortement influencé par les activités humaines. Les phénomènes de pollutions métalliques à petite (locale ou régionale), moyenne (continentale) et grande échelle (hémisphère Nord), sont assez bien documentés en terme d'émission, de transport et d'impact. Les vallées de montagne constituent des milieux confinés et elles sont considérées comme étant faiblement polluées. Elles sont néanmoins en interaction avec les émissions de moyennes et de grandes échelles. Ces zones de montagne situées sur les continents sont peu étudiées et faiblement documentées en terme d'impact par les pollutions locales et extérieures.

Le travail entrepris vise à acquérir une meilleure connaissance de la composition de l'atmosphère en zone de montagne et des relations entre les émissions locales et le transport à grande échelle. Cette étude a pour cadre la vallée d'Aspe (Pyrénées) et elle a pour objectif d'établir une référence de la pollution atmosphérique des éléments traces liés au trafic routier.

Le premier chapitre (A) est consacré à l'exposé de la problématique scientifique. L'ouverture du tunnel du Somport au transport routier international pose le contexte de cette étude : caractériser et quantifier les émissions du trafic routier dans la vallée d'Aspe. Les émissions, le transport et le dépôt, des particules et des éléments associés aux émissions des automobiles sont présentés. Le contexte géographique et microclimatique de la vallée d'Aspe sont également exposés car ils conditionnent le devenir des émissions locales en fonction des conditions synoptiques des masses d'air. Les aérosols, vecteurs de transport de la pollution métallique, sont étudiés dans des matrices environnementales représentatives de la qualité de l'air (dépôts humides, particules atmosphériques et lichens). Les objectifs généraux et la mise en œuvre de ce travail sont également présentés.

Ce travail a nécessité la mise en place de protocoles ultra-traces pour la quantification des éléments traces, ainsi qu'une stratégie d'échantillonnage spatiale et temporelle, nécessaire à la détermination des facteurs contrôlant le devenir des polluants. Les méthodes et les outils de prélèvements et d'analyses sont exposés dans les chapitres B et C.

Les résultats des indicateurs de la qualité de l'air sont présentés séparément pour les neiges fraîches, les dépôts humides, les particules atmosphériques et les lichens. Les gammes de concentrations des éléments permettent de situer le niveau de pollution de la vallée d'Aspe et d'établir une référence avant l'intensification

du trafic routier. Les résultats obtenus pour les indicateurs de la qualité de l'air (chapitres D, E, F et G) sont exprimés en fonction de leurs variabilités spatiales et temporelles. La variabilité spatiale dans la vallée d'Aspe comprend un gradient nord-sud le long de l'axe routier de la basse vers la haute vallée d'Aspe, et un gradient altitudinal par rapport à l'axe routier. La variabilité temporelle est étudiée à partir du suivi des indicateurs de la qualité de l'air durant seize mois (dépôts humides et particules atmosphériques), puis en hiver (neige, lichen) et en été (lichen) et enfin, avant l'ouverture du tunnel du Somport en 2002 et après en 2004 pour les lichens. Des relations entre les fluctuations des concentrations des éléments, des traceurs de pollution et des paramètres météorologiques sont mises en évidence. Elles permettent de déterminer les processus de transport prépondérants qui contrôlent les apports en éléments traces métalliques (ETM). L'enrichissement des ETM et les traceurs des émissions naturelles et anthropiques (rapports élémentaires et rapports isotopiques du plomb) dans les matrices environnementales permettent d'évaluer l'impact de la pollution du transport à grande échelle, sur les émissions locales de la vallée d'Aspe.

## Sommaire général

<b>Chapitre A : Problématique scientifique.....</b>	<b>5</b>
Partie I : Pollution atmosphérique et écosystème de montagne	
Partie II : Les traceurs des émissions atmosphériques	
Partie III : Les indicateurs de la qualité de l'air	
<b>Chapitre B : Matériels et méthodes de prélèvement.....</b>	<b>49</b>
1. Météorologie et trafic routier	
2. Méthodologies de prélèvements des neiges fraîches	
3. Méthodologies de prélèvements des dépôts humides	
4. Méthodologie de prélèvements des particules atmosphériques	
5. Méthodologies de prélèvements des lichens	
<b>Chapitre C : Méthode et validation des analyses.....</b>	<b>87</b>
Partie I : Procédures d'analyses des métaux et des rapports isotopiques du plomb dans des échantillons de neiges fraîches et d'eaux de pluie par USN-ICP-MS.	
Partie II : Procédures d'analyses des particules atmosphériques et des lichens.	
<b>Chapitre D : Apports des ETM lors d'évènements neigeux.....</b>	<b>131</b>
Partie I : Caractéristiques hydrologiques des dépôts et de la période d'échantillonnage	
Partie II : Eléments traces et ultra traces Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U dans les dépôts neigeux de la Vallée d'Aspe.	
Partie III : Sources du plomb dans les dépôts neigeux de la vallée d'Aspe.	
<b>Chapitre E : Evolutions temporelles et spatiales des dépôts humides de la vallée d'Aspe.....</b>	<b>193</b>
Partie I : Caractéristiques hydrologiques des dépôts, de la zone et de la période d'échantillonnage	
Partie II : Concentrations des ETM dans les dépôts humides	
Partie III : Signatures élémentaires des ETM et composition isotopiques du plomb dans les dépôts humides.	
<b>Chapitre F : Evolutions temporelles et spatiales des particules atmosphériques de la vallée d'Aspe - Caractérisation des émissions du trafic routier dans le tunnel du Somport.....</b>	<b>253</b>
Partie I : Identification de la source du trafic routier dans le tunnel du Somport.	
Partie II : Concentrations et compositions des particules atmosphériques dans la vallée d'Aspe.	
Partie III : Facteurs influençant la variabilité des concentrations des éléments dans les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe.	
Partie IV : Signatures élémentaires et compositions isotopiques plomb dans les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe.	
<b>Chapitre G : Bioindications spatiales et saisonnières des lichens.....</b>	<b>339</b>
Partie I : Variabilité des concentrations des ETM et des éléments mineurs dans les lichens	
Partie II : Facteurs contrôlant la bioaccumulation.	
<b>Conclusion.....</b>	<b>397</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>405</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>417</b>

# Problématique scientifique



## Table des matières chapitre A

<b>PARTIE I : POLLUTION ATMOSPHERIQUE ET ECOSYSTEME DE MONTAGNE.....</b>	<b>9</b>
I.1. CONTEXTE DE L'ETUDE : OUVERTURE DU TUNNEL DU SOMPORT DANS LA VALLEE D'ASPE.....	9
I.2. CONTEXTE GEOGRAPHIQUE DE LA ZONE DE MONTAGNE.....	12
I.3. LES AEROSOLS, LES METAUX ET LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE.....	17
<b>PARTIE II : LES TRACEURS DES EMISSIONS ATMOSPHERIQUES.....</b>	<b>29</b>
II.1. LES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU PLOMB.....	29
II.2. UTILISATION DES RAPPORTS ELEMENTAIRES ET DES FACTEURS D'ENRICHISSEMENTS.....	35
<b>PARTIE III : LES INDICATEURS DE LA QUALITE DE L'AIR.....</b>	<b>37</b>
III.1. LES DEPOTS HUMIDES.....	37
III.2. LES INDICATEURS VEGETAUX : LES LICHENS.....	40
III.3. LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES.....	44
III.4. MOYENS MIS EN ŒUVRE.....	46



## Liste des tableaux chapitre A

<i>Tableau 1: Bilan des émissions de V, Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb et Pb en Europe et dans le monde (Pacyna et Pacyna, 2001).</i> .....	22
<i>Tableau 2: Estimation des émissions naturelles des métaux dans l'atmosphère.</i> .....	25
<i>Tableau 3: Les éléments métalliques liés aux émissions des véhicules.</i> .....	26
<i>Tableau 4: Rapports isotopiques du plomb des sources naturelles et dans les échantillons environnementaux.</i> .....	30
<i>Tableau 5: Rapports isotopiques du plomb des sources industrielles.</i> .....	32
<i>Tableau 6: Rapports isotopiques du plomb des sources liées au trafic routier.</i> .....	33
<i>Tableau 7: Rapports élémentaires Cu/Sb, Zn/Cu, Zn/Pb et Sb/Cd des émissions anthropiques dans l'atmosphère.</i> .....	36
<i>Tableau 8: Types de collecte et d'études des retombées humides atmosphériques rencontrées dans la bibliographie ...</i>	38

## Liste des figures chapitre A

<i>Figure 1 : Schéma du trafic routier transpyrénéen.</i> .....	9
<i>Figure 2 : Les objectifs de l'ORQUE.</i> .....	11
<i>Figure 3 : Brise de montagne et phénomène d'inversion de températures.</i> .....	12
<i>Figure 4 : Situation de la vallée d'Aspe dans la chaîne des Pyrénées.</i> .....	13
<i>Figure 5 : Photographies et géomorphologie de la vallée d'Aspe.</i> .....	14
<i>Figure 6 : Blocage des masses d'air en altitude et écobuage dans la vallée d'Aspe.</i> .....	15
<i>Figure 7: Émissions - transports – dépôts des éléments métalliques (division de la recherche sur les processus (ARQ, Canada, de la direction de la recherche sur la qualité de l'air).</i> .....	17
<i>Figure 8 : Abondance des éléments dans le charbon et le pétrole par rapport à leur abondance dans la croûte terrestre. Les droites correspondent à un enrichissement nul par rapport au Fer (Briblecombe, 1996).</i> .....	18
<i>Figure 9 : Répartition granulométrique des particules atmosphériques (Whitby et Sverdrup, 1980).</i> .....	19
<i>Figure 10 : Coefficient de lessivage suivant la taille des aérosols en fonction des précipitations (Zhao et Zheng, 2006).</i> .....	27
<i>Figure 11 : Schéma des mécanismes principaux des métaux déposés sur la surface des lichens (Williamson et al., 2004).</i> .....	42

## Partie I : Pollution atmosphérique et écosystème de montagne

### I.1. Contexte de l'étude : ouverture du tunnel du Somport dans la Vallée d'Aspe

L'ouverture du tunnel du Somport dans le parc national des Pyrénées en Janvier 2003 prévoit une augmentation de la circulation des camions dans la Vallée d'Aspe (Pyrénées Atlantiques) sur le long terme. Les prévisions officielles misent sur un trafic de 2342 véhicules/jour dont 468 camions. Des chiffres contestés par les opposants au tunnel qui estiment que le trafic, notamment celui des poids lourds, sera nettement supérieur. Ce nouvel accès à haut débit est destiné au transport routier international. Il a été conçu dans le but de désengorger les passages transfrontaliers, du Perthus et de Biriadou, entre la France et l'Espagne (figure 1). L'accroissement du trafic laisse envisager une augmentation des taux d'émissions des contaminants et des retombées locales influant sur la qualité de l'air de la vallée d'Aspe et sur les écosystèmes de montagne (Delétraz, 2002).

Dans les Pyrénées, à la pollution de fond, aux pollutions industrielles du piémont, aux pollutions agricoles, s'ajoute désormais la pollution issue du trafic routier.

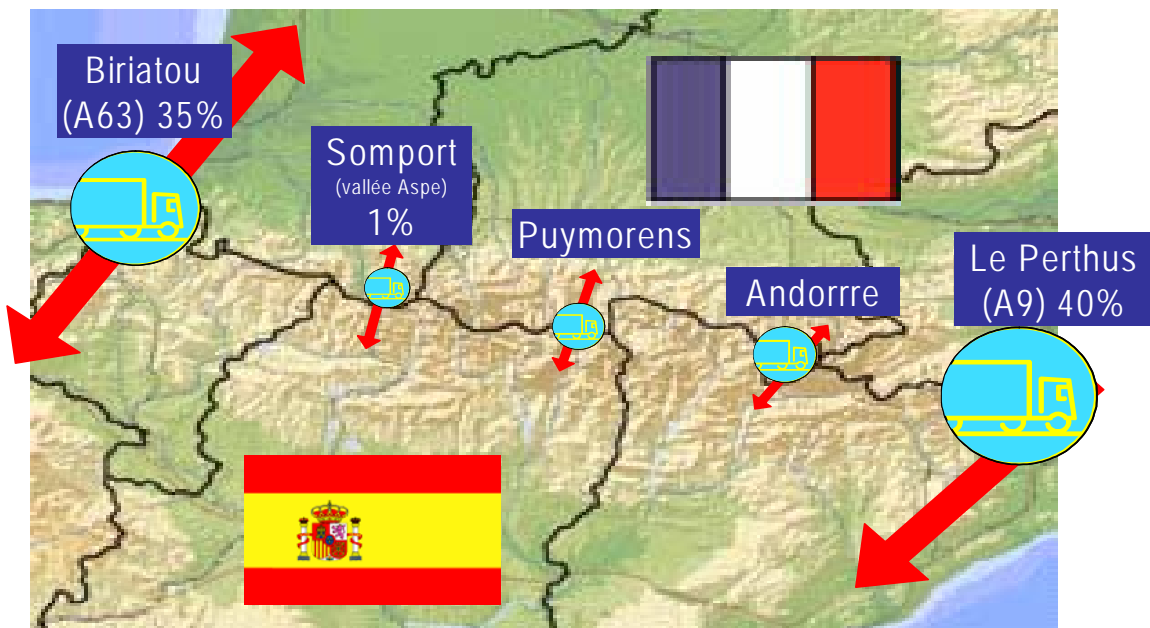


Figure 1 : Schéma du trafic routier transpyrénéen.

La prise de conscience générale, au cours de ces dernières décennies, a motivé le développement de nouvelles technologies s'accordant à voir les émissions polluantes diminuées. Ainsi, l'utilisation des essences sans plomb a eu une incidence positive directe sur l'environnement mais qui reste préoccupante face à l'augmentation du trafic et au temps de résidence du Pb dans l'environnement (Piron-Frenet, 1994). Les véhicules dotés de pots catalytiques et de filtres ont permis une diminution importante des émissions

d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des particules. Cependant, une nouvelle pollution apparaît due au rejet des platinoïdes, de métaux et des métalloïdes (Rauch et al., 1999, Barbante et al., 1999, Veysseyre et al., 2001b, CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), 2005). Il est établi que les véhicules à moteur diesel sont une source majeure de particules fines et de HAP dans l'atmosphère (Pagotto, 1999, Shi et al., 2000, Lin et al., 2005). Les métaux et les métalloïdes émis par les gaz d'échappements, les pneumatiques, l'usure mécanique et l'abrasion des huiles et lubrifiants des automobiles, sont nombreux et se trouvent à de fortes concentrations dans l'environnement. Les éléments Pb, Cd, Zn, Ba, Cu, Mn, Sn, Sb, Ni, Hg, Cr et V caractérisent les émissions du trafic routier (Pagotto, 1999, Councell et al., 2004, Birmili et al., 2006). Ces éléments chimiques ont un impact direct sur l'environnement du fait de leur toxicité et de leur accumulation dans les chaînes trophiques. La recherche sur les rejets est assez bien documentée, mais la localisation et l'importance des retombées ont fait l'objet de moins d'attention. Bien que les mesures dans les dépôts neigeux (Barbante et al., 1997, Veysseyre et al., 1998) et dans les aérosols (Tuomi et al., 2003) des zones polaires montrent l'influence des émissions anthropiques mondiales, les vallées de montagne plus proches des centres urbains et industriels sont peu étudiées. C'est pourquoi il est indispensable d'établir et de développer de nouvelles méthodes de contrôle de la qualité de l'air et des retombées en zone de montagne.

L'émission et les retombées des pollutions liées au trafic routier ont donc été principalement mesurées dans les zones urbaines puis rurales. Dans les zones de relief, et plus précisément dans une vallée encaissée, il est important de signaler que la dispersion des éléments polluants dans l'atmosphère est limitée, et que les véhicules automobiles, du fait de la pente, augmentent leurs rejets polluants (Marick et al., 1999, Pagotto, 1999, Etchelecou et al., 2001). Ainsi, des travaux récemment réalisés dans les Alpes ont montré la présence de métaux lourds et métalloïdes dans les neiges (Barbante et al., 1999, Van de Velde et al., 1999, Van de Velde et al., 2000, Veysseyre et al., 2001). De telles investigations demandent un matériel spécifique, un protocole ultra-propre et un contrôle qualité pour les procédures analytiques (Barbante et al., 1999). A ce jour, nous disposons de peu d'informations sur la qualité de l'air dans les vallées pyrénéennes et aucun réseau de surveillance n'a été mis en place. Toutefois, les retombées des gaz NO<sub>2</sub> ont fait l'objet d'une étude dans la vallée d'Aspe (Delétraz, 2002). Les travaux de Delétraz, (2002), et de Etchelecou et al., (2001), ont montré la fragilité des écosystèmes de montagne et une inégalité face aux composés azotés (NO<sub>x</sub>).

**Cette étude a été cofinancée par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et l'Observatoire de Recherche sur la Qualité de l'Environnement (ORQUE) (Région Aquitaine) :**

Le suivi sur le long terme de la qualité de l'environnement peut être réalisé par la mise en place d'un dispositif d'archivage d'échantillons représentatifs d'écosystèmes donnés. Cette approche repose sur le prélèvement de divers échantillons appartenant à un écosystème donné (végétaux, sols, sédiments, matériaux biologiques), une caractérisation des contaminants chimiques inorganiques et organiques, et un stockage sur le long terme

dans des conditions préservant l'intégrité chimique de ces échantillons (figure 2). Ainsi, le projet ORQUE prévoit un archivage des échantillons afin d'établir une banque de données sur la qualité des milieux naturels tels que dont la vallée d'Aspe dans les Pyrénées.

L'intégration du concept d'archivage permet d'ajouter une dimension importante dans la surveillance des milieux. Elle permet d'enregistrer, de documenter et de suivre l'historique d'une contamination, et ainsi de revenir dans le futur sur des questions non formulées à l'heure actuelle. Les informations issues de ces données permettront de mesurer l'efficacité des solutions entreprises dans les milieux considérés et d'optimiser leur gestion. Elles serviront également de base pour des critères de décision en matière de réglementation. De plus, il sera possible de mettre en évidence les dérives fines de détérioration de la qualité des milieux.

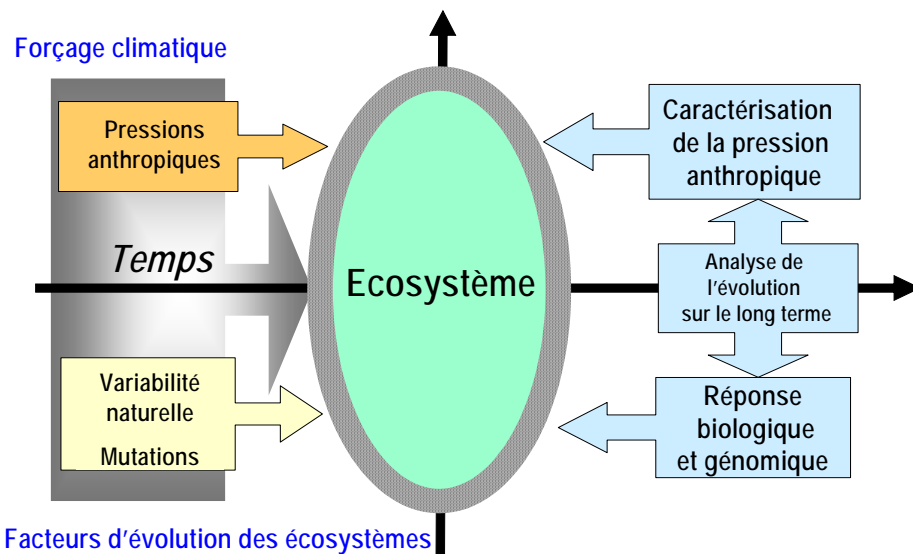


Figure 2 : Les objectifs de l'ORQUE.

L'objectif principal de l'étude est de caractériser et de quantifier les éléments traces métalliques (ETM) en vallée d'Aspe et l'impact des émissions du trafic routier sur la qualité de l'air. Cette étude s'est donc intéressée aux douze éléments traces métalliques (ETM) suivant : V, Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb, U. Une partie des travaux a été réalisée avant l'ouverture du tunnel et a pour but d'établir un état 'zéro' de référence de la pollution atmosphérique.

Les principaux objectifs sont :

- (i) La mise en place d'indicateurs de la qualité de l'air en zone de montagne pour les ETM dans les particules atmosphériques et les retombées humides (neiges et pluies). Evaluation des paramètres et définition d'un suivi sur le long terme.
- (ii) La détermination du transport des polluants (ETM) à différentes échelles de temps et d'espace : transports à grande échelle, transfrontalier et local, transport en fonction du gradient d'altitude.
- (iii) L'évaluation de l'impact du transport routier sur les dépôts des ETM dans les écosystèmes de montagne par le biais de système accumulateur naturel tel que les lichens corticoles.

## 1.2.Contexte géographique de la zone de montagne

### 1.2.1. Dispersion et transport des polluants en zone de montagne

Les études en zone de montagne permettent de déterminer les émissions anthropiques locales dont les sources sont limitées, en comparaison de celles des zones urbaines. Les émissions de polluants, leur transport et leur dispersion dépendent des facteurs climatiques et de la dynamique atmosphérique. Bien que ces zones soient faiblement anthropisées, elles peuvent enregistrer des niveaux de contamination élevés pour la santé humaine et les écosystèmes de montagne (Deletraz, 2002, Marchand, 2003, Ramis et Benech, 2005).

Ainsi, les écoulements qui améliorent la dispersion et le mélange des masses d'air sont les brises de montagne (figure 3). Les facteurs qui limitent la dispersion en zone de montagne sont la morphologie des vallées et les écoulements locaux qui se traduisent entre autre par des phénomènes d'inversion de température (figure 3).

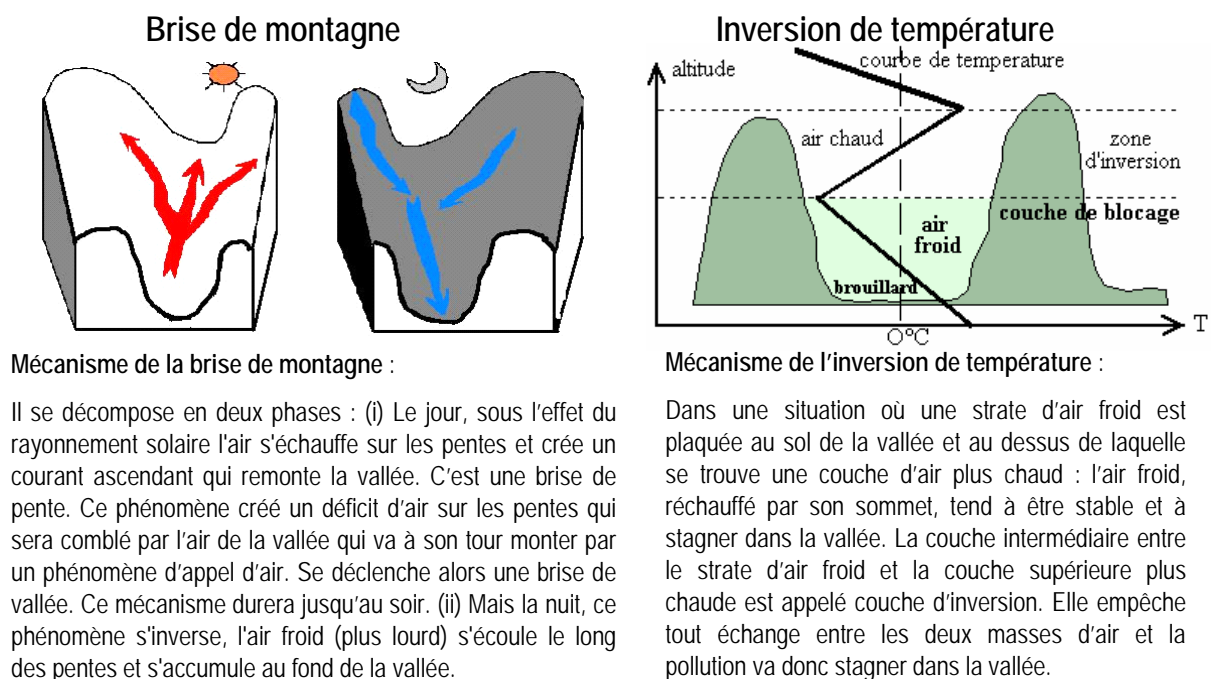


Figure 3 : Brise de montagne et phénomène d'inversion de températures.

Par exemple, des travaux dans les vallées alpines (Marchand, 2003) sur les aérosols organiques ont mis en évidence :

- (i) des apports anthropiques plus importants durant l'hiver où les concentrations en HAP sont similaires aux grands centres urbains

- (ii) malgré l'absence de transport routier dans la vallée de Chamonix, les concentrations élevées montrent l'impact des combustions de bois (chauffage domestique)

- (iii) l'influence des conditions météorologiques et de la géomorphologie des vallées dans la dispersion des polluants.

## I.2.1. Zone d'étude : La vallée d'Aspe

### I.2.1.1. Caractéristiques géographiques

La vallée d'Aspe se situe dans le département des Pyrénées Atlantiques sur l'axe nord-sud reliant les villes d'Oloron Sainte Marie en France et de Jaca en Espagne. Le prolongement espagnol est la vallée d'Aragon, qui suit le Rio Aragon et descend depuis le col du Somport jusqu'à Jaca (figure 4).

Treize communes composent la vallée d'Aspe regroupées dans le canton d'Accous. Sa superficie est d'environ 489.43 km<sup>2</sup>, pour une densité d'environ 6 habitants au km<sup>2</sup>. L'altitude varie entre 300 m et 2606 m au pic de Sesque.

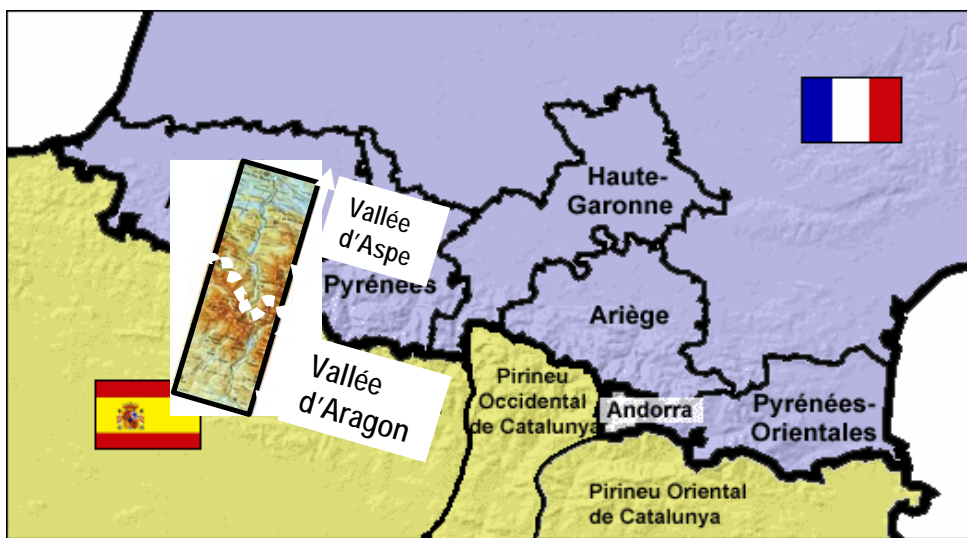


Figure 4 : Situation de la vallée d'Aspe dans la chaîne des Pyrénées.

#### I.2.1.1.1. Climat :

La vallée d'Aspe est dominée par les premiers hauts sommets des Pyrénées que rencontrent les perturbations océaniques. Elle appartient à la zone du climat tempéré océanique des latitudes méridionales et plus précisément du climat subaquitain. Cette partie de la chaîne pyrénéenne subit de nombreuses influences qui permettent de nuancer son climat par rapport au piémont pyrénéen et aux autres vallées du système montagneux. Les vents dominants viennent de l'Atlantique ou du sud. Ils sont respectivement porteurs d'humidité et de la chaleur (effet de foehn). La proximité de l'Espagne donne à la vallée une nuance méridionale avec l'anticyclone ibérique débordant parfois sur le versant français.

#### I.2.1.1.2. Géomorphologie :

La vallée d'Aspe a le profil type d'une vallée glaciaire. Les étroitures dans la haute vallée (gorges d'Enfer, Esquit, Escot) correspondent à des roches dures où le glacier a eu du mal à marquer son passage. Ce sont

les eaux torrentielles du gave d'Aspe qui ont donné un profil en V (figure 5). Les vallons de la basse vallée (vallon d'Urdos, Bedous, Sarrance) ont été usés par le glacier trouvant des roches plus tendres, donnant un profil en U caractéristique (figure 5). Dans la haute vallée d'Aspe, étroite et encaissée, le mouvement local des masses d'air est un facteur très important qui conditionne la stagnation ou non de la pollution atmosphérique.



Figure 5 : Photographies et géomorphologie de la vallée d'Aspe.

### I.2.1.2. Dynamique atmosphérique et climatologie

Le Programme Ecosystèmes Transports (ETP) (Etchelecou et al., 2001), a permis de distinguer les caractéristiques topographiques et microclimatiques sur la dispersion des  $\text{NO}_x$  en haute et en basse vallée d'Aspe. Une classification des différentes situations synoptiques et de leur incidence sur les écoulements d'air des vallées d'Aspe et d'Aragon a été réalisée par le Laboratoire d'Aérodynamique de Lannemezan (Ramis et Benech, 2005) pour mieux comprendre les circulations du flux dans les vallées et les effets de blocage.

#### *I.2.1.2.1. Classification de l'origine des masses d'air (flux synoptiques) (Ramis et Benech, 2005) :*

- 40% des masses d'air qui transitent au dessus des Pyrénées proviennent du sud-ouest (SO) après avoir séjourné sur l'Afrique de l'ouest ou le Portugal et l'Espagne
- 36% ont une origine du nord-ouest (NO) et viennent donc de l'océan Atlantique
- 20% ont une origine continentale nord-est (NE)
- 4% seulement une origine méditerranéenne sud-est (SE).

Les vents moyennés sur la journée sont faibles pour les situations de SE (<10 m/s), modérés pour les situations de NE (de 10 à 20 m/s). Pour les situations de SO et NO les vents peuvent alors atteindre 20 à 30 m/s et des situations à vent faible sont aussi présentes pour ces deux flux.

*1.2.1.2.2. La climatologie en vallées d'Aspe et d'Aragon :*

Les vents sont bien canalisés par les vallées et leurs intensités sont de faibles à modérées, avec des vents parfois violents sur les sommets. Il apparaît clairement une alternance des directions entre le jour et la nuit traduisant le fait que les brises de montagne, montantes le jour et descendantes la nuit, sont un élément majeur des circulations de l'air près du sol dans ces vallées (figure 3). Ces brises ont pour conséquence un transfert de la pollution de la basse vers la haute vallée pendant la journée et inversement la nuit. Dans d'autres situations, les vents synoptiques créent un champ de pression qui est modifié par le relief. Ce dipôle de pression, lié à la surpression amont et à la dépression aval, entraîne des écoulements des masses d'air bloqués dans la basse vallée d'Aspe.

Concernant, les températures atmosphériques, la basse vallée d'Aragon présente la plus grande amplitude thermique diurne avec des températures nocturnes plus basses. D'autres part, les précipitations sont plus importantes en vallée d'Aspe qu'en vallée d'Aragon.

*1.2.1.2.3. Classement des situations d'écoulement des masses d'air dans la vallée d'Aspe par schéma type :*

En dehors de quelques cas particuliers, on peut classer les situations d'écoulement dans la vallée en quatre groupes :

- (i) vent de nord au col du Somport affectant la vallée d'Aragon partiellement ou en totalité et des brises se développant en vallée d'Aspe
- (ii) vent de sud au col du Somport affectant la vallée d'Aspe partiellement ou en totalité et des brises se développant en vallée d'Aragon
- (iii) vents de nord ou de sud affectant l'ensemble des deux vallées partiellement ou en totalité
- (iv) brises se développant dans les deux vallées par situation anticyclonique affectant peu l'écoulement dans les vallées.

Les situations où les masses d'air sont confinées dans la vallée et ne permettent pas la dispersion des polluants (figures 4 et 6) se présentent pour 38% des cas de nord et pour 33% des cas de sud.



Figure 6 : Blocage des masses d'air en altitude et écobuage dans la vallée d'Aspe.



#### *1.2.1.2.4. Incidence du flux des masses d'air sur les polluants primaires et secondaires :*

Dans leur étude Ramis et Benech, 2005, ont déterminé que les polluants primaires sont bien liés au trafic routier et sont pour une grande part des oxydes d'azote. Au contraire l'origine régionale ou synoptique est plus significative pour le monoxyde de carbone (CO) et les particules atmosphériques de diamètre inférieur à 10 µm (PM10). Il en est de même pour l'ozone qui a une origine de plus grande échelle

L'ensemble des mesures en altitude montre donc qu'il y a une influence de l'origine de la masse d'air sur les concentrations en ozone, CO et en PM10. Les masses d'air d'origine océanique sont moins chargées en ozone, en CO et en particules que les masses d'air d'origine continentale. Les situations de sud-ouest fréquentes sur les Pyrénées sont assez proches de celles de nord-ouest (Ramis et Benech, 2005).

#### **1.2.1.3. Trafic routier**

La vallée d'Aspe est un axe majeur d'échange entre la France et l'Espagne pour les véhicules légers et les poids lourds. Les véhicules sont dénombrés à Sarrance (basse vallée d'Aspe) et à Urdos (haute vallée d'Aspe) qui est le dernier village avant l'entrée du tunnel.

En 1999, d'avril à août, ont été dénombrés environ 220 poids lourds par jour à Sarrance et 120 à Urdos. Le trafic des véhicules légers est plus important, environ 3000 par jour à Sarrance et 1200 à Urdos (Etchelecou et al., 2001).

Depuis l'ouverture du tunnel du Somport, le passage des poids lourds est en moyenne de 270 par jour à Sarrance et de 180 à Urdos. Le passage des véhicules légers est de 3000 à Sarrance et de 1350 à Urdos.

#### **1.2.2. L'activité industrielle en Béarn**

Dans le piémont pyrénéen, les industries les plus polluantes sont celles du traitement des hydrocarbures et des gaz, de la chimie (site de Lacq) et de l'incinération des déchets ménagers (UIOM) sur le site de Lescar (DRIRE, 1999, WEB). L'industrie agroalimentaire est importante avec la présence de Lindt & Sprungli.

Dans le haut Béarn (piémont des vallées) la métallurgie est présente avec Toyal Europe (pâtes et poudres d'aluminium), Honsel Fonderie Messier (fonderie de magnésium et d'aluminium), PCC France (fonderie de précision et du titane, de l'acier et des superalliages), Federal Mogul (métallurgie des poudres). On trouve aussi une décharge à Oloron-Sainte-Marie.

Il faut ajouter aux activités industrielles et au trafic routier de la vallée d'Aspe et du piémont pyrénéen, diverses activités dont l'agriculture et les feux de biomasse (comme l'écobuage fréquemment pratiqué mais non estimé (figure 6)).

### I.3. Les aérosols, les métaux et la pollution atmosphérique

De manière simplifiée, le cycle des métaux suit trois étapes : Emission, transport et dépôt (figure 7). Les productions naturelle et anthropique de particules génèrent des éléments métalliques spécifiques à la source et au processus d'émission. Ces métaux sont sujets au phénomène de transport qui dépend de la granulométrie des particules, des transformations physico-chimiques et de la dynamique atmosphérique. Enfin, la dernière étape correspond au dépôt de ces particules (humide ou sec).

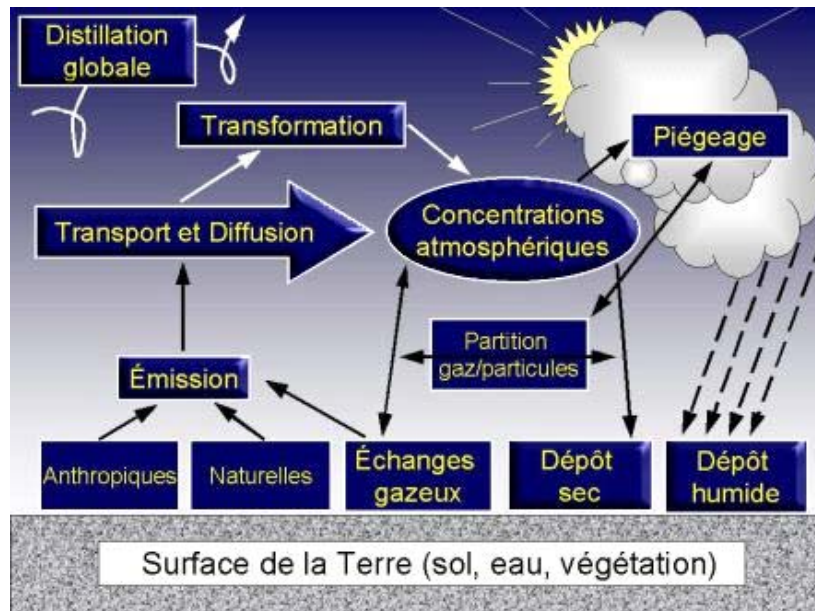


Figure 7: Emissions - transports – dépôts des éléments métalliques (division de la recherche sur les processus (ARQ, Canada, de la direction de la recherche sur la qualité de l'air).

Les métaux sont des éléments très abondants à la surface de la terre. A l'état naturel, on peut les retrouver sous des formes d'oxydes et d'hydroxydes ou comme inclusion dans une matrice minérale silicatée. Les gisements naturels, comme le pétrole et le charbon (figure 8), entraînent la mobilisation des métaux au cours de leur exploitation par l'homme. Les activités humaines produisent ces éléments à l'état de corps purs, d'alliages, de poussières... Les métaux sont transférés dans l'atmosphère essentiellement sous forme de particules fines. Le vent met en mouvement ces particules de diamètres variables. Ces particules s'ajoutent à celles produites par les mécanismes naturels (érosion éolienne, vocalisme et production d'aérosols marins). Par ailleurs, les fumées de volcan, d'usine et d'échappement des moteurs thermiques entraînent des émissions de métaux à l'état de gaz. Ces émissions à haute température se refroidissent dans l'atmosphère et les métaux se condensent en très fines particules.

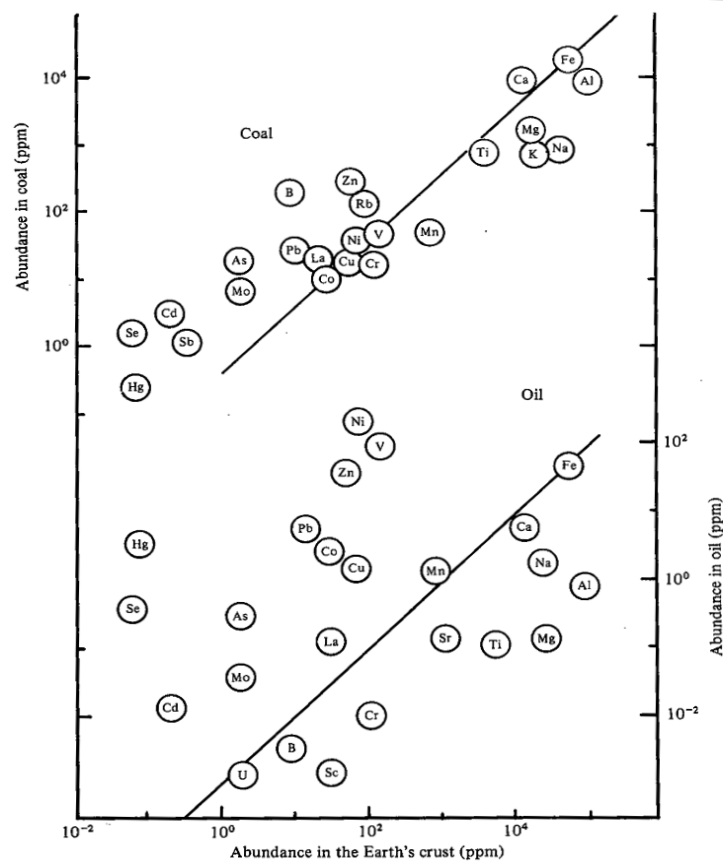


Figure 8 : Abondance des éléments dans le charbon et le pétrole par rapport à leur abondance dans la croûte terrestre. Les droites correspondent à un enrichissement nul par rapport au Fer (Bribblecombe, 1996).

Les sources anthropiques sont nombreuses et multiples. D'une façon générale, toute pièce métallique en mouvement va générer des particules par des phénomènes de frottements divers. Elles seront plus grossières que les aérosols produits à l'état gazeux par les processus à haute température. Les émissions anthropiques et naturelles se mélangent et sont distribuées dans tous les compartiments de l'environnement : eau, air et sol. Au cours du cycle des métaux et en particulier dans l'atmosphère, les métaux subissent des transformations physico-chimiques causées par différentes interactions :

- Interactions avec la lumière (réactions photochimiques).
- Interactions avec des espèces gazeuses (réactions acide-base et d'oxydo-réduction).
- Interactions avec l'eau, (dissolution de l'aérosol dans la phase aqueuse (Desboeufs, 2004)).

Enfin, le dépôt des métaux et des métalloïdes peut être qualifié de sec ou humide. Un dépôt sec est dû à la simple gravitation des particules mises en suspension. Un dépôt humide est issu de l'interaction entre l'eau et les particules généralement lors d'épisodes pluvieux. Ainsi, on retrouve les éléments associés aux dépôts dans les plantes (bioaccumulation), dans les sols et dans les systèmes aquatiques.

### I.3.1. Caractéristiques des aérosols

Les éléments inorganiques sont essentiellement présents dans l'atmosphère sous forme particulaire qui est leur vecteur de transport privilégié. La taille des particules en suspension dans l'atmosphère varie du nanomètre (nm) à la centaine de micromètre ( $\mu\text{m}$ ). Cette distribution en taille dépend de l'origine de l'aérosol mais aussi de la distance par rapport à la source. La présence de particule dans l'atmosphère résulte de processus naturels (érosion éolienne, émission volcanique, formation aérosols marins, transport de particule biogènes) et anthropiques (industries diverses et multiples, trafic automobile, chauffage domestique, station d'épuration, agriculture...).

#### I.3.1.1. Le diamètre aérodynamique des aérosols :

La répartition granulométrique établie par Whitby et Sverdrup en 1980, fait état de référence (figure 9). Elle présente trois modes granulométriques : le mode de nucléation ou mode Aitken ( $< 0.08 \mu\text{m}$ ), le mode d'accumulation (compris entre  $0.08 \mu\text{m}$  et  $2 \mu\text{m}$ ) et le mode des grosses particules ( $> 2 \mu\text{m}$ ). Les limites granulométriques ne sont pas fixées et elles varient dans la bibliographie. Elles permettent de définir des processus physiques et chimiques à l'origine de la formation des aérosols. Le mode d'Aitken correspond à la conversion gaz-particules. Le mode d'accumulation correspond à la coagulation des particules dans l'atmosphère et aux condensations hétérogènes des gaz sur des particules atmosphériques préexistantes. On peut regrouper le mode de nucléation et le mode d'accumulation sous le terme de fines particules. Les grosses particules sont produites par une action mécanique ou par les particules biogéniques (Robache, 2000).

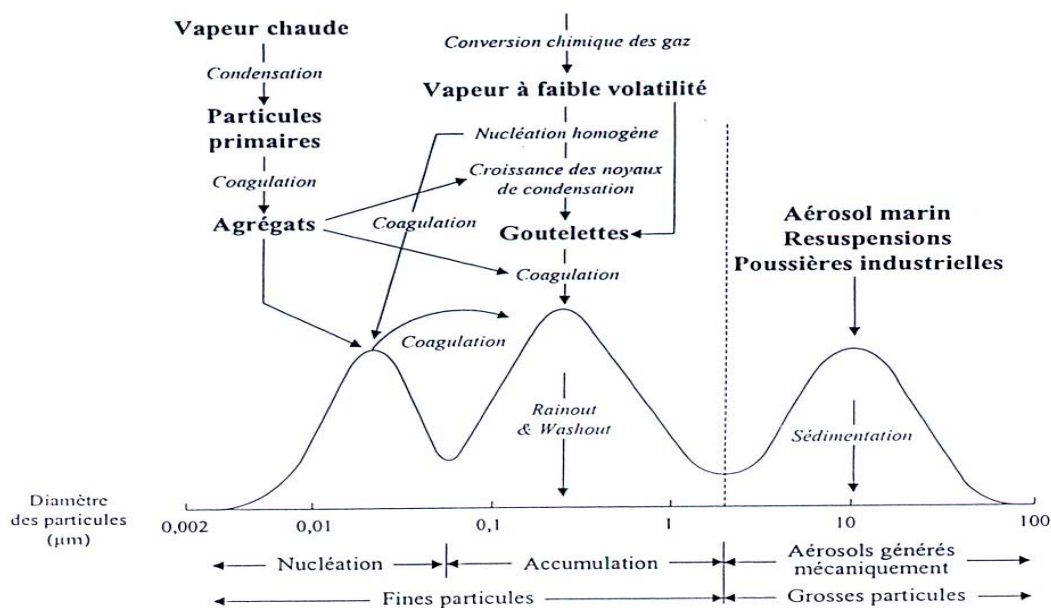


Figure 9 : Répartition granulométrique des particules atmosphériques (Whitby et Sverdrup, 1980).

Les plus grosses particules ( $>10\mu\text{m}$ ) ne restent pas assez longtemps en suspension pour être considérées comme des particules atmosphériques. Les particules les plus fines, nommées noyaux d'Aitken  $<0.08\mu\text{m}$  (noyaux de condensation), constituent plus de 90% de l'abondance des aérosols atmosphériques. Elles sont considérées comme essentiellement issues des processus de combustion (Prospero et al., 1983).

Le terme aérosol est employé tant pour une particule solide, que pour une particule liquide en suspension dans l'atmosphère (figure 9). Les aérosols liquides ou humides correspondent à des phases condensées, comme lors de la formation de brouillard ou de nuage. En effet, pour se former les gouttelettes d'eau nécessitent la présence de particules solides qui agissent comme noyaux de condensation (nucléation hétérogène). Une croissance importante de la taille des gouttes d'un nuage peut aboutir à la formation de précipitations. Les gouttes de rayon inférieur à  $100\mu\text{m}$  sont considérées comme des éléments nuageux. Celles d'un diamètre supérieur, dites précipitantes, sont formées principalement par collision/coalescence et acquièrent une masse suffisamment élevée pour tomber et entraîner les plus petites gouttes (Desboeufs, 2004).

### 1.3.1.2. Caractéristiques granulométriques des processus de production des particules :

Une partie des grosses particules ( $> 2\mu\text{m}$ ) ont une origine marine, biogène ou sont produites par resuspension de poussières du sol. La composante « grosses particules) de l'aérosol marin est produite à partir de l'eau de mer par bouillonnement. Sous l'action du vent, les vagues engendrent des gouttelettes et des bulles d'air qui remontent à la surface de l'eau produisant des particules solides de diamètre supérieur à  $0.2\mu\text{m}$ . Les particules provenant de la resuspension des poussières du sol ont une origine anthropique et/ou naturelle. La composition chimique, des particules remises en suspension d'origine anthropique, dépend de l'activité à laquelle elles sont liées. Les particules d'origine naturelle ont une composition caractéristique de la croûte terrestre (Wedepohl, 1995, Reimann et Caritat, 1998). Les particules anthropiques sont issues du stockage de matières premières et de déchets industriels, du trafic automobile, de l'agriculture, des travaux de construction, des industries métallurgiques,....

Les fines particules ( $<2\mu\text{m}$ ) sont constituées majoritairement de particules d'origine anthropique, formées lors des processus de combustion à haute température. Elles sont composées majoritairement de carbone élémentaire et de carbone organique pour 30-50 %, de nitrates et sulfates (polluants secondaires) pour 30-50% et d'éléments traces. La majorité des polluants sont à l'état de traces et les métaux lourds en sont les principaux constituants (Robache, 2000).

#### 1.3.1.2.1. Temps de résidence :

Le temps de résidence des aérosols dans l'atmosphère varie essentiellement en fonction des conditions météorologiques (vent, température et humidité) et de leur granulométrie (Prospero et al., 1983). Il dépend de la taille de l'aérosol et de sa localisation dans l'atmosphère. Pour les particules de taille comprise entre  $0.1$  à  $10\mu\text{m}$ , le temps de résidence dans la troposphère est d'environ une semaine et dans la stratosphère de

quelques mois à quelques années. Les particules les plus grosses ( $>10\mu\text{m}$ ) et les aérosols les plus fins (0.1 à 1nm) possèdent les temps de séjour dans la troposphère les plus courts : de quelques minutes à quelques heures, et sont principalement éliminés par dépôts secs (Prospero et al., 1983).

Ainsi, les particules issues des phénomènes de combustion émises dans un secteur limité de 1.5 km ont un temps de résidence de 0.5 à 2 jours, dans la troposphère de 2 jours à 2 semaines et dans la stratosphère de 1 mois à 2 ans (Mitra et al., 2002). Durant leur transport, les aérosols subissent différents processus mécaniques et physico-chimiques qui tendent à changer les propriétés primaires de la particule. Il est alors évident que les propriétés physico-chimiques de l'aérosol, proche de la source, sont plus clairement reliées à la nature du processus d'émission. A une grande distance de la source, les propriétés des particules sont tronquées et plus homogènes. C'est pourquoi l'étude d'aérosol troposphérique est souvent référé au bruit de fond des aérosols (Veysseyre et al., 2001a).

### **I.3.2. Emission des métaux et des métalloïdes**

De nombreuses études effectuées ces dernières années concernent les problèmes de pollution atmosphérique. En plus des polluants gazeux « classiques » ( $\text{CO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , Ozone), elles ont mis en évidence le rôle de la fraction particulaire solide sur la santé humaine et sur l'ensemble des écosystèmes. Ces constatations ont amené l'Union Européenne à inclure dans la liste des polluants à surveiller, les particules fines ( $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ ) et l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel (en plus du plomb). Ces polluants sont générés par les activités industrielles, mais aussi par l'incinération des déchets ménagers et par les transports routiers. La principale source anthropique des métaux et des métalloïdes se situe dans les zones urbaines et industrialisées. En plus de ces apports anthropiques, une large proportion des particules présentes dans l'atmosphère a une origine naturelle (poussières sahariennes et émissions volcaniques par exemple) qui contribue grandement au cycle géochimique des éléments.

Dans ce chapitre sont présentées les émissions des éléments inorganiques qui font l'objet de cette thèse.

#### **I.3.2.1. Les sources anthropiques en Europe, Pacyna et Pacyna (2001)**

Pacyna et Pacyna, 2001, ont estimé les émissions des éléments V, Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb et Pb, à partir de mesures réalisées à la source et de la compilation de données socio-économiques pour les années 1990 (tableau 1).

Tableau 1: Bilan des émissions de V, Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb et Pb en Europe et dans le monde (Pacyna et Pacyna, 2001).

secteur	date	unités	Localisation	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Cd	Sn	Sb	Pb	
Combustion énergie fossile	1995	tonnes	Europe	57 107	1 999	1 875	1 342	1 875	109	815	124	2 683	
	1995	tonnes	Monde	240 084	10 145	9 417	7 081	9 417	691	3 517	730	11 690	
Production de métaux non ferreux (Pb, Zn et Cu)	1995	tonnes	Europe	production primaire	9	2	572	3 622	208	19	62	3341	
	1995	tonnes	Monde	production primaire	77	59	17 909	40 343	2 160	319	547	14 610	
	1995	tonnes	Europe	production secondaire			92	321	5		3		
	1995	tonnes	Monde	production secondaire			162	529	11		5	205	
Production de fer et d'acier	1994	tonnes	Europe		26	1 037	389	52	778	26	3	2 255	
	1994	tonnes	Monde		71	2 825	1 060	142	2 118	64	7	2 926	
Production de ciment	1994	tonnes	Europe			273		547	3			55	
	1994	tonnes	Monde			1 335		2 670	17			268	
Incinération des déchets ménagers	années 90	tonnes / an	Europe		18	47	182	520	10	26	78	250	
		tonnes / an	Monde		55	141	547	1 563	32	78	235	771	
Incinération des boues de stations d'épurations	années 90	tonnes / an	Europe		2	26	26	5	26	1	3	3	1
		tonnes / an	Monde		23	370	370	74	370	8	37	34	50
Trafic automobile	1995	tonnes	Europe									19 507	
	1995	tonnes	Monde	Minimum-maximum								76 635-100 842	
Emissions provenant de l'ensemble des sources anthropiques	années 90	tonnes / an	Europe		57 144	3 353	2 339	2 245	7 689	362	863	273	28 091
		tonnes / an	Monde		240 255	14 730	11 047	25 915	57 010	2 983	3 951	1 561	119 259
Comparaison émissions anthropiques et naturelles	années 90	10 <sup>3</sup> tonnes / an	anthropique		240	14,7	11	25,9	57	5	1,6	119,3	
		10 <sup>3</sup> tonnes / an	naturelle		28	44	317	28	45	12	2,4	12	
		-	Monde ratios		8.6	0.3	0.035	0.9	1.3	0.4	0.7	9.9	

La production d'énergie par les combustibles fossiles (pétrole, bois et charbon) est à l'origine d'importantes émissions de V, Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb et Pb que ce soit en Europe ou dans le monde. Les émissions provenant de la combustion du pétrole sont extrêmement plus concentrées en vanadium. Et les émissions issues du charbon sont plus concentrées en chrome, antimoine et manganèse (Pacyna et Pacyna, 2001).

Les procédés industriels englobent l'industrie des métaux non-ferreux, les industries du fer et de l'acier et les cimenteries. Les données présentées tableau 1 ne distinguent pas les différents procédés utilisés ou la composition originelle du minerai. Ce sont autant de paramètres qui contribuent à la quantité d'émission des particules et des micro polluants associés. Les résultats montrent que la production des métaux non ferreux est une source importante de Cu, Zn, Cd, Sb et Pb. Quant à la production de fer et d'acier, elle est caractérisée par de fortes émissions de Cr, Mn et Pb.

Les estimations des émissions issues de l'incinération des déchets sont sous-évaluées jusqu'à un facteur 5 du fait d'un manque de données disponibles. Néanmoins, ces émissions ne sont pas négligeables (Azmi, 2004, Samara, 2005) et nécessitent d'être présentées. Les usines d'incinération d'ordures ménagères sont caractérisées par des émissions de Zn, Pb, Cu, Sb, Cd et Sn alors que Cr est émis majoritairement par l'incinération des boues des stations d'épurations.

Les sources principales des éléments métalliques V, Cr, Mn, Cu, Sn et Sb en Europe proviennent de la combustion du pétrole, du charbon et du bois. Alors que Zn et Cd sont principalement émis par la production des métaux non ferreux. Le trafic automobile est la source prépondérante de Pb dans l'atmosphère en Europe et dans le monde en 1995. Bien que l'Asie présente les plus fortes émissions en élément métallique, l'Europe émet 77% du plomb mondial dans l'industrie du fer et de l'acier (pour 1995). L'Europe est responsable d'au moins 30% des émissions mondiales de l'incinération des déchets ménagers. D'une façon globale, les émissions totales européennes des éléments métalliques V, Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb et Pb représentent de 9 à 23% des émissions mondiales.

### **I.3.2.2. Les sources anthropiques en France (Pacyna et Pacyna, 2001, CITEPA, 2005)**

Les estimations des émissions des éléments Cd, Zn, Cu, Cr et Pb pour la France en 2003 par secteur d'activités sont issues du rapport CITEPA, 2005. Ces résultats sont comparés aux estimations des émissions européennes pour les années 1990 (Pacyna et Pacyna, 2001).

- **Les sources de Cd**

Dans les années 90 les émissions de cadmium européennes sont liées à l'industrie des métaux non-ferreux (57%) et à la combustion des énergies fossiles (30%) (Pacyna et Pacyna, 2001). En France, en 2003, le CITEPA attribue 39% des émissions de Cd à l'industrie des métaux ferreux et 11% à celle des métaux non ferreux. Les usines d'incinérations d'ordures ménagères avec récupération d'énergie sont responsables de 18% des émissions contre 6.2% pour le traitement des déchets. Toujours selon le CITEPA les émissions françaises de cadmium proviennent principalement de la combustion des combustibles minéraux solides, du fioul lourd et de la biomasse.

Les émissions européennes dans l'atmosphère ont augmenté de 39% entre 1983 et 1995 (Pacyna et Pacyna, 2001). Dans un deuxième temps, le CITEPA estime que les émissions ont diminué de 43% de 1990 à 2000. Ce résultat est en accord avec le programme EMEP (European Monitoring Emission Program, 2004) qui a mesuré des concentrations en cadmium dans les eaux de pluie européennes en baisse de 11% de 2001 à 2002.

- **Les sources de Zn**

Le zinc est présent dans l'atmosphère est principalement issu des émissions anthropiques avec un rapport anthropique/naturel de 1.3 (Pacyna et Pacyna, 2001). Au cours des années 1990, les émissions européennes de zinc sont liées majoritairement à l'industrie des métaux non-ferreux (51%) et aux combustions des énergies fossiles (24%).

Selon le CITEPA, les émissions du zinc en France sont proviennent pour 32% de l'incinération des ordures ménagères avec récupération d'énergie, pour 28% de l'industrie du fer et de l'acier, pour 18% du secteur résidentiel (chauffage domestique) et pour seulement de 7.2% lié à l'industrie des métaux non-ferreux. Depuis



1993, les émissions de Zn des industries manufacturières et particulièrement des métaux ferreux ont diminué de 80%.

- **Les sources de Cu**

Le cuivre présente un rapport anthropique/naturel de 0.9 (Pacyna et Pacyna, 2001). Pour les années 1990, les émissions européennes du cuivre (années 1990) sont principalement liées aux combustions des énergies fossiles (60%) et à l'industrie des métaux non-ferreux (29%).

En France, le CITEPA note que, depuis 1993, la transformation des énergies et l'industrie manufacturière ont diminué leurs émissions de cuivre respectivement de 45 % et de 40%. Actuellement, les transports routier et ferroviaire sont responsables pour 81% et l'industrie manufacturière pour 7.1% des émissions dans l'atmosphère. Le cuivre est le seul métal lourd pour lequel le CITEPA a observé un accroissement des émissions depuis dix ans, cette hausse est induite par l'accroissement du trafic.

- **Les sources de V**

Le vanadium anthropique est issu pour sa totalité de la combustion des énergies fossiles et majoritairement du pétrole et ses dérivés (Pacyna et Pacyna, 2001).

- **Les sources de Cr**

La majorité du chrome (60%) émis dans l'atmosphère provient de la combustion des énergies fossiles (Pacyna et Pacyna., 2001). Le CITEPA note que 61% des émissions anthropiques du chrome en France en 2003 sont issues de l'industrie manufacturière (dont 25% des industries du fer et de l'acier) contre 94% en 1990. La contribution du secteur résidentiel/tertiaire aux émissions françaises de chrome est de 30%.

- **Les sources de Sb**

Le rapport d'émission anthropique/naturel de l'antimoine est de 0.7 ((Pacyna et Pacyna, 2001). Sb comme Cr est essentiellement émis par la combustion des énergies fossiles (45%). Il est également issu de l'industrie des métaux non ferreux (24%) et de l'incinération des déchets ménagers (UIOM) et des stations d'épurations (29%) (Pacyna et Pacyna, 2001).

- **Les sources de Sn**

Cet élément est essentiellement émis dans l'atmosphère par la combustion du pétrole, du fioul et du charbon (Pacyna et Pacyna, 2001) et par l'incinération des déchets (Byrd et Andreae, 1982). Selon Byrd et Andreae (1982), les émissions anthropiques de l'étain sont environ 6 fois plus importantes que les émissions naturelles.

- **Les sources Pb**

Le plomb est le métal lourd le plus étudié car ses émissions liées à la combustion des essences ont eu un impact significatif sur le cycle du plomb. Ainsi, Pacyna et Pacyna, 2001, évaluent un rapport des émissions mondiales anthropiques/naturelles de 9.9 pour les années 1990 avec une diminution des émissions de 65% depuis 1983. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec les estimations du CITEPA qui notent une baisse de 90% depuis 1993 en France. Ainsi, depuis 2001 en France, le plomb des essences a une contribution négligeable sur les émissions totales (178 t). L'industrie manufacturière contribue actuellement à 66% dans

les émissions anthropiques du plomb avec 23% et 7.4% attribués respectivement à la métallurgie des métaux ferreux et non-ferreux. Le secteur résidentiel (chauffage domestique) est responsable pour 16% des émissions anthropiques.

### 1.3.2.3. Les sources naturelles

Les sources naturelles d'aérosols sont variées mais ce sont les zones arides, les océans et les volcans qui produisent la majorité des aérosols présents dans l'atmosphère. L'émission principale des aérosols pour les éléments inorganiques est celle des sols (excepté pour Zn). Les émissions de la biosphère sont non négligeables mais elles sont sous estimées et difficilement estimables (Richardson et al., 2001). Nriagu, (1989), a estimé les flux des éléments (tableau 2) dans les apports naturels avec des incertitudes assez importantes. Dans l'étude de Richardson et al., 2001, seuls les éléments Cd, Zn, Cu, Pb, Ni et Hg sont étudiés mais avec des incertitudes plus faibles et donc des résultats plus significatifs (tableau 2).

Tableau 2: Estimation des émissions naturelles des métaux dans l'atmosphère.

Flux en (kg/an)	Richardson et al., 2001		Nriagu, 1989
	moyenne	médiane	médiane
Cd	$4,1 \times 10^7$	$3,6 \times 10^7$	$1,14 \times 10^6$
Cu	$2,0 \times 10^9$	$1,5 \times 10^9$	$27,7 \times 10^6$
Pb	$1,8 \times 10^8$	$1,3 \times 10^8$	$12 \times 10^6$
Hg	$2,0 \times 10^7$	$4,7 \times 10^7$	$2,5 \times 10^6$
Ni	$2,2 \times 10^9$	$1,3 \times 10^9$	$30 \times 10^6$
Zn	$5,9 \times 10^9$	$4,7 \times 10^9$	$45 \times 10^6$

L'antimoine et le cadmium présents dans l'atmosphère ont un rapport anthropique/naturel respectivement de 0.7 et 0.4 (Pacyna et Pacyna, 2001). Les sources naturelles du cadmium et de l'antimoine sont les activités volcaniques, les aérosols biogéniques et les feux de forêt (Nriagu, 1989). Pour Richardson et al., 2001, les apports majoritaires de Cd sont les poussières du sol et les feux de biomasse. Les aérosols marins sont également une source de Sb (Nriagu, 1989).

Le cuivre et le plomb sont principalement émis par les particules du sol mais aussi par les aérosols marins, volcaniques et les feux de biomasse (Richardson et al., 2001).

Selon Richardson et al., (2001), le zinc est émis majoritairement par les aérosols marins et par les poussières du sol (). En revanche Nriagu, (1989), considère que les émissions prépondérantes proviennent des sols et les volcans.

L'étain naturel est issu des poussières minérales et de la biométhylation biologique des composés de l'étain inorganique (Byrd et Andreae, 1982).

### I.3.3. Les émissions liées au trafic routier et leur devenir dans l'environnement

Dans ce chapitre le choix des éléments étudiés est explicité en fonction des émissions du trafic routier mesurées dans l'environnement.

#### I.3.3.1. Les éléments caractéristiques du trafic routier

Les véhicules génèrent à la sortie des pots d'échappements des fumées constituées d'éléments sous forme gazeuse et particulaires (situées dans le mode Aitken). Les éléments caractéristiques des fumées sont issus d'une part de la combustion des essences et des additifs et d'autre part des revêtements des pots catalytiques (tableau 3). Les émissions des éléments métalliques des pots d'échappements sont quantitativement inférieures de celles de l'usure mécanique et abrasive (Sternberck et al., 2002, Harrison et al., 2003). La corrosion et l'usure des pneus, systèmes de freinage et des lubrifiants, constituent donc la source majoritaire des éléments émis (tableau 3)

Les principaux éléments liés aux émissions directes du trafic routier sont énumérés dans le tableau 3, toutefois cette liste n'est pas exhaustive et des éléments sont émis par la combustion des essences, des revêtements des pots catalytiques ou de l'usure des jantes (Sn, U, Ni, Cr, K). On remarque qu'un élément peut être émis sous différentes formes chimiques ou physiques (combustions, usures mécanique et abrasives).

D'après la bibliographie, l'usure abrasive et mécanique des systèmes de freinage contribue majoritairement aux émissions des ETM par les véhicules. Néanmoins, bien que les émissions du trafic routier soient globalement recensées, des différences géographiques existent, notamment, à cause des additifs et des lubrifiants utilisés variant d'un pays à l'autre (Sternberck et al., 2002, Lin et al., 2005).

Tableau 3: Les éléments métalliques liés aux émissions des véhicules.

fumées échappements		usure des freins	usure moteur	usure des pneus	
diesel	essence	mécanique, lubrifiant et huile			
pots catalytiques					
Pb, Ba, Cu, Cd, Zn		Cu, Sb, Ba	Zn	Zn	Sternbeck et al., 2002
	Ce, Al, La, Zr, Pt, Rh, Pd			Zn	Rauch et al., 2000
					Council et al., 2004
Ba, Ca, Pb					Harrison et al., 2003
Zn, Mo, Cu, Sb		Cu, Sb			Weckwerth, 2001.
Ba, Al, Ca, Fe, Mg,		Cu, Ba, Fe, Mn			Birmili et al., 2006
Na					
Ag, Ba, Cd, Pb, Sb,	Cu, Mn, Sr				Lin et al., 2005
V, Zn, Si, Mg					
Ba, Cd, Co, Cu, Mg, Pb, Sb, Ti, Zn					De Miguel et al., 1997

Les métaux et métalloïdes qui font l'objet d'une attention particulière dans cette étude sont choisis en fonction des émissions du trafic routier : V, Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, Sb, Sn, Ba, Ce, U et Pb. Ils sont définis comme des éléments métalliques traces (ETM).

### 1.3.3.2. Devenir des aérosols et des émissions du trafic routier dans l'environnement

L'impact des émissions des véhicules et autres émissions anthropiques est étudié dans différentes matrices environnementales qui constituent divers récepteurs atmosphériques (aérosol sec, dépôt humide et les végétaux). Le prélèvement de particules atmosphériques dans l'air ambiant met en évidence les particules fines qui n'ont pas sédimenté. Les dépôts humides illustrent la part disponible des éléments pour les environnements aquatiques, les sols et les écosystèmes. Le dépôt atmosphérique des polluants peut être également quantifié et caractérisé par l'étude des végétaux (lichens, mousses, feuilles). Ces divers récepteurs atmosphériques permettent d'intégrer l'étude des éléments traces métalliques à différentes échelles de temps.

#### 1.3.3.2.1. Les dépôts humides

Les dépôts humides (neiges ou pluies) permettent d'évaluer l'impact des émissions anthropiques sur l'atmosphère dans les zones polaires comme à proximité des sources d'émissions (Barbante et al., 1997 et 1999, Veysseyre et al., 2001a et 2001b, Guerzoni et al., 2005, Sakata et al., 2006). Les études sur les dépôts humides et les végétaux bioaccumulateurs de métaux en fonction de la distance à la source, montrent des gradients de concentration significatifs (Reimann et al., 1996, Freitas et al., 1999, Azimi, 2004, Guerzoni et al., 2005). Les particules déposées sont issues soit du nuage (rain out) soit du lessivage par les précipitations (wash out). Les aérosols nuageux sont considérés comme des aérosols gazeux et liquides. Loin des sources, ils caractérisent le transport à grande échelle au cours duquel ils ont subi de nombreuses transformations chimiques et physiques (Desboeufs, 2004). Lorsqu'ils sont proches des émissions, les aérosols gardent plus significativement leur origine liée à la source (Chester et al., 2000, Maria et Russel, 2005).

Les processus de dépôt humide dépendent de l'intensité des pluies et de la taille de l'aérosol (figure 10). Ainsi, les particules ultra-fines et les grosses particules sont plus efficacement lessivées que les particules fines.

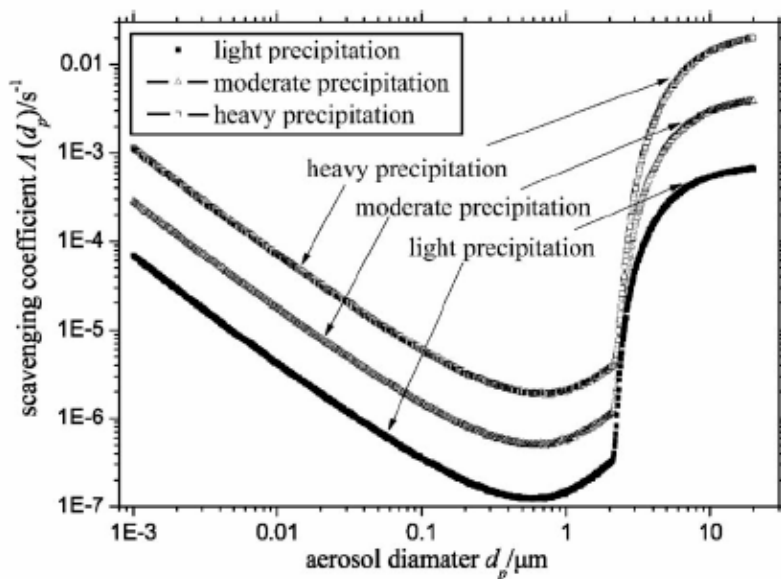


Figure 10 : Coefficient de lessivage suivant la taille des aérosols en fonction des précipitations (Zhao et Zheng, 2006).

*1.3.3.2.2. Particules atmosphériques dans l'air ambiant (PM10, PM2.5) et dépôts secs*

La mesure des particules atmosphériques (PM) dans le mode Aitken (particules ultrafines) est un indicateur des émissions anthropiques en zone urbaine et du transport de fond en zone rurale (Pakkanen et al., 2001a et 2001b).

Les particules mesurées en bord de route caractérisent l'air ambiant et la remise en suspension des particules. Selon Walhin et al., 2006, les particules fines ( $2.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$ ) caractérisent l'abrasion des freins (Cr, Fe, Cu, Zn, Zr, Mo, Sn, Sb, Ba et Pb) tandis que les grosses particules sont issues des pneus et de la remobilisation du revêtement de la route (Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn et Sr) ainsi que du salage des routes. Cette étude rejoint les conclusions de Harrisson et al., 2003, et de Manoli et al., 2002, qui montrent que l'enrichissement de la plupart des éléments traces dans les aérosols de bord de route dérive des produits d'usage des véhicules et du revêtement plutôt que des émissions d'échappement. La part de la remise en suspension des émissions des automobiles contribue largement à l'abondance des éléments traces dans la fraction grossière des particules (Manoli et al., 2002, Charron et Harrison, 2005).

Les prélèvements de feuilles d'arbres et de lichens en bord de route montrent également l'impact du trafic routier respectivement pour Ba, Zn et Zn, Pb, Cu (Monaci et al., 2000, Cuny et al., 2001).

Des mesures réalisées en milieu urbain et en zone rurale (Hueglin et al., 2005) indiquent que le trafic routier est une source principale d'éléments tels que Ba, Ca, Ce, Cu, Fe, La, Mo, Mn, Pb, Sb, et de Rh. Leurs abondances diminuent graduellement du site urbain (fort trafic routier) au site de fond urbain, et du site de fond urbain au site rural. D'autre part, les abondances de Al, As, Cd, K, et V sont semblables pour les différents types de sites. Ceci implique que les sources d'émissions sont uniformément distribuées (par exemple les poussières minérales), ou bien qu'il n'existe aucune source régionale importante. Selon Hueglin et al., 2005, la concentration ambiante de ces éléments pourrait être majoritairement issue du transport à grande échelle.

En zone non urbaine, la fraction grossière des particules contribue quasiment à la totalité du dépôt sec des éléments. Les éléments dits naturels (Al, Mg) ont des vitesses de dépôt plus élevées que les éléments anthropiques (Pb, V) (Yi et al., 2001).

En zone urbaine, les éléments dits naturels (Al, Mg) ont des vitesses de dépôts encore plus élevées qu'en zone non urbaine (Yi et al., 2001). Tandis que les éléments anthropiques (Pb, V) présentent des vitesses de dépôts plus faibles (Tasdemir, 2005).

## Partie II : Les traceurs des émissions atmosphériques

Les éléments caractéristiques des émissions du trafic routier sont : V, Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, Sb, Sn, Ba, Ce, U et Pb. Ceux dont l'origine prépondérante est la source naturelle sont : Al, Fe, Rb, U, Ce, Cr, Na, Mg, Ca ; ils sont utilisés pour suivre, caractériser et quantifier les apports des sources dans la vallée d'Aspe. Des outils tels que les rapports isotopiques du plomb, les facteurs d'enrichissements et les rapports élémentaires des éléments sont utilisés comme traceurs des émissions naturelles et anthropiques. Ils sont présentés dans cette partie pour suivre et déterminer l'origine des ETM dans la vallée d'Aspe.

### II.1. Les rapports isotopiques du plomb

Les rapports isotopiques du plomb sont communément utilisés pour suivre les émissions du trafic routier, des industries et des sources naturelles. Ces traceurs sont basés sur l'utilisation anthropique du plomb dans les procédés industriels, dont les signatures isotopiques dépendent de l'origine du minerai dont il a été extrait. De plus, les isotopes du plomb ne se fractionnent pas au cours des transformations chimiques, physiques et biologiques. Chaque gisement de minerai présente donc une abondance spécifique des isotopes du plomb (204, 206, 207 et 208) liée à l'âge de sa formation et à son origine géologique. Seul l'isotope 204 n'est pas radiogénique ce qui signifie qu'il n'est pas formé par la désintégration radioactive. La faible abondance de l'isotope 204 non radiogénique ne permet pas des mesures précises avec le matériel utilisé dans cette étude (chapitre C), il n'est donc pas abordé. L'utilisation des rapports isotopiques du plomb 208/206 et 206/207 permet d'identifier les sources radiogéniques (donc plus récente) des sources non radiogéniques (donc plus ancienne) pour une même formation géologique

#### II.1.1. Les signatures isotopiques naturelles

Les rapports isotopiques sont communément utilisés pour définir la composante naturelle du plomb. Notamment, en France, le plomb naturel est défini par sa composition dans des sédiments pré-industriels français (Elbaz-Poulichet et al., 1984) (tableau 4). Les rapports moyens des isotopes du plomb  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  sont respectivement 1.197, 2.066 et 2.470. Le transport des poussières du Nord de l'Afrique peut également contribuer au plomb atmosphérique à nos latitudes. Néanmoins leurs compositions isotopiques ne diffèrent pas significativement du plomb naturel français (Grousset al., 1994, tableau 4). Dans l'atmosphère la source du plomb naturel définit quasiment exclusivement la source radiogénique du plomb.

Tableau 4: Rapports isotopiques du plomb des sources naturelles et dans les échantillons environnementaux.

sources	Année	208/206	206/207	208/207
<b>les sources naturelles</b>				
<i>Grousset et al., 1994</i>				
Loess Tunisie		2.080	1.199	
<i>Elbaz-Poulichet et al., 1984</i>				
sédiments pré-industriels		2.050-2.067	1.197-1.210	2.460-2.480
<b>échantillons environnementaux</b>				
<b>sites de montagne et polaires</b>				
<i>Döring et al., 1997</i>				
neige Alpes	1993-1996	2.088-2.117	1.124-1.171	
<i>Veysseyre et al., 2001</i>				
neige Alpes	1998-1999		1.128-1.161	2.398-2.430
<i>Roy et Négrel, 2001</i>				
Pluie Massif central	1994-1995	2.01-2.12	1.15-1.22	
<i>Doucet et Carignan, 2001</i>				
Lichens Alpes et Vosges	1996	2.111-2.131	1.127-1.147	
<i>Grousset et al., 1994</i>				
Aérosol Pyrénées	1990	2.099	1.158	
Aérosol Alpes	1990	2.098-2.099	1.158-1.168	
<i>Planchon et al., 2003</i>				
glaces Antarctique	1990	2.008	1.195	2.399
<b>sites urbains</b>				
<i>Roy, 1996</i>				
Pluie Paris (fraction soluble)	1993	2.108-2.113	1.1409-1.1466	
<i>Monna et al., 1997</i>				
Aérosol villes françaises	1995	2.125-2.160	1.104-1.132	
<i>Bollhöfer et Rosmann, 2001</i>				
Aérosol France	1994-1998		1.105-1.142	2.381-2.408
Aérosol Espagne	1998-1999		1.097-1.128	2.372-2.385
<i>Veysseyre et al., 2001a</i>				
aérosol Grenoble	1999		1.1193	2.394
<i>Cloquet et al., 2006</i>				
lichens ville de Metz	non précisée	2.0999-2.130	1.129-1.157	
<b>sites ruraux</b>				
<i>Flament et al., 2002</i>				
Nord de la France	1995-1996	2.080-2.126	1.134-1.172	
<i>Chiaradia et Cupelin, 2000</i>				
site rural Suisse	1996-1997	2.108-2.123	1.133-1.147	
dépôt humide Canada				
<i>Simmonetti et al., 2000c</i>				
Pluie St Anicet Canada	1998-1999	2.057-2.086	1.165-1.195	
<i>Desjardins et al., 2004</i>				
Pluie Canada	2001-2002	2.052-2.089	1.169-1.201	

### II.1.2. Les signatures isotopiques des échantillons environnementaux

Dans cette étude, les valeurs en  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  plus élevées et en  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  moins élevées que celles observées dans les années 1970-1980 (Grousset et al., 1994), sont définies comme moins radiogéniques.

Car, cette évolution significative de la composition atmosphérique du plomb est liée à la diminution des émissions des additifs du plomb dans les essences issus majoritairement des gisements (non radiogéniques) australiens et canadiens (Grousset et al., 1994).

Il est intéressant de noter que les études réalisées dans différents échantillons environnementaux s'accordent dans leurs résultats et dans l'identification des sources atmosphériques (tableau 4). Dans les années 1990, les échantillons humides (pluies ou neiges), les aérosols et dans les lichens, des sites de montagne enregistrent un plomb  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  compris entre 1.124 et 1.222 et sur les sites urbains un plomb  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  compris entre 1.097 et 1.147. Sur les sites de montagne, les auteurs suggèrent un enregistrement de la pollution de fond dû au transport des masses d'air à grande échelle, avec une diminution depuis 2000 de l'influence des sources industrielles et du secteur automobile (tableau 4).

Pour la même période (années 1990), les sites ruraux présentent des compositions isotopiques intermédiaires ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  comprises entre 1.133 et 1.170) entre les villes et les montagnes. Depuis la diminution et l'arrêt de l'utilisation des essences plombées, les auteurs présumant que la contribution des sources automobiles a moins d'influence en zone urbaine. Par ailleurs, les sources industrielles ont, en France, un impact plus important sur les zones rurales. Il faut également noter que le plomb atmosphérique sur le continent Nord américain possède une signature plus radiogénique ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  comprise entre 1.165 et 1.210) due à l'utilisation des essences sans plomb depuis les années 1980.

### II.1.2.1. Les signatures isotopiques industrielles

Etant donné la diversité des émissions industrielles il est difficile de définir précisément la signature isotopique de ces sources (tableau 5).

Il apparaît selon Monna et al., (1997), que les cendres provenant des incinérateurs sont représentatives de la composition isotopique du plomb utilisé dans l'industrie. La composition isotopique en Europe de l'ouest des cendres d'incinérateurs présente des valeurs de 1.143 à 1.165 pour le  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ .

Des activités industrielles dans le Nord de la France présentent des rapports isotopiques plus radiogéniques (Véron et al., 1999). Ces signatures de  $1.196 \pm 0.015$  ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) et de  $2.032 \pm 0.19$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) représentent les émissions des industries de l'acier. Cette composante très radiogénique est à prendre en considération puisqu'elle est responsable pour 23% des émissions anthropiques de plomb (partie I). D'autres part, Véron et al., (1999), mesurent également une composition isotopique de  $1.111 \pm 0.005$  ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) pour la métallurgie de Fe-Mn, toujours dans le Nord de la France.

Quant à l'industrie des métaux non ferreux (7.4% des émissions anthropiques en plomb) elle est caractérisée par des signatures plus étendues de 1.100-1.152 pour le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ .

Peu de données sont disponibles sur les émissions du plomb issu du secteur résidentiel (chauffage), seuls Hansmann et Köppel, (2000), ont donné des signatures isotopiques de 1.108-1.129 pour le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en Suisse.



Les études du tableau 5 sont essentiellement réalisées dans des domaines proches des sources de contamination (sites urbains, sites industriels). Néanmoins une composante importante n'est pas souvent prise en compte dans la bibliographie. Cette composante est celle de l'agriculture qui utilise de nombreux additifs. Roy et Négrel, (2001), ont mesuré une composition isotopique comprise entre 1.16 et 1.50 ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) avec des valeurs radiogéniques inexplicées et encore jamais mesurées.

Tableau 5: Rapports isotopiques du plomb des sources industrielles.

sources	année	208/206	206/207
<b>les sources industrielles en France</b>			
<i>Monna et al., 1997</i>			
incinérateur France	1993-1994	2.107-2.124	1.143-1.155
<i>Carignan et al., 2005</i>			
incinérateur France	1992-2002	2.107± 0.003	1.154 ± 0.003
<i>Roy et Négrel, 2001</i>			
Agricultures (additifs)		1.61-2.03	1.16-1.50
<i>Véron et al., 1999.</i>			
industrie de l'acier nord de la France	1995	2.003-2.054	1.179-1.223
production Fe-Mn nord de la France	1995	2.141-2.158	1.106-1.118
industrie non ferreuse			
Fonderie de Pb nord de la France	1995	2.126-2.128	1.132-1.134
<i>Franssens et al., 2004</i>			
incinérateurs de déchets France	2001-2002		1.159-1.165
industrie non ferreuse			
Production de Zn France	2001-2002		1.147-1.152
Production de Pb-Zn France	2001-2002		1.100-1.135
<b>les sources industrielles en Suisse</b>			
<i>Hansmann et Köppel, 2000</i>			
incinérateurs de déchets	1975-1993	2.107-2.109	1.150-1.153
Boue d'épuration	1992-1993	2.108-2.119	1.139-1.148
industrie métallurgique		2.1168	1.1432
<i>Chiaradia et Cupelin, 2000</i>			
incinérateur	1996-1997	2.094-2.100	1.154-1.156
(fuel domestique) chauffage	1197-1998	2.122-2.146	1.108-1.129

### II.1.2.2. Les signatures isotopiques du trafic routier

Les mesures des rapports isotopiques du plomb réalisées dans les essences, à la sortie des pots d'échappements et aux bords des routes sont rapportées dans le tableau 6.

Jusqu'à l'utilisation des essences plombées en France, les signatures automobiles étaient non radiogéniques car l'additif en plomb était principalement issu des gisements australiens de Broken Hill (Grousset et al., 1994, Monna et al., 1997). Ce plomb a des rapports moyens en  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1.04 et en  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de 2.22. Toutefois, même si l'essence plombée est interdite et limitée à 5mg/L depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2000, le CITEPA, 2005, a observé des émissions résiduelles de plomb dues aux traces susceptibles de subsister dans les cuves lors du passage du carburant plombé au sans plomb.

Monna et al., (1997), caractérisent le pôle des carburants en 1995 avec une signature de 1.084 ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ). On dispose également de mesures réalisées dans des essences sans plomb et diesel, respectivement de 1.120-1.134 et 1.100-1.120 pour le  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , avec des signatures plus radiogéniques que les essences plombées.

Les poussières de route mesurées en Europe (tableau 6) de 1993 à 2002 ont des signatures du plomb qui témoignent de la contribution moins importante de la source non radiogénique. La diminution des émissions du plomb non radiogéniques issues du trafic routier expliquent l'impact majoritaire des sources industrielles (Véron et al., 1999, Flament et al., 2002, Varricca et al., 2003).

Tableau 6: Rapports isotopiques du plomb des sources liées au trafic routier.

sources	années	208/206	206/207
<b>Les essences</b>			
<i>Roy, 1996</i>			
essence plombée Paris	1993-1995	2.138-2.150	1.105-1.115
essence sans plomb Paris	1993-1995	2.126	1.12
<i>Monna et al., 1997</i>			
essence plombée France	1995	2.173-2.198	1.069-1.094
<i>Veysseyre et al., 2001a</i>			
essence plombée Grenoble	1999		1.078
essence sans plomb Grenoble	1999		1.137
diesel Grenoble	1999		1.12
<i>Chiaradia et Cupelin, 2000</i>			
essence Suisse	1996-1997	2.116-2.180	1.075-1.136
diesel Suisse	1996-1997	2.146	1.1
<b>sortie pot d'échappement</b>			
<i>Hansmann et Köppel, 2000</i>			
Suisse	1993	2.125-2.155	1.103-1.117
<b>les poussières de route et les particules atmosphériques</b>			
<i>Véron et al., 1999.</i>			
autoroute nord de la France	1995	2.118-2.122	1.131-1.137
<i>Hansmann et Köppel. 2000</i>			
Tunnel Suisse	1993	2.139-2.147	1.109-1.118
poussières de route Suisse	1995	2.118-2.121	1.138-1.140
<i>Varricca et al., 2003</i>			
Palerme (Italie)	2000	2.103-2.114	1.137-1.161
<i>Franssens et al., 2004</i>			
Autoroute nord de la France	2001-2002		1.147-1.155
<i>Cloquet et al., 2006</i>			
filtre à air de bus	2002-2003	2.106-2.109	1.151-1.154

### II.1.3. Evolution temporelle globale européenne du plomb atmosphérique

La seule référence actuelle disponible dans les Pyrénées de 1990 est donnée par Grousset et al., (1994), avec des rapports isotopiques du plomb 206/207 et 208/206 respectivement de 1.1580 et 2.0994. Ces valeurs rapportées par Grousset et al., (1994), correspondent aux mesures réalisées dans des échantillons de neige

entre 1993 et 1996 dans les Alpes suisses (Döring et al., 1997) avec des valeurs de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) 1.124-1.171 (2.088-2.138). Dans les Alpes en 1999, les valeurs du  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (1.1279-1.1607) (Veysseyre et al., 2001a) correspondent également à celles de Döring et al., (1997). La composition isotopique du plomb dans des milieux éloignés de toutes contaminations directes permet d'apprécier les sources de plomb à l'échelle régionale ou globale. Ainsi, l'analyse des compositions isotopiques du plomb dans les Alpes, les Pyrénées ou encore les Vosges permet de voir que le plomb émis dans l'atmosphère entre 1996 et 2003 est moins radiogénique que le plomb mesuré dans les aérosols par Grousset et al., (1994), entre 1990 et 1992 dans les Alpes et les Pyrénées. Grousset et al., (1994), ont attribué cette diminution de la composition du plomb à l'utilisation des essences sans plomb en Europe.

Bien que les rapports isotopiques du plomb indiquent une source du plomb de plus en plus radiogénique depuis les années 1980 (Grousset et al., 1994, Monna et al., 1997, Hansmann et Köppel, 2000), les mesures réalisées sur des sites de montagne dans des lichens (Doucet et Carignan, 2001) ou dans les neiges (Döring et al., 1997, Veysseyre et al., 2001a) montrent que les sources du plomb dans l'atmosphère sont moins influencées par les poussières terrigènes que Grousset et al., (1994), l'avaient présumé. La composition des aérosols urbains dans le sud de la France (Monna et al., 1997) était en 1995 encore fortement influencée par les essences plombées.

En 1993, d'après Roy, (1996), 60% du plomb atmosphérique en France provenait des carburants et le reste était associé aux émissions industrielles. Il faut ajouter que de 1989 à 1993 les émissions du plomb dans l'atmosphère, qui provenaient des carburants, étaient réduites d'un facteur 3.3, et que, l'essence sans plomb représentait la moitié de la consommation des essences. Cependant, ses faibles teneurs en plomb représentaient 0.21% des émissions du plomb total des essences. Depuis l'utilisation exclusive des essences sans plomb en 2000, le plomb émis par les essences n'est plus quantifiable comparé aux émissions des secteurs industriels (CITEPA, 2005). Depuis l'an 2000, La source principale de plomb est issue des industries. La composition isotopique du plomb sur les sites éloignés des sources anthropiques est donc plus homogène et plus radiogénique que dans les années 1990. Il faut tout de même rappeler que nous ne disposons que de peu d'informations sur les compositions isotopiques en plomb des secteurs de l'agriculture et résidentiel.

## II.2. Utilisation des rapports élémentaires et des facteurs d'enrichissements

Les sources des éléments étudiés sont évaluées par les facteurs d'enrichissements et définies par les rapports élémentaires. L'utilisation des rapports élémentaires est basée sur la connaissance des facteurs d'émissions des sources anthropiques. Cet outil permet de déterminer et de suivre les sources dans l'environnement (Weckwerth, 2001, Voutsas et al., 2002), ainsi que l'origine des masses d'air (Cheng et al., 2000).

**Les facteurs d'enrichissements** d'un élément X permettent de déterminer les sources non crustales. Ils nécessitent de faire référence à un élément crustal (Y) Al, Fe, Ti, Sc, Rb, Ba, Zr qui varie suivant les auteurs (Grousset et al., 1995, Rosman et al., 2000, Roy et Négrel, 2001, Veysseyre et al., 2001b, Carignan et al., 2002, Azimi, 2004, Bergamashi et al., 2004). Les éléments mesurés ( $X_m$ ) sont normalisés avec cet élément de référence ( $Y_m$ ) dans l'échantillon. L'enrichissement est déterminé à partir du rapport des éléments  $X_{ref}$  et  $Y_{ref}$  (équation 1) dans la croûte continentale de surface ou plus idéalement dans des échantillons pré-industriels des sols de la zone étudiée (Bargagli, 1995, Reimann et De Caritat, 2005).

$$EF_x = \left( \frac{\frac{X_m}{Y_m}}{\frac{X_{ref}}{Y_{ref}}} \right) \quad (1)$$

**Les rapports élémentaires**, présentés dans le tableau 7, ont été calculés d'après l'estimation des émissions en Europe (Pacyna et Pacyna, 2001), en France (CITEPA, 2005), et à partir de mesures réalisées près des sources (Azimi, 2004). Le rapport Cu/Sb est couramment utilisé pour suivre le trafic routier car il est caractéristique des systèmes de freinage (Weckwerth, 2001, Sternbeck et al., 2002, Lin et al., 2005). Les rapports Zn/Pb et Pb/Cd, ont des valeurs spécifiques aux pots d'échappements (Samara et Voutsas, 2005). Dans des mousses en bord de route, des rapports Cu/Sb (0.906) et Cr/V (0.898) sont également caractéristiques du trafic routier (Zechmeister et al., 2005). Les rapports des éléments définis comme anthropiques (Pacyna et Pacyna, 2001) Sb/Cd, Zn/Cu, Zn/Pb et Cu/Sb sont présentés à titre indicatif dans le tableau 7.

Les rapports de Al/Ca sont utilisés par Viana et al., 2005, pour discriminer les émissions du trafic routier de celles de la remise en suspension des poussières locales. Les rapports de Al, Ca, Ti, sont utilisés pour déterminer les intrusions des poussières Sahariennes en Europe (Borbely-Kiss, et al., 2004). Le rapport Na/K discrimine les aérosols marins des aérosols émis par l'incinération des déchets ménagers (Ooki et al., 2004).

Tableau 7: Rapports élémentaires Cu/Sb, Zn/Cu, Zn/Pb et Sb/Cd des émissions anthropiques dans l'atmosphère.

Sources émettrices	Cu/Sb	Sb/Cd	Zn/Cu	Zn/Pb
naturelle (Wedepohl, 1995)	46.1	3.04	3.6	3.06
Sol France (Azimi, 2004)	2.2	9.88	4.1	2.1
<b>Anthropique Europe (Pacyna et Pacyna, 2001)</b>				
production métaux non ferreux	10.2	0.305	5.9	1.18
production métaux fer et acier	néant	0.12	15	0.35
Combustion fuels	10.8	1.14	5.5	0.70
production ciment				10
incinérations des déchets ménagers	2.3	7.8	2.9	2.1
Incinérations boues et stations d'épurations	1.7	3	5.2	26
moyenne européenne (1995)	8.2	0.75	3.4	0.27
moyenne mondiale (1995)	16.6	0.52	2.2	0.22
<b>France (Swami, 2004)</b>				
incinérations déchets ménagers	1.1	3.6	11.6	2.6
Incinérations boues et stations d'épurations	58	4.0	2.1	5.3
Trafic routier	4.4	157	1.14	4.8
Central thermique à charbon	8.4	néant	1.0	2.1
<b>Anthropique France (CITEPA,2005)</b>				
Transformation énergie			42.2	12.3
Industrie manufacturière			13.6	2.09
production métaux non ferreux			3.80	2.90
production métaux fer et acier			66	3.60
Résidentiel tertiaire			9.2	3.2
Agriculture/sylviculture			6	3
Transport routier			néant	néant
Autres transport			0.003	0.01
moyenne France (2003)			3.06	2.97

*Transformation énergie CITEPA : incinération des déchets et traitements des déchets*

---

## **Partie III : Les indicateurs de la qualité de l'air**

Les indicateurs de la qualité de l'air sont présentés dans ce chapitre. Ils sont définis comme étant l'association des éléments traceurs des émissions du trafic (chapitre I.3.1) et des matrices environnementales collectées.

### **III.1. Les dépôts humides**

#### **III.1.1. Définition et techniques de prélèvements des dépôts humides**

Selon la littérature, il existe divers protocoles de prélèvement et de traitement des dépôts humides.

Les dépôts humides se définissent par le prélèvement (tableau 8) :

- des précipitations avec une filtration à 0.2  $\mu\text{m}$  ou 0.45  $\mu\text{m}$  sur site ou au laboratoire qui induisent des échanges ou des réadsorptions des éléments sur les particules.
- des précipitations totales ou du manteau neigeux sans filtration.
- des dépôts totaux : dépôt humide +dépôt sec.
- des dépôts humides dans un pluviomètre préalablement acidifié (évitant la réadsorption des éléments sur les particules et les parois).

Les dépôts humides se définissent par le traitement de l'échantillon (tableau 8) qui repose sur:

- la digestion totale des échantillons.
- l'acidification des échantillons (fraction acido-soluble ou fraction extractible).

Ainsi, des échantillons de pluie sont prélevés sur site dans un pluviomètre contenant au préalable de l'acide, d'autres sont acidifiés au laboratoire avant ou après filtration. L'échantillonnage de dépôts totaux (humide et sec), même s'ils sont filtrés avant le traitement de l'échantillon, conditionne déjà la mise en solution des métaux solubles par le pH (<4.7) des pluies (Desboeufs, 2004).

Il est nécessaire de présenter les différentes études réalisées sur les dépôts atmosphériques, afin d'estimer la représentativité de la fraction des dépôts humides analysée dans cette étude. Il existe différents types de travaux résumés dans le tableau 8. Les protocoles de prélèvement (tableau 8) présentent des intérêts divers qui dépendent de l'objectif de l'étude mise en œuvre. Le manuel EMEP, 2002, propose d'échantillonner les dépôts humides totaux (phase totale des précipitations) pour déterminer l'impact des éléments contenus dans les aérosols lessivés.

Selon les études listées (tableau 8), les auteurs présentent des gammes de concentrations en éléments métalliques très variables dans les « eaux de pluie ». Par exemple, dans des zones non contaminées les

concentrations varient d'un facteur 10 à 100 respectivement pour Cd et pour Cu (Berg et al., 1994, Halstead et al., 2000).

Tableau 8: Types de collecte et d'études des retombées humides atmosphériques rencontrées dans la bibliographie

Type collecte	Dépôt humide	Dépôt humide	Dépôt humide	
traitement 1	Phase humide<0.22µm	Phase humide<0.2µm	Phase humide<0.2µm	
traitement 2	fraction totale	fraction soluble	fraction soluble	
Localisation	Afrique (zone intertropicale)	Japon	France massif central	
Type de site	site Cameroun /Niger	rural à semi-urbain	rural	
période étude	1994-1996	1995-1997	1994-1995	
auteur	Freydier et al., 2002	Takeda et al., 2000	Roy et Négrel, 2001	
Type collecte	Dépôt humide	Dépôt humide	Dépôt humide	
traitement 1	Phase humide<0.45µm	Phase humide filtrée	Phase totale humide	
traitement 2	fraction soluble	fraction soluble	fraction soluble	
Localisation	France Cap Ferrat	Ouest France	Nouvelle Zélande	
Type de site	site semi-urbain côtier	non urbain	Fjord	
période étude	1994-1995	2002	1993-1995	
auteur	Migon et al., 1997	EMEP, 2004	Halstead et al., 2000	
Type collecte	Dépôts sec et humide	Dépôts sec et humide	Dépôts sec et humide	Dépôts sec et humide
traitement 1	phase humide<0.4µm	fraction acido-soluble	fraction acido-soluble	fraction acido-soluble
traitement 2	fraction totale			
Localisation	Massachusetts Bay	Norvège (Karvatn)	Ile de France	Pyrénées France
Type de site	site côtier urbanisé	site vierge	sites rural, semi-urbain et urbain	site rural de montagne
période étude	1992-1993	1989-1990	2001-2002	2003-2004
auteur	Golomb et al., 1997	Berg et al., 1994	Azimi, 2004	cette étude

### III.1.2. Représentativité des métaux dans les fractions des dépôts humides

Sandroni et Migon, (2002), ont quantifié la fraction acido-soluble (pH=2) pour les métaux lourds Cd, Cu, Pb et Zn d'origine essentiellement anthropique. Ils sont respectivement solubles à 91, 84, 97 et 98%. Les apports anthropiques sont caractérisés par l'émission d'aérosols fins (<2µm). Leur surface d'échange plus grande que celle des grosses particules permet aux éléments métalliques d'être plus facilement disponibles. Ainsi, l'étude des fractions acido-solubles permet une bonne estimation des dépôts d'origine anthropique. Cependant ; la faible solubilité des éléments terrigènes silicatés (Al) entraîne dans ce type d'étude une sous estimation des sources naturelles. Lors d'intrusion de poussières sahariennes en Méditerranée, Guerzoni et al., (1997), ont caractérisés le dépôt humide du lessivage de l'atmosphère avec une augmentation du pH (de 3.95 à 6.55), une concentration totale en aluminium qui augmente de 140 à 1462 µg/L et une diminution de l'aluminium dans la phase dissoute (<0.22µm) de 35% à 1.2%. De plus, les éléments Cu et Pb sont considérablement plus solubles dans les eaux de pluies de type anthropogénique-européennes (86% et 90% dans la phase soluble) que dans les pluies « sahariennes ». L'utilisation des facteurs d'enrichissement par rapport à

l'élément crustal Al, montre alors que Cu et Pb sont d'origine naturelle lors de l'intrusion des poussières sahariennes. L'utilisation de Al issu de la fraction acido-soluble surévalue donc les apports d'origine naturelle. Plusieurs auteurs (Reimann et al., 1996, Migon et al., 1997, Golomb et al., 1997, Morselli et al., 2003) ont étudié la part de dépôts métalliques entre la phase sèche et la phase humide. Ils s'accordent pour dire que l'aluminium, le chrome, le plomb, l'antimoine, le vanadium et le cuivre dans le dépôt sec contribuent majoritairement au dépôt total des métaux. Toutefois, la contribution des éléments déposés dans la phase humide est non négligeable, voire selon les événements pluvieux majoritaire. Le zinc et le cadmium sont des métaux présents essentiellement dans la phase humide, mais leur contribution varie d'une étude à l'autre, du fait d'une solubilité plus importante lorsqu'ils ont une origine anthropique. Une étude plus précise des fractions solubles et insolubles des métaux Cd, Cr, Cu, V, Pb et Zn dans les dépôts secs et humides (Morselli et al., 2003) a montré que la contribution de la fraction soluble dans les dépôts humides est plus importante que la fraction insoluble ( $>0.22\mu\text{m}$ ), excepté pour le chrome (fraction insoluble 88%) et le plomb (fraction insoluble 61%). La solubilité des éléments dans la phase humide suit l'ordre Zn(74%)-V-Cd>Cu>> Pb>>Cr et dans la phase sèche l'ordre de solubilité décroissante est le même: Cd>Cu>Zn>V>>Pb>Cr. Excepté pour Cd et Zn, les dépôts des métaux Cu, V, Pb et Cr dans la fraction insoluble sont plus importants que ceux de la phase soluble.

Il faut donc différencier :

- (i) les études des eaux de pluie filtrées qui permettent de connaître la part des dépôts humides qui contribue directement à l'enrichissement métallique des sols, des plantes, au déséquilibre des systèmes aquatiques et à l'intoxication des êtres vivants,
- et,
- (ii) les études (comme celle-ci), qui s'intéressent aux dépôts humides et secs acido-solubles (incluant le matériel soluble dans les eaux de pluie et dans la fraction soluble des dépôts secs).

### III.1.3. Concentrations et flux de dépôts des éléments

Les données exprimées dans la bibliographie diffèrent suivant l'objectif de l'étude : connaître la composition élémentaire des échantillons (concentrations) et/ou évaluer les dépôts des éléments (flux de matière). Les flux de dépôts humides sur une période donnée peuvent être estimés en multipliant la concentration de l'élément considéré par le volume de précipitation durant l'échantillonnage.



## III.2. Les indicateurs végétaux : les lichens

Les lichens sont des organismes issus de la symbiose entre un champignon et une algue. Leur organe végétatif est le thalle qui leur permet d'absorber exclusivement la matière atmosphérique gazeuse, liquide et particulaire. Depuis de nombreuses années, les lichens sont utilisés dans la biosurveillance comme bioindicateurs et biointégrateurs de la pollution atmosphérique. On a pu observer une diminution voire une disparition des espèces lichéniques à l'approche des centres villes et dans les zones polluées.

La biosurveillance est définie comme « l'utilisation des réponses à tous les niveaux d'organisation biologique (moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique, tissulaire, morphologique, écologique) d'un organisme ou d'un ensemble d'organismes pour prévoir et/ou révéler une altération de l'environnement et pour suivre son évolution ». Elle regroupe différentes notions de biomarqueur, de bioindicateur, biointégrateur et bioaccumulateur qui sont définies dans l'annexe 4. Pour cette étude on retiendra la capacité bioaccumulatrice des lichens qui permet la biosurveillance. Un **bioaccumulateur** sert de matrice pour le dosage de différents polluants. La bioaccumulation est un phénomène par lequel une substance, présente dans un biotope, s'accumule en surface et/ou pénètre dans un organisme ou dans un ensemble d'organismes pour prévoir et/ou révéler une altération de l'environnement.

Les mousses et les lichens possèdent des capacités bioaccumulatrices qui en font de bons outils de biosurveillance de la qualité de l'air (Reiman et al., 1999, Szczepaniak et Biziuk, 2003).

Dans cette étude, on s'intéresse uniquement aux qualités bioaccumulatrices des lichens corticoles, et en particulier à l'accumulation de certains éléments traces métalliques.

### III.2.1. Capacités bioaccumulatrices

Les métaux solubles contenus dans l'eau de pluie ont tendance à être capturés par les lichens formant des réserves extra et intracellulaires (Garty, 2001). Deux mécanismes sont responsables de l'assimilation des éléments métalliques par les lichens : (1) l'absorption intracellulaire et (2) l'assimilation extracellulaire.

(1) Les processus intracellulaires font intervenir le métabolisme des lichens. Les quantités accumulées semblent être variables suivant les espèces. Pour le plomb, des différences significatives ont été mises en évidence entre les espèces *Lobaria pulmonaria*, *Ramalina fariacea*, *Flavoparmelia caperata* et *Peltigera canina*. L'absorption intracellulaire des métaux est un phénomène complexe, lent et qui augmente avec le temps d'exposition. Ce processus ne sera pas davantage explicité dans ce manuscrit d'autant plus que les réserves intracellulaires ne représentent qu'une petite partie de l'accumulation totale. En effet, la proportion intracellulaire de cuivre absorbée par *Ramalina fastigiata* a été évaluée à seulement 6% des réserves totales.

(2) Le processus extracellulaire est un phénomène physico-chimique rapide, passif et non affecté par des inhibiteurs métaboliques. Le thalle peut être comparé à une résine échangeuse d'ions captant les ions métalliques contenus dans l'eau de pluie et relarguant des ions H<sup>+</sup> ou des ions métalliques de moins fortes affinités. Les groupes anoxiques fixés à la surface du lichen sont soit des acides carboxyliques soit des acides hydrocarboxyliques. La quantité de métaux « fixable » est intrinsèquement liée à la capacité totale d'échange d'ions de la paroi de la cellule.

L'assimilation ou la bioaccumulation des éléments par les lichens est influencée par (Szczepaniak et Biziuk, 2003) :

- les variations géographiques (par exemple l'altitude, Doucet et Carignan, 2001)
- les précipitations acides. L'enrichissement des ETM en zone de montagne a déjà été mis en évidence par l'influence des pluies acides qui entraînent la mobilisation des métaux et donc une disponibilité plus grande pour les lichens (Garty, 2001).
- les changements temporels (par exemple les variations saisonnières, Garty et al., 1996)
- les poussières générées par le sol (Bennet et Wetmore, 1997).
- les sources de pollution locale (Giordano et al., 2005)
- les phénomènes de transport sur de longues distances (Bergamaschi et al., 2002).

Enfin, une sélectivité dans l'assimilation des éléments métalliques traces (ETM) Pb, Ni, Zn, Cu, a été mise en évidence pour l'espèce *Usnea amblyoclada* (Carreras et al., 2005). Ce lichen a une affinité plus forte pour le plomb, suivi du cuivre et du nickel et finalement du zinc.

Dans cette étude, quatre espèces de lichens ont été sélectionnées:

- *Evernia prunastri*: Le thalle est formé de rameaux en lanières, en buissons pendants. C'est une espèce largement répandue et abondante sur les arbres.
- *Ramalina farinacea*: le thalle est formé de rameaux étroits, s'amincissant peu à peu. C'est également une espèce largement répandue sur les arbres.
- *Parmelia*: c'est le genre le plus abondant des lichens foliacés. *Parmelia caperata* possède des feuilles à lobes larges, à la face supérieure ridée et de couleur jaune vert. *Parmelia sulcata* est au contraire plutôt de couleur bleu gris.

Bioaccumulation des dépôts humides et secs :

Les études s'accordent à dire que les lichens sont de bons bioaccumulateurs des dépôts humides. Plusieurs auteurs font état de la bioaccumulation de particules atmosphériques (Riga-karandinos et Karandinos, 1998, Giordano et al., 2005). Cependant, l'efficacité de collecte des dépôts secs n'est pas estimée, contrairement aux dépôts humides (Antonelli, 1998, Cerbunis et al., 1999, Rodrigo et al., 1999). Williamson et al., 2004,

proposent un schéma de dépôts des métaux et de leur assimilation par les lichens (figure 11). Dans cette étude, il montre que des lichens transplantés ont une efficacité de collecte inférieure à 1% pour des particules de diamètre inférieur à 1 µm.

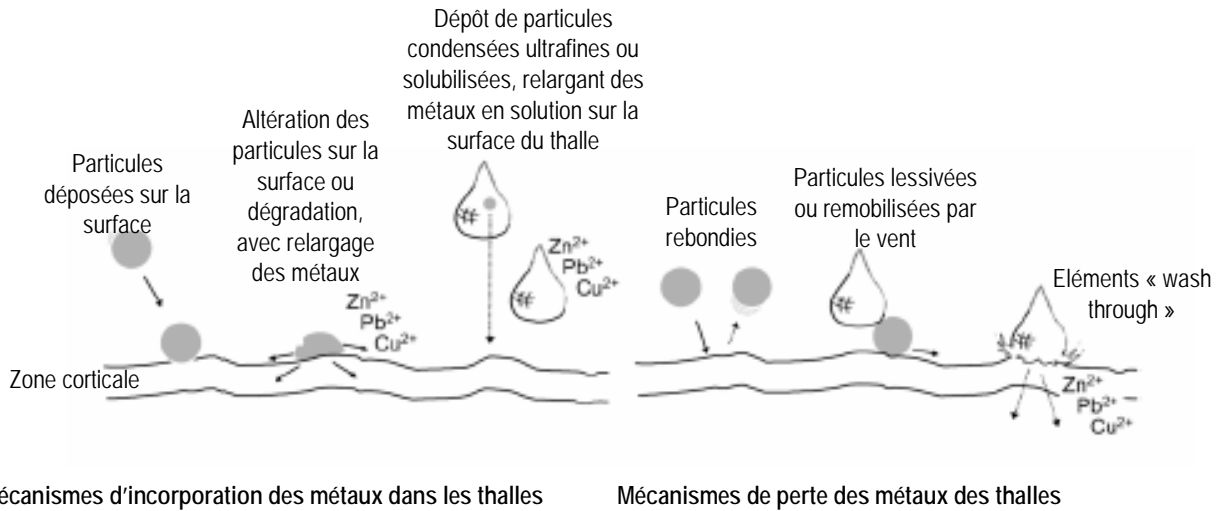


Figure 11 : Schéma des mécanismes principaux des métaux déposés sur la surface des lichens (Williamson et al., 2004).

### Artéfacts à la bioaccumulation des dépôts atmosphériques :

Le zinc du substrat peut être assimilé par les lichens via ses rhizomes et être produit par des processus biologiques (Garty et al., 2001, Szczepaniak et Biziuk, 2003, Rusu et al., 2005). Des études ont montré que les écorces d'arbres sont enrichies en zinc par l'assimilation de Zn soluble, issu du sol et des roches (Garty, 2001, Rusu et al., 2005).

Les éléments alcalins et alcalino-terreux (Ba et Rb), comme Mn, sont reconnus pour ne pas être retenus quantitativement par les mousses (Rühling et Tyler, 2004) et les lichens (Garty, 2001). Ces éléments peuvent également caractériser la source biogénique lessivée par les précipitations de la canopée (Rea et al., 2000).

## III.2.2. Caractéristiques des éléments essentiels et non essentiels dans les études de la bibliographie

### III.2.2.1. Les éléments dits crustaux

Les concentrations des éléments Al et Sr mesurées dans les lichens sont caractéristiques de poussières éoliennes plus grossières et donc plus locales (Bennet et Wetmore, 1997). Des études montrent que les éléments Ba, Mn et Rb, constituent un groupe caractéristique de poussières alcalines issues de la remobilisation des particules du sol. Ces éléments sont, par ailleurs, représentatifs du bruit de fond géologique (Reimann et al., 1999, Rusu et al., 2005).

Le calcium est un élément essentiel pour les lichens, il est connu pour participer aux échanges intra et extracellulaires. Des études ont montré la présence naturelle de cristaux d'oxalate de calcium à la surface du thalle des lichens (Riga-Karandinos et Karandinos, 1998, Garty et al., 1996). Toutefois cette production d'oxalate de calcium n'entre pas dans les processus d'échanges cationiques ; elle fournit une réserve contrôlée métaboliquement par les ions métalliques. De plus, il apparaît que la production d'oxalate de calcium augmente durant la saison sèche (Garty et al., 1996). Market et Wtorova, 1992, ont observé une diminution des concentrations de Ca et de Mg dans les mousses et les lichens durant la bioaccumulation des ETM. Les concentrations de Ca peuvent être également reliées aux aérosols marins (Reimann et al., 1999, Rühling et Tyler, 2004), aux poussières minérales et aux émissions anthropiques (Riga-Karandinos et Karandinos, 1998, Reimann et al., 1999, Garty, 2001).

Par ailleurs, Giordano et al., 2005, ont montré que des lichens à Naples étaient endommagés par la pollution atmosphérique après quatre mois d'exposition, mais que cela n'affectait pas l'accumulation ou la capture des aérosols métalliques. Les constituants des particules sur la surface des thalles sont Fe, Cu et Ca, Al. Ces éléments caractérisent les oxalates de calcium « de pollution » suite à une exposition au dioxyde de soufre. Les éléments enrichis dans les lichens de Naples ont une origine anthropique et naturelle qui montre l'aptitude des lichens à bioindiquer les dépôts atmosphériques.

### **III.2.2.2. Variabilité des éléments dans les lichens suivant les zones géographiques et la distance aux sources d'émissions anthropiques**

Dans la bibliographie, on observe une variabilité importante des concentrations au sein d'une zone d'étude qui s'explique par le choix des espèces de lichens étudiée et par l'étendue de la région des prélèvements.

Au Canada (Simonnetti et al., 2003), le principal facteur de variation est l'étendue de la région étudiée. Les lichens ont été prélevés de l'île de Vancouver, jusqu'aux territoires du nord-ouest, et dans la province d'Alberta. Les influences industrielles nord américaines et la proximité des centres urbains influencent significativement les concentrations des éléments Zn, Cu, Pb, Cd des lichens.

Au Portugal, des lichens ont été prélevés sur tout le territoire et ont montré que les émissions des industries du charbon, du pétrole et chimiques sont responsables des fortes concentrations en V, Ni, S, Se et Hg mesurées dans les lichens (Freitas et al., 1999).

En Italie (Rizzio et al., 2001, Bargagli et al., 2002), des lichens ont été prélevés sur des sites où se sont implantées de nombreuses industries textiles (Rizzio et al., 2001) génératrices de Br, Cd, Cr, Ni, Sb et Pb, responsables de fortes concentrations mesurées dans les lichens. Une autre étude en Italie (Bargagli et al., 2002) a été réalisée dans une région où l'exploitation minière est importante et où les sources géothermales sont responsables respectivement des concentrations de S, As, Zn, Cu et de B, S, As, mesurées dans les lichens.

En France, dans les Vosges et les Alpes, des lichens ont été prélevés selon un gradient altitudinal. La variabilité des concentrations croissantes et des rapports isotopiques du plomb expliquent l'impact des émissions industrielles sur les sommets des chaînes de montagne (Doucet et Carignan, 2001).

La variation spatiale des concentrations des ETM autour d'une source fixe montre que, suivant la direction des vents, les émissions anthropiques se déposent préférentiellement dans une direction (Freitas et al., 1999, Rusu et al., 2005, Cloquet et al., 2006).

### **III.2.2.3. Caractérisation du transport à grande échelle des polluants sur des sites de fond :**

Par définition, un site de fond est une zone éloignée géographiquement des sources anthropiques.

En Himalaya, Bergamaschi et al., 2002, ont supposé que le transport des masses d'air contribue à l'enrichissement de Pb, Cu, Zn, Cd et Sb dans les lichens. En Norvège (Berg et Steiness, 1997), en Suède (Rulhing et Tyler, 2004) et au Canada (Simonnetti et al., 2003) les concentrations en cadmium indiquent une pollution de fond similaire ( 0.16-.18 mg/kg). Au contraire les éléments Fe, Ce, U et Ba, semblent plus abondants sur les sites de fond du fait de la source lithologique plus abondante. De même, les concentrations de Zn et de Rb sont similaires sur les sites de fond (contribution lithologique et biogénique plus importante) et inférieures aux sites soumis à la pollution anthropique (Alpes, Doucet et Carignan, 2001, Italie, Rizzio et al., 2001).

Dans ces études, éloignées des émissions anthropiques directes, Ca, Sr, Sn et Cu présentent des concentrations homogènes. Ces éléments sont issus des apports marins (Berg et Steiness, 1997 Reimann et al., 1999), des processus intra et extracellulaires des lichens, de l'influence du substrat (Berg et Steiness, 1997) et des apports de fond (Berg et Steiness, 1997).

## **III.3. Les particules atmosphériques**

Les particules atmosphériques sont définies selon leur concentration dans l'air, leur distribution granulométrique ou leur composition chimique. Les particules en suspension sont très étudiées en partie à cause de leur effet néfaste sur la santé. Le terme général pour classer les particules en fonction de leur granulométrie est PM (particulate matter). Des PM10 ont un diamètre inférieur ou égal à 10 µm dont la taille minimale est fonction du filtre utilisé lors du prélèvement (membrane ou filtre avec des seuil de coupures divers). Toutefois, des prélèvements de particules totales en suspension dans l'air (TSP) peuvent être également effectués. La toxicité des particules n'est pas non seulement liée à leur concentration massique et à leur granulométrie, mais aussi à leur composition chimique. L'étude de la composition chimique des particules permet d'évaluer leur toxicité par rapport aux normes internationales, mais surtout, elle permet de déterminer les sources et les processus physico-chimiques qui la contrôlent dans l'environnement.

Variabilité temporelle : L'étude sur le long terme des éléments métalliques dans les particules atmosphériques permet d'évaluer les variations saisonnières (Tuomi et al., 2003, Puxbaum et al., 2004, Hueglin et al., 2005) l'influence des masses d'air (Almeida et al., 2005), de discriminer et de caractériser les sources locales des sources du bruit de fond atmosphérique (Artinano et al., 2003, Morselli et al., 2004).

Le facteur prépondérant dans l'étude des particules atmosphériques est le vent qui disperse et dirige le transport des polluants entraînant des variations de la journée à la saison (Chiaradia et Cupelin, 2000, Marcazzan et al., 2001, Erel et al., 2002, Almeida et al., 2005, Charron et Harrison, 2005, Cloquet et al., 2006).

Variabilité spatiale : Des études parallèles des sites urbains et ruraux permettent de caractériser les particularités du bruit de fond de la pollution régionale, et de définir les sources anthropiques urbaines (Chester et al., 2000, Pakkanen et al., 2001a et 2001b, Puxbaum et al., 2004).

Une étude réalisée en Europe (Putaud et al., 2004) montre que les particules minérales sont les composants principaux des sites éloignés de toute contamination, et que les concentrations en particules augmentent durant la saison froide. Dans les Alpes, les aérosols caractérisent la source anthropique régionale (Veyseyre et al., 2001a).

Proches des sources : L'étude des particules atmosphériques permet de déterminer les émissions et l'impact des polluants sur l'environnement (Chiaradia et Cupelin, 2000, Franssens et al., 2004). La mesure des éléments caractéristiques du trafic routier (tableau 3) dans les fractions fines et grossières des particules, permet de déterminer l'origine des émissions automobiles.

Bien que le zinc soit issu des fumées des pots d'échappements (Weckwerth, 2001, Harrison et al., 2003, Lin et al., 2005) et de l'usure des freins (Sternberck et al., 2002, Walhin et al., 2006), sa présence dans les grosses particules (PM<sub>2.5-10</sub>) s'explique par l'usure des pneus (Weckwerth, 2001, Sternberck et al., 2002, Councill et al., 2004) et par la remobilisation des poussières de routes (Harrison et al., 2003, Walhin et al., 2006). La présence de Ba et de Pb dans les particules fines est attribuée aux échappements (Harrison et al., 2003) et à l'usure des freins (Lin et al., 2005). Tandis que la présence de Ba et de Pb dans les grosses particules est attribuée aux systèmes de freinages (Sternberck et al., 2002, Monaci et al., 2000, Harrison et al., 2003). L'usure des pneus est également responsable des émissions de Ba dans les grosses particules (Monaci et al., 2000).

Les éléments dans les particules atmosphériques peuvent être également caractérisés par leur flux de dépôt : Les grosses particules peuvent être responsables d'une grande partie du dépôt sec bien qu'elles représentent une petite fraction de la masse totale des aérosols (Chester et al., 1999, Yi et al., 2001, Sakata et al., 2006). Le dépôt fin des particules peut être contrôlé par le mouvement brownien. Alors que, le dépôt de la fraction plus grossière des particules est dirigé par la gravité, qui augmente avec le diamètre de particules (chapitre I.3.1). Il est difficile de réaliser des mesures directes des flux de dépôt secs. Le dépôt sec peut être caractérisé par la vitesse de dépôt ( $V_d$ ). Dans ce cas, le dépôt sec peut être estimé comme le produit de la vitesse du

dépôt sec et de la concentration du contaminant (Tadesmir et al., 2005). Dans la littérature, les vitesses de dépôt des éléments rapportées présentent une large gamme de valeurs. Ces variations s'expliquent par les fluctuations spatiales (secteurs urbains et non-urbains), les changements temporels (hiver et été), les variations journalières, les variations diurnes et les conditions micro-météorologiques (telles que la vitesse et la direction de vent, la stabilité atmosphérique) aussi bien que des incertitudes expérimentales (Zufall et al., 1998, Yi et al., 2001). Peu d'études ont été réalisées sur les émissions de l'étain, seul Walhin et al., 2006, attribue son origine au système de freinage.

### III.4. Moyens mis en œuvre

D'une façon générale, les études en zone rurale et montagnarde présentent de faibles concentrations dans les matrices environnementales (Berg et Steiness, 1997, Veysseyre et al., 2001b, Simonnetti et al., 2003, Hueglin et al., 2005). Cette étude nécessite donc la mise en œuvre de protocoles de prélèvement et d'analyses ultra-traces (chapitres B et C).

Pour quantifier et pour caractériser les sources des éléments métalliques dans la vallée d'Aspe, les indicateurs de la qualité de l'air ont été étudiés le long de l'axe routier et du gradient d'altitude, ainsi qu'en fonction de la variabilité temporelle bimensuelle, saisonnière et lors d'évènements journaliers. De plus, pour caractériser le trafic routier en vallée d'Aspe une campagne de prélèvements de particules atmosphériques a été réalisée dans le tunnel du Somport.

Etant donné les spécificités géographiques et la dynamique atmosphérique en vallée d'Aspe, la stratégie d'échantillonnage suivante a été mise en œuvre :

(i) un prélèvement bi-mensuel des dépôts humides et des particules atmosphériques en basse et en haute altitude couplé à des données de dynamiques atmosphériques (chapitre B).

(ii) un prélèvement continu de dépôts humides (chapitre E) et des particules atmosphériques (chapitre F) durant 16 mois afin de caractériser et définir l'impact des conditions météorologiques sur les concentrations en polluants (ETM).

(iii) un prélèvement le long de l'axe routier et en fonction de l'altitude de neiges fraîches (chapitre D) et de lichens (chapitre G) pour étudier les variations spatiales et saisonnières.

## Matériels et méthodes de prélèvement





## Résumé

Les éléments métalliques traces et ultra-traces (ETM) mesurés dans les différents récepteurs atmosphériques sont définis par les matrices environnementales : neige, dépôts humides, particules atmosphériques et lichens, et ils constituent les indicateurs de la qualité de l'air. Ces indicateurs permettent d'estimer les apports dissous et particulaires des ETM ; et aussi d'évaluer et quantifier l'impact sur l'environnement et sur la santé en intégrant leur signal à différentes échelles de temps et en les comparant aux normes sur la qualité de l'air. La caractérisation et la quantification des émissions liées au transport routier sur la qualité de l'air de la vallée d'Aspe nécessitent une étude spatiale et temporelle des ETM (Figure 1).

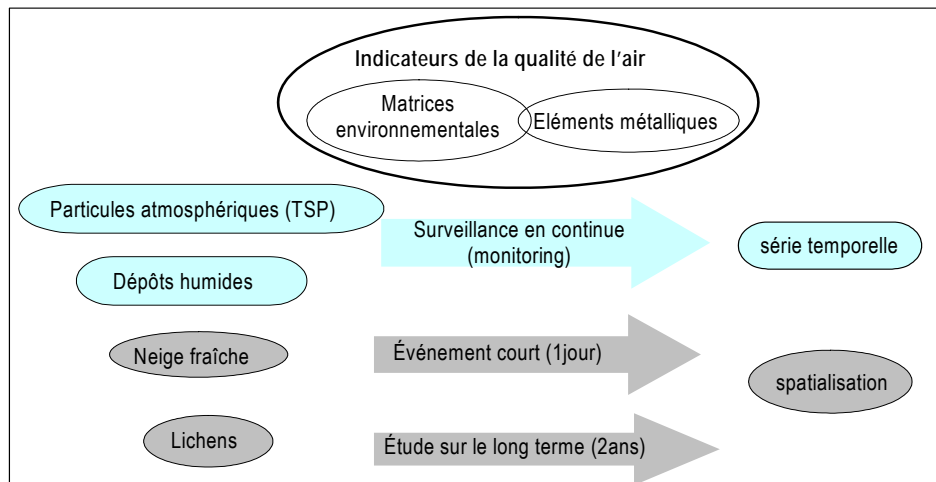


Figure 1 : Mise en place d'indicateurs de la qualité de l'air

La mise en oeuvre de l'étude des indicateurs de la qualité de l'air a nécessité un travail sur le long terme avec le prélèvement de particules atmosphériques et de dépôts humides cumulés sur quatorze jours du 14/03/2003 au 30/07/2004. Ces prélèvements bi-mensuels ont eu lieu sur deux sites distincts, l'un en basse vallée situé à 385m d'altitude classé site rural (Sarrance) et le second en haute vallée (Peilhou) situé à 1013m d'altitude classé site de fond. Les dépôts atmosphériques sont également mesurés sur le long terme selon un gradient altitudinal et latitudinal grâce à l'étude des lichens à deux années d'intervalle. Enfin, les neiges fraîches prélevées en hiver permettent de spatialiser et caractériser les dépôts humides solubles.

Le site d'étude est une vallée de montagne soumise à des sources de contaminations locales limitées (trafic routier, agriculture, écobuage et chauffages domestiques). Les niveaux de concentrations mesurés sur des sites ruraux ou de montagne (Veysseyre et al., 2001b, Simonetti et al., 2000b, Bergamashi et al., 2002, Desjardins et al., 2004, Hueglin et al., 2005) sont faibles et ils sont en dessous des seuils de concentrations établis par les normes d'échantillonnages et de mesures de la réglementation française (AFNOR). Afin de s'adapter au milieu environnemental de la vallée un protocole trace et ultra trace de laboratoire et de terrain a été mis en oeuvre.

Les paramètres météorologiques et le transport routier présentés au chapitre 1 définissent le contexte général et les variables du système atmosphère pour la vallée d'Aspe et le Parc National des Pyrénées.

## Table des matières Chapitre B

<b>1. METEOROLOGIE ET TRAFIC ROUTIER .....</b>	<b>54</b>
1.1. LE TRAFIC ROUTIER DANS LA VALLEE D'ASPE .....	54
1.2. LES PARAMETRES METEOROLOGIQUES.....	56
1.3. LES SITUATIONS TYPES D'ECOULEMENT.....	60
<b>2. METHODOLOGIES DE PRELEVEMENTS DES NEIGES FRAICHES .....</b>	<b>63</b>
2.1. STRATEGIE DE PRELEVEMENT – CHOIX DES SITES .....	63
2.2. PROTOCOLE DE PRELEVEMENT ULTRA-TRACES.....	67
2.3. TRAITEMENT DES ECHANTILLONS .....	68
<b>3. METHODOLOGIES DE PRELEVEMENTS DES DEPOTS HUMIDES.....</b>	<b>69</b>
3.1. STRATEGIE DE PRELEVEMENT - CHOIX DES SITES .....	69
3.2. PROTOCOLE DE PRELEVEMENT ULTRA TRACES .....	69
3.3. TRAITEMENT DES ECHANTILLONS .....	71
3.4. PRECIPITATIONS ENREGISTREES PAR LCABIE ET LE LA-CRA.....	71
<b>4. METHODOLOGIE DE PRELEVEMENTS DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES .....</b>	<b>73</b>
4.1. PRELEVEMENT DANS LE TUNNEL DU SOMPORT .....	73
4.2. PRELEVEMENT DANS LA VALLEE D'ASPE.....	74
4.3. TRAITEMENT DES ECHANTILLONS .....	76
<b>5. METHODOLOGIES DE PRELEVEMENTS DES LICHENS.....</b>	<b>80</b>
5.1. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE DES LICHENS EPIPHYTES.....	80
5.2. PROTOCOLE DE PRELEVEMENT DES LICHENS.....	84
5.3. TRAITEMENT DES ECHANTILLONS .....	84

## Liste des figures Chapitre B

Figure 1 : Mise en place d'indicateurs de la qualité de l'air .....	51
Figure 2 : Flux journaliers moyens des véhicules légers (VL) et des poids lourds (PL) entrant et sortant dans la vallée d'Aspe dans l'axe nord-sud (N-S) et sud-nord (S-N).....	54
Figure 3 : Nombre de véhicules légers et de poids lourds dans le sens de la montée et de la descente à Sarrance et à Peilhou (Urdo) dans la vallée d'Aspe durant les périodes de prélèvement.....	55
Figure 4: Sectorisation schématique des sources des masses d'air à partir des données VHF de Lannemezan. ....	56
Figure 5 : Fréquence par classe des intensités des vents synoptiques moyens journaliers en fonction des origines des masses d'air pour la campagne 2004 (Ramis et Benech, 2005). ....	58
Figure 6 : Ecoulement synoptique en % à 6000m par sectorisation des masses d'air (référence figure 2) : Océan, Continental, Sud/méditerranée et Espagne /Afrique.....	59
Figure 7 : Schéma d'écoulement 1.....	61
Figure 8 : Sites d'échantillonnage des neiges fraîches dans la vallée d'Aspe /Afrique.....	65
Figure 9: Echantillonnage de la neige. ....	67
Figure 10 : Le pluviomètre du LCABIE.....	70
Figure 11 : Sites de prélèvement Fusileros et tunnel du Somport - Préleveur haut débit CAV-A/M (MCV) utilisé pour le prélèvement des PM2.5 et PM10 dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros).....	73
Figure 12 : Système de prélèvement des particules atmosphériques du LCABIE.....	75
Figure 13 : Localisation des points de prélèvements des lichens en vallée d'Aspe d'après les points GPS (référence tableau 13) et les cartes IGN 1546OT et 1547OT.....	80
Figure 14 : Espèces de lichens prélevées dans la vallée d'aspe.....	81
Figure 15 : Tailles des lichens prélevés dans la vallée d'aspe.....	82

## Liste des tableaux Chapitre B

Tableau 1: Paramètres météorologiques mesurés sur les sites de Sarrance et de Peilhou.....	57
Tableau 2: Localisation (référence figure 8) des sites d'échantillonnage des neiges pour les évènements neigeux de 2003 et de 2004.....	66
Tableau 3 : Comparaison du taux de précipitation entre le pluviomètre LCABIE et LA-CRA.....	72
Tableau 4: Caractéristiques des échantillons prélevés dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros) en avril 2004.....	74
Tableau 5: Débit moyen et facteur de correction du débit du préleveur à particules du LCABIE.....	76
Tableau 6: Caractéristiques des échantillons de particules atmosphériques prélevés à Sarrance et à Peilhou en 2003/2004.....	78
Tableau 7: Comparaison des concentrations en particules atmosphériques à Sarrance entre le préleveur du LCABIE et le préleveur normalisé TEOM du LA-CRA.....	79
Tableau 8: Récapitulatif des espèces de lichens prélevées en 2002 et 2004 dans la vallée d'Aspe et dénivelé par rapport à la route RN134 par site.....	83

## 1. Météorologie et trafic routier

### 1.1. Le trafic routier dans la vallée d'Aspe

Les données du trafic routier sont enregistrées par la Direction départementale de l'équipement (DDE) en basse vallée d'Aspe à Sarrance et en haute Vallée d'Aspe à Urdos, le dernier village avant l'entrée du tunnel. Attention, le nombre de véhicules enregistré à Urdos n'est pas représentatif du passage des véhicules dans le tunnel, mais, du trafic dans le village. Le site de Peilhou se situe entre Urdos et l'entrée du tunnel. Les véhicules sont comptés dans le sens de la montée vers l'Espagne (direction sud) et dans le sens de la descente vers Pau (direction nord). La DDE n'a pas été en mesure de nous fournir les données du trafic à Sarrance du 30/08/2003 au 23/10/2003. Le trafic routier dans la vallée est représenté figures 2 et 3.

Du 01/01/2003 au 31/12/2004, le trafic est de  $3040 \pm 813$  et  $1350 \pm 638$  pour les véhicules légers par jour respectivement dans la basse et la haute vallée. Quant aux poids lourds ils circulent au nombre de  $272 \pm 124$  et  $184 \pm 88$  par jour respectivement dans la basse et la haute vallée. Les prévisions officielles misent sur un trafic de 2342 véhicules par jour, dont 468 camions en 2013 dans le tunnel du Somport. Actuellement nous sommes donc très éloignés de ces chiffres, cependant le trafic a augmenté de 11% depuis 2002.

Ces données montrent que le trafic routier se situe pour 68% dans la basse vallée d'Aspe. Les véhicules légers représentent 91% de la circulation totale avec plus de la moitié du trafic des véhicules légers attribué à la circulation locale interne de la vallée et aux échanges piémont pyrénéen français-vallée. Le nombre de ces véhicules augmente fortement durant la période estivale et lors des vacances scolaires (figure 3), le maximum du trafic est observé le 16/08/2003 qui correspond à la période de prélèvement P12 du 14 au 29/08/2004. Ci-dessous on peut voir que les poids lourds entrant dans la vallée se situent au niveau du tunnel du Somport, l'accès vers l'Espagne étant moins privilégié.

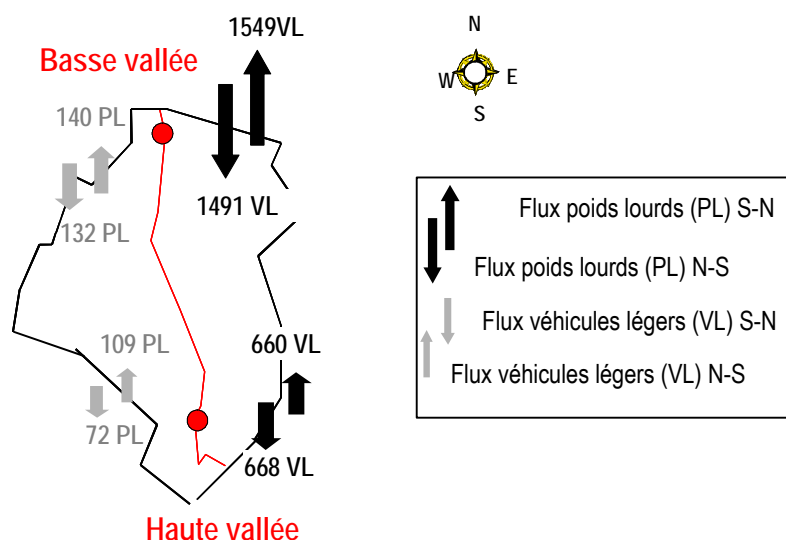


Figure 2 : Flux journaliers moyens des véhicules légers (VL) et des poids lourds (PL) entrant et sortant dans la vallée d'Aspe dans l'axe nord-sud (N-S) et sud-nord (S-N).

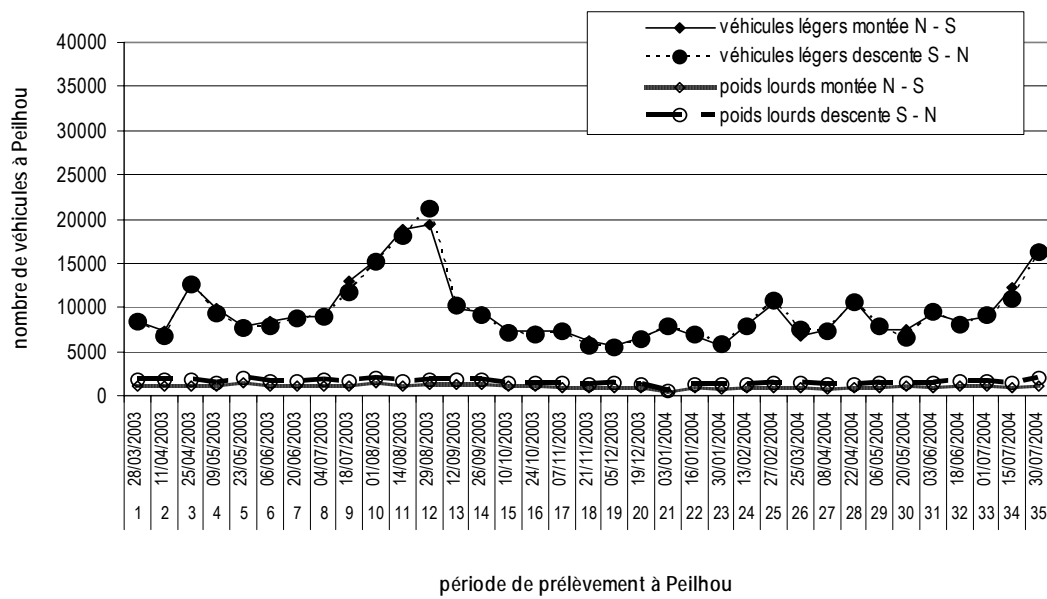
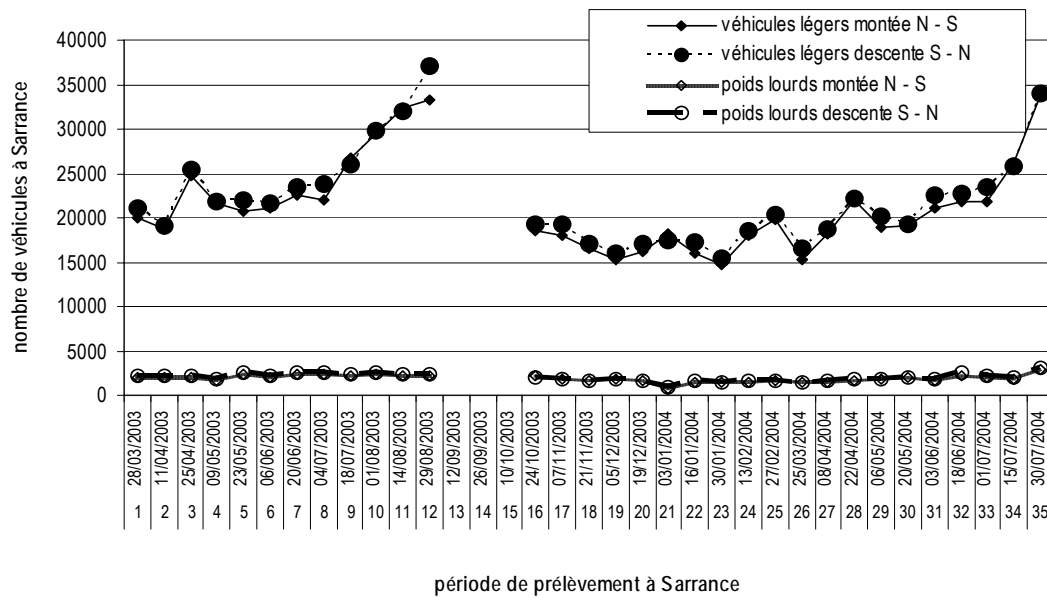


Figure 3 : Nombre de véhicules légers et de poids lourds dans le sens de la montée et de la descente à Sarrance et à Peilhou (Urdo) dans la vallée d'Aspe durant les périodes de prélèvement.

## 1.2. Les paramètres météorologiques

### 1.2.1. Mesures des conditions synoptiques

Le suivi de la situation météorologique est réalisé en continu à partir des données du profileur de vent situé sur le plateau de Lannemezan au Centre de Recherches Atmosphériques (CRA, Université Paul Sabatier, Toulouse) qui nous permettra de définir les flux synoptiques. Le flux troposphérique peut être décrit par trois niveaux caractéristiques :

- 3000m correspondant à l'altitude des sommets pyrénéens.
- 6000m correspondant à l'altitude de la troposphère moyenne.
- 9000m correspondant au sommet de la troposphère.

Dans un rapport interne sur l'étude de la dynamique atmosphérique et de la pollution en vallée d'Aspe (Branca et al., 2003), les flux synoptiques en été ont une direction homogène (ouest/sud/ouest) indépendamment de leur altitude (3000m à 9000m) mais avec une vitesse qui augmente en fonction de l'altitude. Certains sommets des Pyrénées atteignent plus de 3000m et peuvent biaiser les mesures à cette altitude, c'est pourquoi on prend comme représentatif le flux synoptique à 6000m. La vallée d'Aspe est dans son ensemble orientée nord-sud et l'axe des Pyrénées forme un angle de  $20^\circ$  avec l'axe est-ouest. La vallée se situe dans un axe perpendiculaire à la chaîne des Pyrénées (figure 4) ainsi un vent d'ouest arrivera par le sud des Pyrénées et un vent d'est par le Nord. Les flux synoptiques ont été séparés en quatre secteurs par rapport à l'axe est-ouest des Pyrénées et nord-sud de la vallée pour différencier l'origine des masses d'air (figure 4) :

Secteur 1 : influence des vents nord/nord-ouest de type océanique.

Secteur 2 : influence des vents de est/nord-est de type continental.

Secteur 3 : influence des vents de sud/sud-est de type méditerranéen/continent africain.

Secteur 4 : influence des vents de ouest/sud-ouest de type océanique/Afrique/espagne.

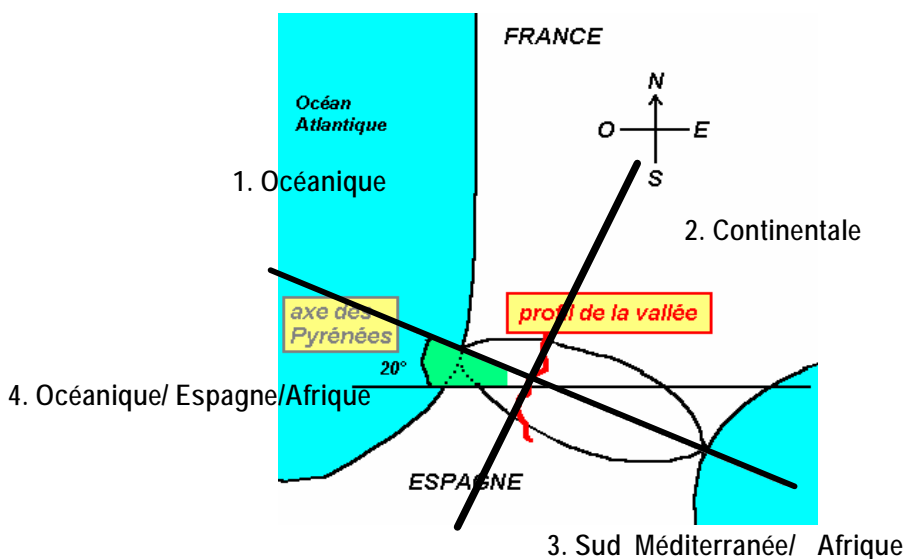


Figure 4: Sectorisation schématique des sources des masses d'air à partir des données VHF de Lannemezan.

### 1.2.2. Mesures des paramètres météorologiques

Les mesures météorologiques ont été effectuées sur deux campagnes du 14/03-10/10/2003 et du 25/03-20/10/2004 par le Centre de Recherche Atmosphérique (CRA, UMR CNRS 5560, Université Paul Sabatier Toulouse III). Une station météorologique autonome a été installée sur deux sites dans la basse vallée (Sarrance) et dans la haute vallée (Peilhou) qui correspondent aux stations pour l'étude des dépôts humides et des particules atmosphériques de cette étude. Elles sont équipées d'un datalogger CR10X auquel est relié un PC muni du logiciel PC208W pour établir le dialogue avec la station. Les paramètres mesurés toutes les 15 minutes sont les suivants :

- Pluviométrie
- Température
- Humidité
- Rayonnement
- Direction du vent
- Vitesse du vent
- Pression atmosphérique

Tous les paramètres météorologiques ne seront pas utilisés dans cette étude mais les moyennes des valeurs mesurées de mars à novembre sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1: Paramètres météorologiques mesurés sur les sites de Sarrance et de Peilhou.

	Pression	Température	Humidité	vitesse du vent	direction du vent	radiation globale
	(hPa)	(°C)	(%)	(m/s)	(°)	(Wm <sup>2</sup> )
Sarrance	977 ± 6	15.5 ± 5.9	78 ± 18	0,79 ± 0.85	130 ± 96	165 ± 256
Peilhou	900 ± 6	12.6 ± 6.4	73 ± 19	2.6 ± 1.7	232 ± 98	170 ± 265

Les vents mesurés à Sarrance et à Peilhou ont enregistré des vitesses respectivement de 0.3 à 2.7 m/s et de 1.4 à 6.1 m/s. Ces mesures montrent que le site de la haute vallée est soumis à des vents plus intenses issues du sud-ouest alors que la basse vallée est soumise des vents de sud-est. Ces différences locales sur la direction du vent sont attribuées à l'influence du régime général et à la morphologie de la vallée (Brana et al., 200, Ramis et Benech, 2005).

### 1.2.3. Les conditions synoptiques

Les conditions synoptiques moyennes par période d'étude sont représentées dans les figures 6 par secteur définis sur la figure 4. Les flux d'ouest sont prépondérants pour 76% des cas partagés entre le secteur 1 (nord/nord-ouest) et le secteur 4 (ouest/sud-ouest). En moyenne les flux de nord (secteurs 1 et 2)



représentent 54% des sources des masses d'air. Les précipitations journalières mesurées de mars à octobre 2004 permettent de voir que les jours de pluies, les flux d'ouest représentent 82% des cas avec une influence prépondérante du secteur 4 (51%).

En général, les écoulements synoptiques sont majoritairement de secteur ouest (secteurs 1 et 4). Des situations synoptiques sont moins évidentes avec des vents issus de plusieurs secteurs. Les flux d'ouest sont issus majoritairement du sud-ouest en été, tandis qu'en hiver les vents viennent du nord-ouest. En automne et au printemps les situations sont plus contrastées avec toujours des vents d'ouest prépondérants mais avec une augmentation des vents de sud/sud-est en automne et une augmentation des vents de l'est est/nord-est au printemps.

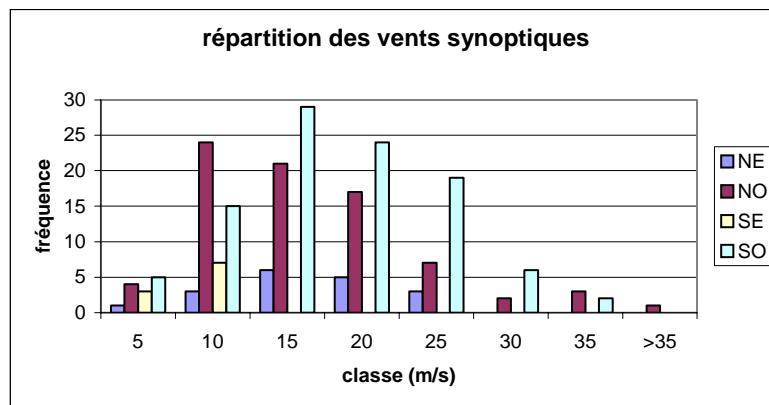


Figure 5 : Fréquence par classe des intensités des vents synoptiques moyens journaliers en fonction des origines des masses d'air pour la campagne 2004 (Ramis et Benech, 2005).

Ramis et Benech, 2005, mettent en évidence l'incidence des flux synoptiques par rapport à la chaîne des Pyrénées sur l'écoulement de la vallée pendant la période d'avril à octobre 2004. En général, on observe que les flux de nord, parallèles ou perpendiculaires (nord-ouest et nord-est) à la vallée, entraînent des flux dans la vallée vers le sud et inversement en conditions de flux de sud principalement du sud-ouest. Mais le facteur principal d'incidence des flux synoptiques sur l'écoulement de la vallée est l'intensité du flux. Ainsi, les vents faibles, inférieurs à 10 m/s, représentent 1/3 des cas et les vents forts, supérieurs à 10m/s, 2/3 des cas (figure 5). Les vents faibles sont observés pour les situations de sud-est (secteur 3), les vents modérés (10 à 20m/s) correspondent au flux de nord-est. Les flux de sud-ouest et nord-ouest engendrent des vents forts (pouvant atteindre 20 à 30m/s) et des vents faibles. Le flux de la vallée est donc contraint par des vents synoptiques forts et les contraintes locales apparaissent dans les cas de vent faible.

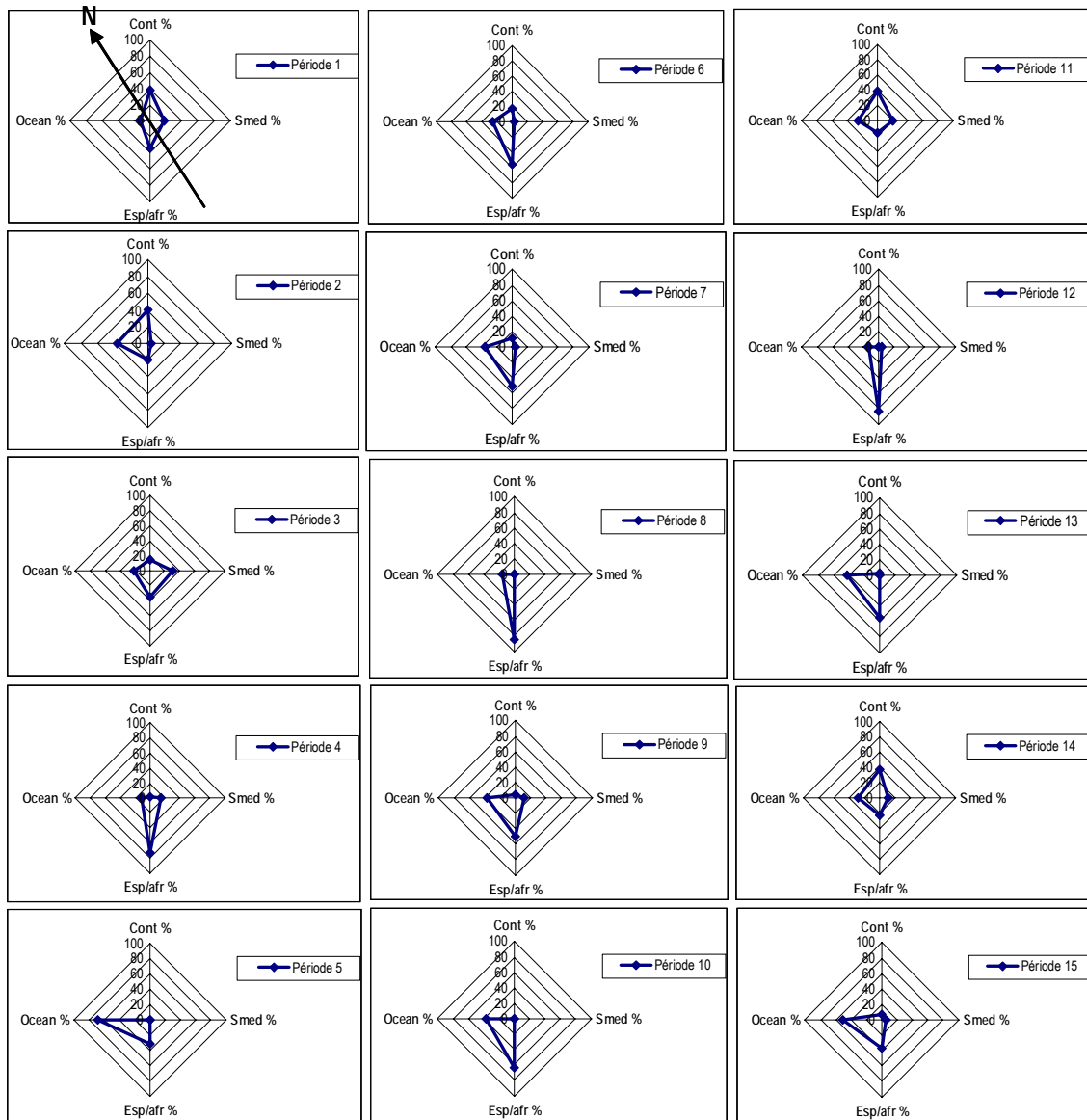


Figure 6 : Ecoulement synoptique en % à 6000m par sectorisation des masses d'air (référence figure 2) : Océan, Continental, Sud/méditerranée et Espagne /Afrique.

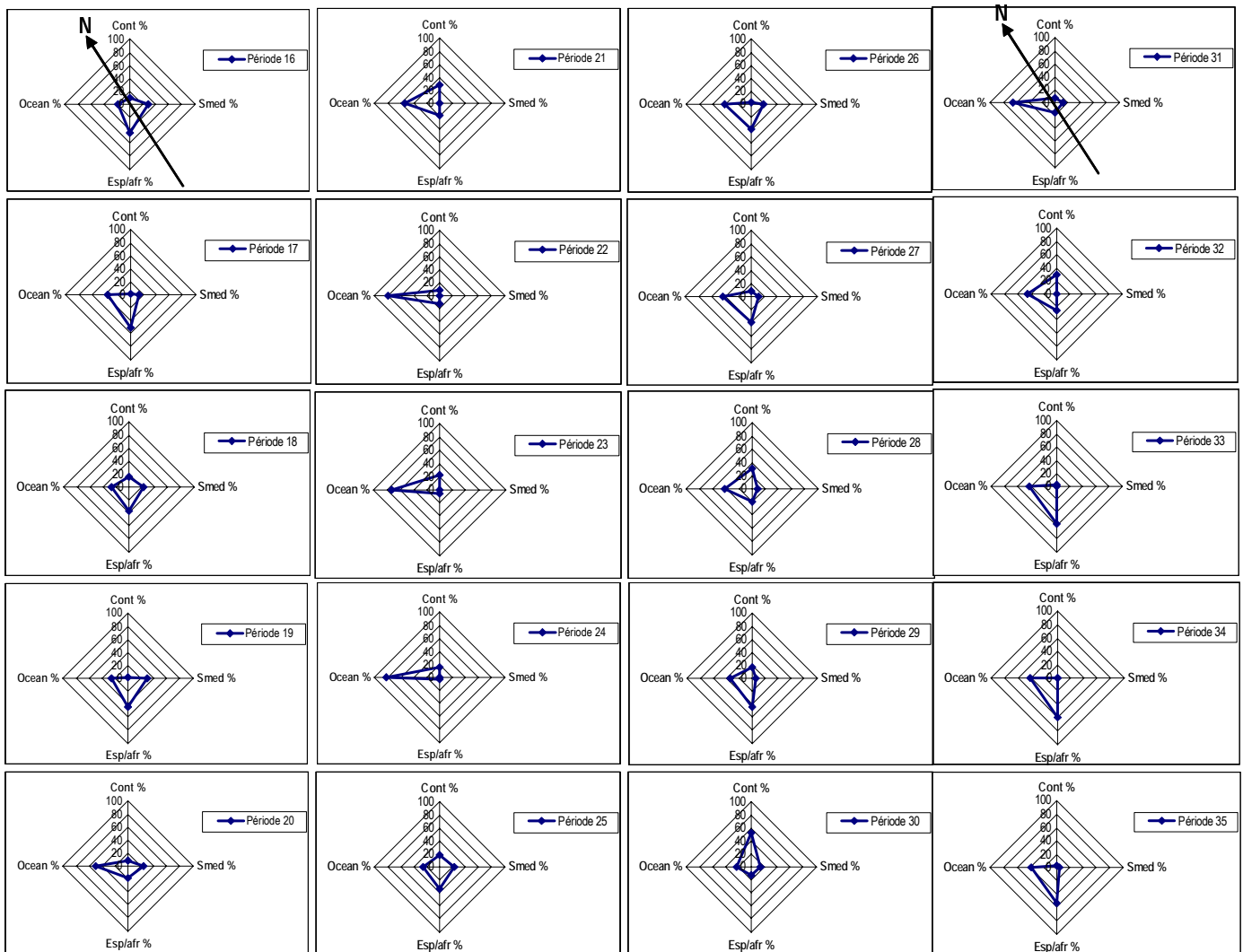


Figure 6 : Ecoulement synoptique en % à 6000m par sectorisation des masses d'air (référence figure 2) : Océan, Continental, Sud/méditerranée et Espagne/Afrique (suite et fin).

### 1.3. Les situations types d'écoulement

Dans le rapport de Ramis et Benech, 2005, la situation type d'écoulement dans la vallée du Somport a été définie pour chaque journée. Trois classes en fonction du degré d'interaction du flux incident avec le relief ont été déterminées sur les périodes de mars à octobre 2004 :

Cas 1 : pas d'interaction, un écoulement local se développe lié aux échauffements différentiels du relief (brises) et à la convection nuageuse (figure 7.1).

Cas 2 : interaction avec les hautes vallées, le flux dans la haute vallée est conditionné par le flux synoptique et des écoulements locaux affectent la zone bloquée en basse vallée (figure 7.1).

Cas 3 : la vallée aval est soumise au flux synoptique où peut se développer des vents violents (figure 7.1).

### 1.3.1. Cas 1 : développement d'écoulements locaux

Le premier cas correspond à un flux synoptique de faible intensité au niveau de l'altitude du relief. Le flux dans la vallée est alors conditionné par des phénomènes locaux soit liés au cycle diurne soit à la convection nuageuse locale. En particulier, c'est le cas typique où les brises de montagne peuvent se développer de chaque côté du relief comme le montre la figure 7.1. Les cas de type 1 sont observés fréquemment par vents plutôt faibles (vitesse < 10 m/s).

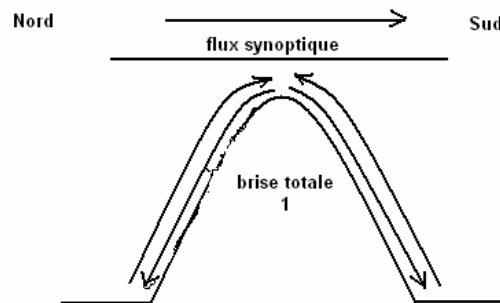


Figure 7.1 : Schéma d'écoulement 1

où la brise de montagne peut se développer de chaque côté des Pyrénées sans être perturbée par le flux synoptique. (Ramis et Benech, 2005).

### 1.3.2. Cas 2 : les hautes vallées sont sous l'influence du flux synoptique.

Le deuxième cas correspond à un flux synoptique qui pénètre les parties hautes des vallées avec des écoulements bloqués en basses vallées où il est possible de développer des écoulements locaux et donc des brises. Ce cas comporte deux variantes en fonction de l'incidence du flux synoptique qui peut être soit nord soit sud comme le montre la figure 7.2. Les cas de type 2 sont observés par vent plus fort entre 10 et 20 m/s.

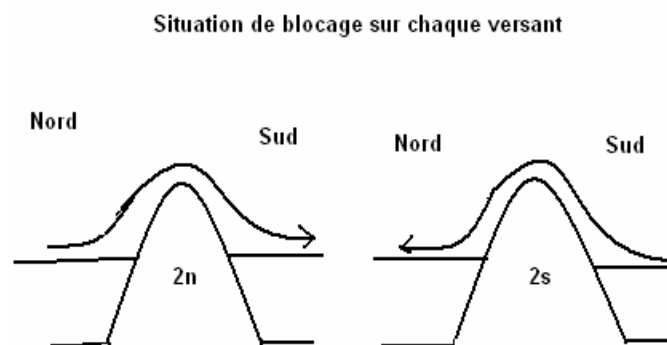


Figure 7.2 : Schéma d'écoulement 2

où la brise de montagne peut se développer en basse vallée mais le flux synoptique affecte une partie de la vallée de chaque côté des Pyrénées. Suivant la direction du flux synoptique, le cas sera 2n si le flux vient du nord et 2s si le flux vient du sud. (Ramis et Benech, 2005).

### 1.3.3. Cas 3 : le flux synoptique s'infiltré sur la totalité du versant aval

Dans ce cas, le flux synoptique pénètre la haute vallée amont et s'écoule dans toute la vallée aval. Des écoulements locaux et des brises peuvent se développer dans la basse vallée amont. Ce cas correspond à au cas classique de foehn où les vents peuvent être violents dans les vallées avales. Ce cas comporte deux variantes en fonction de l'incidence du flux synoptique qui peut être soit nord soit sud comme le montre la figure 7.3. Ces cas sont observés dans des situations de vents forts comme la cas 2.

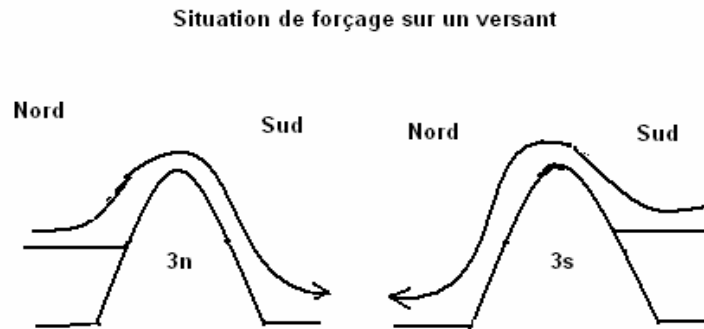


Figure 7.3 : Schéma d'écoulement 3

où la brise de montagne peut se développer coté amont, mais le flux synoptique affecte une partie de la vallée amont et toute la vallée aval. Suivant la direction du flux synoptique, le cas sera 3n si le flux vient du nord ou 3s si le flux vient du sud (Ramis et Benech, 2005).

La relation entre le type d'écoulement observé dans la vallée et la composante nord du flux synoptique a été mise en évidence. Les cas de type 1 sont présents lorsque la composante nord est comprise entre -5 et +5 m/s ; alors que les autres types (2n et 3n) sont présents lorsque la composante nord a une intensité plus grande. C'est le cas en particulier des situations de foehn (types 3n et 3s) où on observe une fréquence maximale pour les situations avec des composantes nord supérieures à 10 m/s.

Ces trois cas se caractérisent par une thermodynamique différente dans la vallée et une évolution de la pollution particulière, comme, des situations de blocage dans la basse vallée au-dessous de l'inversion thermique située entre 1000m et 1200m (sur l'étude de mars à avril 2004).

Ces écoulements locaux n'ont pas été étudiés durant la période hivernale, néanmoins Bruno Benech (communication personnelle) estime que la brise de montagne ne devrait pas se développer en hiver à cause de la faiblesse du rayonnement et de la couverture neigeuse.

## 2. Méthodologies de prélèvements des neiges fraîches

L'étude a été réalisée sur deux évènements neigeux durant les hivers 2003 et 2004. La première campagne s'est déroulée le 13 février 2003, un mois après l'ouverture du tunnel du Somport, alors que le trafic n'était pas installé et que la circulation précédant les jours de la campagne de prélèvement était interrompue du fait des importantes retombées neigeuses et des risques d'avalanche. La deuxième campagne de prélèvement a été réalisée le 03 mars 2004, sur les mêmes sites que l'année 2003 avec en sus deux sites dans la vallée d'Aragon (Espagne).

Les prélèvements ont eu lieu lors d'évènements neigeux importants ce qui a permis de prélever des neiges fraîches sur la basse et haute vallée d'Aspe. Les échantillons prélevés en fonction du gradient altitudinal et longitudinal par rapport à la RN134 permettent d'évaluer l'impact des retombées humides sur la vallée et ainsi de déterminer l'influence du transport à grande échelle. Néanmoins cette stratégie n'intègre pas la totalité de l'évènement neigeux puisque seuls les vingt premiers centimètres sont prélevés.

### 2.1. Stratégie de prélèvement – choix des sites

Dans cette étude les sites d'échantillonnage ont été choisis en fonction d'un gradient altitudinal par rapport à la RN 134, trois types de sites se distinguent :

1. ceux proches de la route d'un dénivelé inférieur à 20 m par rapport à la RN134.
2. ceux peu éloignés de la route à une distance comprise entre 20m et 350m de la RN134.
3. et ceux éloignés de la route à une distance supérieure à 350m.

La distance à la route est la différence d'altitude entre le site d'échantillonnage et le point de la RN134 le plus proche.

#### 2.1.1. Stratégie de collecte en 2003

Nous avons échantillonné sur trois types de sites situés dans la basse vallée (BV) et la moyenne vallée (MV) le 13/02/2003 (figure 8, tableau 2):

1. un site en bord de route soumis à la pollution directe du trafic routier (Borce route, (MV))
2. deux sites isolés sur un domaine agricole (Casteret (BV), Soulé (MV)).
3. un site isolé de la pollution directe anthropique au-dessus des villages Bedous et Accous afin d'établir un bruit de fond de la pollution de la basse vallée d'Aspe (Bergout). Néanmoins, on ne pourra pas les classer comme sites éloignés de toute contamination.

*Remarque : la situation et le trafic routier du site de Borce route en moyenne vallée détermine ce point de prélèvement comme une zone de la haute vallée. A Soulé, ce site est situé au-dessus du village de Borce dans un espace « ouvert » comme Bergout et Casteret ce qui lui confère un site de la basse vallée.*

Nous avons échantillonné sur trois types de sites situés dans la Haute vallée 13/02/2003 (figure 8, tableau 2):

1. un site en bord de route soumis à la pollution directe du trafic routier (entrée du Tunnel). Les jours précédents le prélèvement la route était fermée pour cause d'avalanche ; le jour de l'ouverture de la route nous avons pu accéder au site mais le tunnel du Somport était fermé, ce qui fait que pour l'année 2003 ce site ne peut être considéré comme représentatif du trafic du trafic routier réel de la vallée.

2. quatre sites peu éloignés de la route (Peyrenère, Forges d'Abel, Peilhou et Montengou)

3. cinq sites isolés de toute source de pollution directe pour l'étude de la pollution de fond (Espélonguère, Cabane Grosse, Col de Couecq et Col Mayou 1 et 2), ils sont classés vierges.

### 2.1.2. Stratégie de collecte en 2004

La campagne de prélèvement s'est déroulée le 03/03/2004. Afin de comparer l'impact des deux événements neigeux, les points de prélèvement de 2004 sont identiques à ceux de 2003 avec deux nouveaux sites situés dans la vallée d'Aragon dans le prolongement de la vallée d'Aspe versant espagnol :

. deux sites peu éloignés de la route (Villanua et Canfran estacion).

### 2.1.3. Conditions requises pour la collecte des dépôts de neige

Les conditions sont identiques à celles énumérées par Veysseyre et al., 2001, afin de réaliser des prélèvements représentatifs du dépôt :

1. un endroit découvert pour éviter toute interaction avec la végétation, les débris issus de l'érosion et les débris végétaux.

2. une faible exposition au vent pour éviter l'accumulation ou l'enlèvement de neige transportée par le vent.

3. un endroit plat pour éviter le transport de neige par la pente.

4. Un endroit éloigné de toute contamination directe.

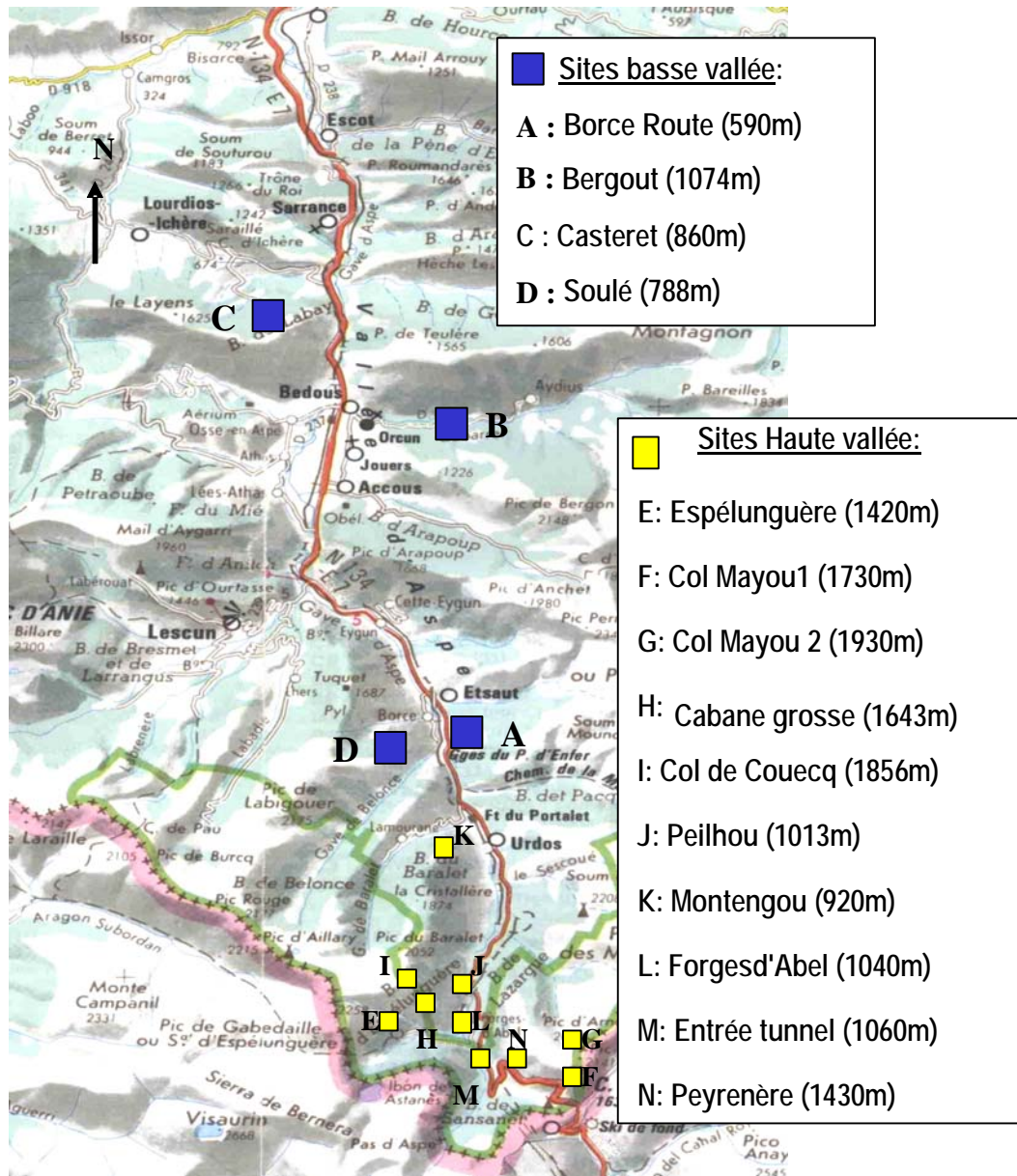


Figure 8 : Sites d'échantillonnage des neiges fraîches dans la vallée d'Aspe /Afrique.



Tableau 2: Localisation (référence figure 8) des sites d'échantillonnage des neiges pour les événements neigeux de 2003 et de 2004.

Références carte figure 8	sites	altitudes	Situations – dénivelé par rapport à RN 134
A	Borce route	590 m	Versant Est ; au niveau de la RN 134 (sens de la montée)
B	Bergout	1074 m	Versant Sud -Ouest 645 m au-dessus de la RN 134
C	Casteret	860 m	Versant Est 463 m au-dessus de la RN 134
D	Soulé	788 m	Versant Est 200 m au-dessus de la RN 134
E	Espéluenguère	1416	Versant Est 350m au-dessus de la RN 134.
F	Col Mayou 1	1730	Versant Est 660m au-dessus de la RN 134 et entrée tunnel
G	Col Mayou 2 (année 2003)	1930	Versant Est 860m au-dessus de la RN 134 et entrée tunnel
H	Cabane Grosse	1643	Versant Ouest 570m au-dessus de la RN 134
I	Couecq	1856	Versant Ouest 790m au-dessus de la RN 134
J	Peilhou	1013	Versant Ouest opposée à la RN134 au niveau de la RN134, distant de 150m.
K	Montengou	920	Versant Ouest opposée à la RN134 110m au dessus de la RN 134
L	Forges d'Abel	1040	Versant Ouest opposée à la RN134 Au niveau de la RN134 à 150m.
M	Entrée tunnel	1060	Versant Est au niveau de la RN 134 (sens de la descente)
N	Peyrenère	1430	Versant Ouest 360m au dessus de la RN 134 et entrée tunnel
O	Canfran estacion	1315	Versant Est (Espagne) 100m au-dessus de la route secondaire, à 2Km de l'entrée tunnel et à 1 Km de la station Canfran Estacion
P	Villanua	1060	Versant Est (Espagne) 125m au-dessus de la RN 134 et du village Villanua

## 2.2. Protocole de prélèvement ultra-traces

Ce protocole de prélèvement des neiges fraîches consiste à utiliser du matériel ultra propre (chapitre 2.3), à prélever sur site dans des conditions évitant tout apport de contamination et de réaliser un suivi d'échantillons de références (blancs méthodes). Le contrôle qualité des neiges fraîches a été réalisé pour chaque étape de prélèvement, de conditionnement et d'analyse.

La préparation du matériel est effectuée à une distance minimale de trois mètres du point d'échantillonnage. Le prélèvement de deux bouteilles en LDPE de 1 litre (duplicats) s'effectue muni de gants en polyéthylène, d'un masque, de sur-chausses et d'une combinaison non émissive de poussières (figure 9). Pour retirer les effets mémoires chaque bouteille est roulée et rincée dans la neige. Pour mesurer des volumes de dépôts uniformes la neige est prélevée verticalement sur une épaisseur de 19 cm (hauteur de la bouteille) selon le protocole décrit sur la figure 9 (la bouteille est plantée verticalement dans la neige deux fois (1) et (3)). Les duplicats de prélèvement ont été réalisés à une distance de deux mètres.

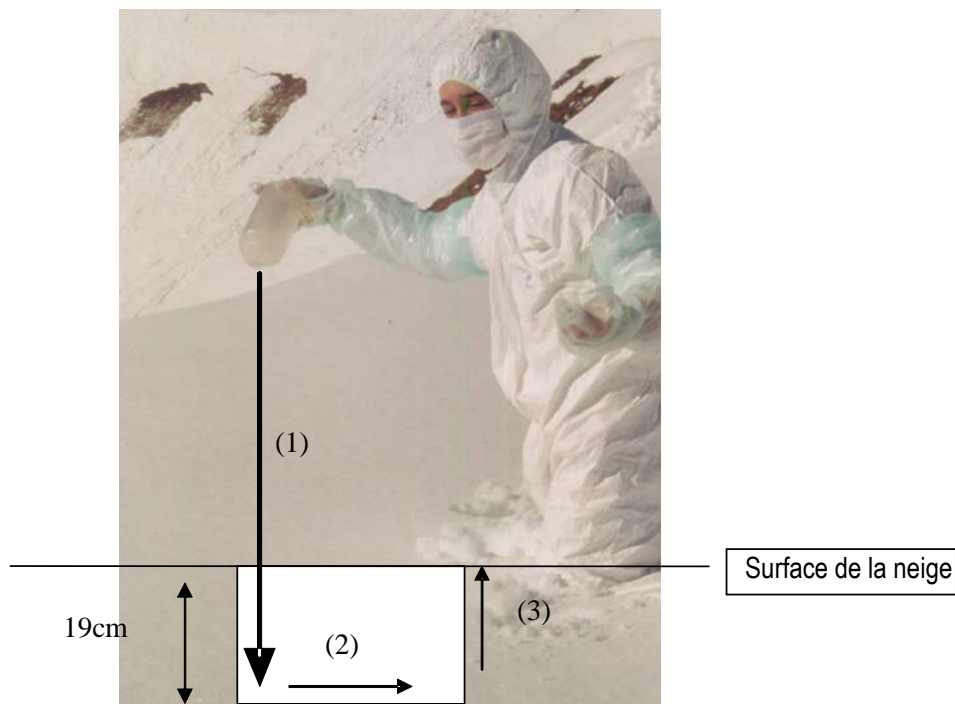


Figure 9: Echantillonnage de la neige.

Les duplicats sont stockés dans des triples poches plastiques. Durant le transport jusqu'au laboratoire, les bouteilles sont placées dans une glacière pour préserver l'intégrité de l'échantillon. Afin de réaliser le contrôle qualité des blancs méthodes, d'un volume de 300mL d'eau ultra pure (eau Milli-Q, <math><18\text{m}\Omega</math>, Millipore, France), sont confrontés aux mêmes conditions que les bouteilles de prélèvement (transport, sortie des poches, temps d'ouverture de la bouteille identique au temps d'échantillonnage).

## 2.3. Traitement des échantillons

### 2.3.1. Préparation du matériel

La préparation du matériel (bouteille de stockage et matériel d'analyse) consiste en une procédure de nettoyage stricte, décrite ci-dessous, et est réalisée en salle blanche de classe 10000 avec de l'eau ultra pure (eau Milli-Q, <18mΩ, Millipore, France) et séchage sous hotte à flux laminaire de classe 100. Les bouteilles de prélèvement de 1 litre sont en polyéthylène basse densité (LDPE) peu chargées en métaux lourds et le matériel d'analyse est en polyéthylène. Ils sont nettoyés dans des bains successifs :

1. Traitement avec détergent biocide, rinçage successif à l'eau chaude et à l'eau ultra pure.
2. Immersion dans un premier bain d'acide chlorhydrique (HCl) (Baker analysed HCl 45%) à 10% m/m dans de l'eau ultra pure, une semaine, et rinçage avec de l'eau ultra pure.
3. Immersion dans un second bain d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) (Baker analysed HNO<sub>3</sub> 60%) à 10% m/m dans de l'eau ultra pure, une semaine, et rinçage avec de l'eau ultra pure.
4. Immersion dans un troisième bain de HNO<sub>3</sub> (Baker Instra HNO<sub>3</sub> 65%) à 10% m/m dans de l'eau ultra pure, une semaine, et rinçage avec de l'eau ultra pure.
5. Immersion dans un quatrième bain de HNO<sub>3</sub> w/w (Baker ultra pure Ultrex HNO<sub>3</sub> 70%) à 0.5% m/m dans de l'eau ultra pure, 1 heure, 60°C dans un bain ultrasons, et rinçage avec de l'eau ultra pure.

Les bouteilles et le matériel sont séchés sous hotte à flux laminaire et stockés sous double poche polyéthylène jusqu'au prélèvement.

### 2.3.2. Mesures physico-chimiques et conditionnement des échantillons

A l'arrivée au laboratoire les échantillons de neiges et les blancs méthodes sont laissés à fondre dans leurs poches plastiques à température ambiante de la salle blanche classe 10000 sous hotte à flux laminaire classe 100). Le pH est mesuré dans des aliquotes de 20ml (année 2003 et 2004) avec un pH-mètre Cofralab pH320 (électrode Bioblock Scientific) et la conductivité (année 2004). Au moment du conditionnement les échantillons sont pesés afin d'obtenir l'équivalence en eau par pesée ( $\pm 2$  g) et les neiges sont alors acidifiées à 0,5% (v/v) de HNO<sub>3</sub> (Baker Ultrex 70 %) afin de stabiliser l'échantillon puis les bouteilles sont placées au congélateur à -20°C jusqu'à l'analyse.

Avant chaque analyse les échantillons sont laissés à fondre sous hotte à flux laminaire puis sont transférés dans des tubes en polyéthylènes ultra-propres.

En 2002, des bouteilles de neige fraîche ont été filtrées afin de récupérer les particules contenues dans les dépôts. La détermination par gravimétrie a montré que la masse des particules était comprise dans l'erreur de pesée (0.03mg) de la balance, ces échantillons sont donc représentatifs des dépôts humides.

### 3. Méthodologies de prélèvements des dépôts humides

L'étude des dépôts humides (fraction acido-soluble des retombées humides et sèches) s'est déroulée du 14 mars 2003 au 30 juillet 2004. Le matériel et le protocole de prélèvement des dépôts humides et secs sont conformes aux normes du manuel d'échantillonnage et d'analyse chimique, EMEP, 2002, (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe).

#### 3.1. Stratégie de prélèvement - choix des sites

Afin d'étudier l'évolution temporelle et l'impact du trafic routier sur la qualité de l'air de la vallée d'Aspe des échantillons de dépôt humide ont été collectés toutes les deux semaines dans un axe longitudinal de la vallée à proximité de la RN134.

La basse et la haute vallée se distinguent par leur morphologie, par le trafic routier et également par le fait que la haute vallée est soumise à des inversions de température (partie A). Nous avons donc installé deux stations de prélèvement :

1. un premier site situé en basse vallée dans le village de Sarrance à 300m de la RN134 (altitude 385 m).
2. un deuxième site situé en haute vallée au Pont Peilhou à 150m de la RN134 et à 1.5 km en aval du tunnel du Somport (altitude 1013 m).

Les sites de prélèvement sont éloignés de toute source directe de pollution (proximité routes, végétations et autres). Le pluviomètre est installé à deux mètres de hauteur.

#### 3.2. Protocole de prélèvement ultra traces

##### 3.2.1. Constitution du pluviomètre

Le pluviomètre utile aux prélèvements des éléments métalliques traces (ETM) a été réalisée au laboratoire et il est constitué de : (figure 10)

- Un mat métallique recouvert de téflon (pulvérisé grâce à une bombe aérosol) et emballé avec un film plastique alimentaire afin qu'il ne soit pas une source de contamination pour nos échantillons. Sur ce mat sont fixés :
- Un entonnoir, d'une surface de 99.35 cm<sup>2</sup>, constitué d'une bouteille de 2 L en polypropylène retournée et dont le fond a été découpé. Afin de limiter l'entraînement de débris animaux et végétaux dans nos échantillons de pluie un filtre de maille 3.5 mm est positionné au niveau du goulot de l'entonnoir.

- Le collecteur de pluie constitué d'une bouteille de 1 L en polypropylène. Cette bouteille est emballée à l'abri de la lumière dans une couverture isolante et réfractaire à 90% au rayon infrarouge de survie servant d'isolant thermique.

L'entonnoir et le collecteur sont connectés grâce à un tube Tygon téflonisé d'une longueur de 70 cm, formant un siphon afin de limiter l'évaporation de la pluie récoltée.



Figure 10 : Le pluviomètre du LCABIE

### 3.2.2. Protocole d'échantillonnage

Afin d'éviter toute contamination un protocole de prélèvement des dépôts atmosphériques a été mis en place. L'opérateur est muni de gants et d'une charlotte. La bouteille collectrice est retirée puis stockée sous double poche plastique pour être placée dans la glacière (4°C). Avant d'installer la nouvelle bouteille collectrice le système entonnoir - tube Tygon est rincé sur le terrain à l'aide d'une pissette d'acide nitrique (INSTRA Baker 70%) 1% v/v (l'acide est récupéré en sortie de tube dans une bouteille réservée aux "déchets"). Puis, le système est rincé abondamment avec une pissette d'eau ultra pure. Enfin, une nouvelle bouteille de prélèvement est installée.

Le contrôle qualité des dépôts humides a été réalisé pour chaque étape de prélèvement, de conditionnement et d'analyse. Un blanc méthode, conditionné dans une bouteille identique à celle des prélèvements contenant 250 mL d'eau ultra pure, est apporté sur le site afin d'être témoin d'une éventuelle contamination liée au transport, aux manipulations ou au stockage. Un autre blanc dit blanc référence, de même contenance et de même conditionnement est stocké au laboratoire en salle blanche.

### 3.3. Traitement des échantillons

#### 3.3.1. Préparation du matériel

La préparation du matériel de prélèvement (en polypropylène), de conditionnement des échantillons (en LDPE) et d'analyse est identique à celui des neiges (chapitre 2.3).

Avant d'être installé sur le mat l'entonnoir, le filtre, le tube Tygon et les connexions sont décontaminés dans des conditions ultra propres en salle blanche (classe 10000). Le filtre a été changé toutes les six semaines, les connexions tous les trois mois et le tube tous les quatre mois.

#### 3.3.2. Mesures physico-chimiques et conditionnement des échantillons.

De retour au laboratoire, dans un aliquote (environ de 20 mL) le pH et la conductivité sont déterminés dans les échantillons, du blanc méthode et du blanc référence. Les échantillons sont conditionnés à pH=2 afin de désorber et de mettre en solutions les métaux (0.5% (v/v) avec de l'acide HNO<sub>3</sub> (Baker Ultrex 70%) dans une bouteille propre en LDPE. Les bouteilles étiquetées sont emballées dans des doubles poches plastiques et deux heures plus tard (afin d'optimiser le temps de solubilisation) elles sont stockées à -20°C jusqu'à l'analyse. Avant chaque analyse les échantillons sont laissés à fondre sous hotte à flux laminaire puis sont transférés dans des tubes en polyéthylène ultra propres.

### 3.4. Précipitations enregistrées par LCABIE et le LA-CRA

L'équivalence en eau de chaque échantillon a été déterminée afin de mesurer le taux de précipitations collecté par le préleveur du LCABIE de la façon suivante :

$$pp(mm) = \frac{volume(L)}{surface_{pluviomètre} (0.0099m^2)}$$

Les précipitations (en mm) relevées par le pluviomètre du LCABIE et du LA-CRA sur les périodes identiques de mesures sont présentées dans le tableau 3. Les taux de précipitations avec le préleveur normalisé du LA-CRA pour chaque période de prélèvement ont été obtenus en additionnant les données quart horaires (chapitre 1.2).

Le LA-CRA dispose d'un système normalisé qui est corrélé avec notre collecteur d'échantillon à Peilhou avec R= 0.75 (p<0.001) et à Sarrance avec R=0.94 (p<0.001). Ces résultats sont satisfaisants mais révèlent des biais de mesure.

Les premières différences observées peuvent en partie s'expliquer par le volume (1L) insuffisant de notre bouteille collectrice pour enregistrer la totalité des événements pluvieux les plus importants, par exemple, pour

les périodes S13, P13 et P15 (tableau 3). Etonnement durant la deuxième campagne de prélèvement du LA-CRA les précipitations sur le site de Peilhou correspondent moins à nos enregistrements avec des différences pour P27, P33 et P34. L'erreur de collecte (écart à la moyenne en % des données LA-CRA/LCABIE) des eaux de pluie est estimée à 20% pour des précipitations inférieures à 20mm, ce biais de mesure est en partie dû à l'évaporation en période estivale.

Tableau 3 : Comparaison du taux de précipitation entre le pluviomètre LCABIE et LA-CRA

Echantillons Sarrance	pp(mm) LA-CRA	pp (mm) LCABIE	Echantillons Peilhou	pp(mm) LA-CRA	pp (mm) LCABIE
S1	8	2	P1	34	29
S2	98	80	P2	42	50
S3	22	24	P3	13	10
S4	97	95	P4	86	86
S5	13	9	P5	20	21
S6	76	63	P6	92	90
S7	8	7	P7	35	15
S8	13	10	P8	24	19
S9	22	15	P9	42	40
S10	5	2	P10	53	53
S11	Pas de dépôt humide		P11	13	8
S12	28	16	P12	73	71
S13	188	98	P13	186	91
S14	31	30	P14	9	6
S15	90	83	P15	123	99
S27	26	18	P27*	63	3
S28	66	79	P28*	54	25
S29	126	102	P29	93	94
S30	123	101	P30	50	55
S31	28	28	P31	16	19
S32	8	5	P32	15	21
S33	23	13	P33	25	5
S34	43	42	P34*	36	101
S35	20	20	P35	17	16

(\*) : biais de mesure

## 4. Méthodologie de prélèvements des particules atmosphériques

### 4.1. Prélèvement dans le tunnel du Somport

Le tunnel du Somport est une réalisation franco-espagnole, il a été inauguré le 17 Janvier 2003. Long de 8602m dont 2848m en France et 5754m en Espagne, le tunnel du Somport est composé par un tube bidirectionnel à deux voies de circulation, une dans chaque sens.

Des mesures sur les particules atmosphériques dans le tunnel du Somport ont été réalisées dans le but de connaître la source locale des émissions du trafic routier dans la vallée d'Aspe. Le prélèvement de particules PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>10</sub> a été effectué dans le tunnel du Somport et à sa sortie (site Fusileros) (figure 11) du 20 au 29/04/2004 en collaboration avec le LICA (Université de Navarre, Pampelune, Espagne). Le matériel de prélèvement est un préleveur CAV-A/M haut débit (20-80 m<sup>3</sup>/h) (MCV, ISO 14001) avec comme support d'impaction un filtre quartz de diamètre 150 mm (QF20, MicroScience) (figure 11). L'échantillonneur peut être équipé de tête de PM<sub>2.5</sub> (<2.5 µm) et PM<sub>10</sub> (<10 µm).

Un préleveur PM<sub>2.5</sub> a été installé dans le tunnel et un autre préleveur doté de deux têtes de filtration PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub> a été installé à la sortie du tunnel (Fusileros). Les caractéristiques de collecte des particules : volume d'air filtré, temps de filtration, PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> et masse de particules sont présentés dans le tableau 4.

De plus, deux échantillons de poussières du tunnel ont été prélevés sur la chaussée en asphalte.

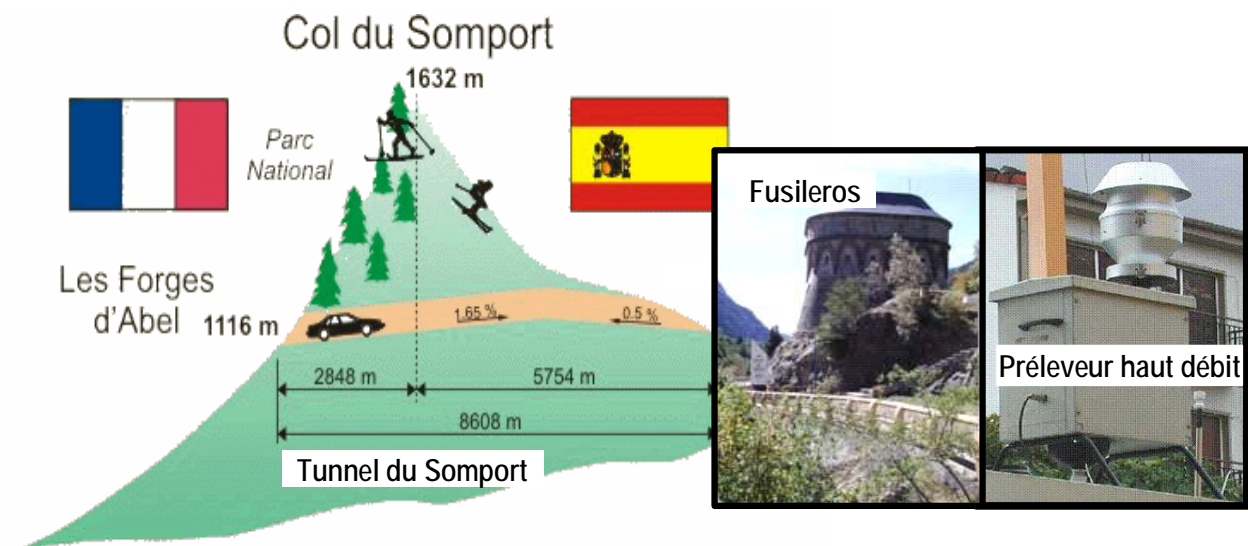


Figure 11 : Sites de prélèvement Fusileros et tunnel du Somport - Préleveur haut débit CAV-A/M (MCV) utilisé pour le prélèvement des PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>10</sub> dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros).



Tableau 4: Caractéristiques des échantillons prélevés dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros) en avril 2004.

non filtre	site	type échantillon	début prélèvement			temps de prélèvement	volume d'air m3	masse des particules mg
			date	jour	heure			
B 107	Fusileros	PM10	20/04/2004	M	10:28	5 h. 15 min.	157,2	7,2
B 108	Fusileros	PM2.5	20/04/2004	M	10:28	5 h. 15 min.	157,3	nd
C 97	Fusileros	PM10	22/04/2004	J	08:03	23h	688,8	17,2
C 98	Fusileros	PM2.5	22/04/2004	J	08:02	23h	689,1	14,7
B 85	Fusileros	PM10	24/04/2004	S	07:55	24 h	720	13,4
B 86	Fusileros	PM2.5	24/04/2004	S	07:55	25 h	719,9	12,1
B 87	Fusileros	PM2.5	25/04/2004	D	08:53	23h	691,1	10,6
B 89	Fusileros	PM2.5	26/04/2004	L	08:06	24 h	719,7	14
B 90	Fusileros	PM10	26/04/2004	L	08:06	24 h	719,9	16,2
B 93	Fusileros	PM2.5	28/04/2004	Mer	07:17	24 h	720	7,2
B 94	Fusileros	PM10	28/04/2004	Mer	07:17	24 h	719,9	8,7
B 95	Fusileros	PM2.5	29/04/2004	J	09:16	24h	717,3	8,1
B 96	Fusileros	PM10	29/04/2004	J	09:16	24h	717,4	13,8
A 162	Tunnel	PM2.5	20/04/2004	M	22:00	4 h	119,9	12
B 111	Tunnel	PM2.5	20/04/2004	M	09:37	4 h	119,9	26,3
C 75	Tunnel	PM2.5	22/04/2004	J	07:29	6 h	180	19,2
C 76	Tunnel	PM2.5	22/04/2004	J	22:00	7 h	179,9	8,1
C 79	Tunnel	PM2.5	24/04/2004	S	07:30	8 h	179,9	11,1
C 80	Tunnel	PM2.5	24/04/2004	S	22:00	9 h	179,9	3,5
C 83	Tunnel	PM2.5	26/04/2004	L	07:39	10 h	179,9	23,4
C 84	Tunnel	PM2.5	26/04/2004	L	22:00	11 h	179,9	6,2
C 87	Tunnel	PM2.5	28/04/2004	Mer	07:34	12 h	179,9	16,8
C 88	Tunnel	PM2.5	28/04/2004	Mer	22:00	13 h	179,9	10,2
C 89	Tunnel	PM2.5	29/04/2004	J	08:24	14 h	180	14,5
C 90	Tunnel	PM2.5	29/04/2004	J	22:00	2 h	70,6	5

*n.d. : non déterminé*

## 4.2. Prélèvement dans la vallée d'Aspe

La campagne de prélèvement des particules atmosphériques est identique à celle des dépôts humides et secs qui s'est déroulée du 14 Mars 2003 au 30 Juillet 2004 sur les mêmes sites à Sarrance (basse vallée) et à Peilhou (haute vallée) (chapitre 3).

La collecte des particules atmosphériques, destinées à l'analyse des éléments traces et ultra-traces, nécessite la mise au point d'un protocole de prélèvement et un contrôle qualité afin d'éviter et de suivre les contaminations. Le protocole de prélèvement et la mise en place du système de prélèvement à faible débit sont basés sur les recommandations du manuel EMEP, 2002.

### 4.2.1. Stratégie de prélèvement - choix des sites

Les stations de prélèvement des particules atmosphériques sont donc identiques à celles des dépôts humides et secs :

1. Une première située en basse vallée dans le village de Sarrance à 300 m de la RN134 (altitude 385 m)
2. Une deuxième située en haute vallée au Pont Peilhou à 150m de la RN134 et à 1.5 km en aval du tunnel du Somport (altitude 1013 m).

#### 4.2.2. Protocole de prélèvement ultra traces

##### 4.2.2.1. Présentation du système de prélèvement des particules

Les particules atmosphériques sont prélevées à une hauteur de deux mètres par rapport au sol. Le système (figure 9) est constitué de deux têtes de filtration en polyfluoroalkoxy (PFA) : une pour les polluants inorganiques métalliques ; une pour les polluants organiques : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui ne seront pas évoqués ici. Ces têtes contiennent un filtre en polytétrafluoroéthylène (PTFE) (Pall Gelmann), de diamètre 45 mm et de maille 0.2  $\mu\text{m}$ , sur lequel vont s'impacter les particules. Chaque tête de filtration est reliée par un tube téflonisé à un totaliseur de volume équipé d'un compteur gaz (figure 12). Sur cette ligne de prélèvement un filtre coalescent est placé pour éliminer la vapeur d'eau. Enfin, les deux totaliseurs de volume sont reliés à une pompe à palette permettant l'aspiration. Les têtes de prélèvement sont protégées 10 cm au-dessus des retombées atmosphériques par un « toit » en polyéthylène. Le prélèvement est des particules de diamètre supérieures à 0.2  $\mu\text{m}$ , avec une efficacité de collecte des particules plus fines supérieures à 90%, et n'est pas restreint par une limite haute ainsi nous le nommerons donc TSP (Particule Totale en Suspension).



Figure 12 : Système de prélèvement des particules atmosphériques du LCABIE.

##### 4.2.2.2. Caractéristiques du système de prélèvement des particules :

Afin de comparer les résultats avec les préleveurs normalisés des mesures de débit sur chaque ligne de pompage ont été effectuées tous les mois. La calibration était réalisée avec un débitmètre massique pendant

une heure sur chaque ligne et par deux fois le système a été ramené au laboratoire pour être calibré pendant quarante huit heures. Les facteurs de correction (rapport de lecture débit massique sur débit totaliseur gaz) sont respectivement 0.65 et 0.61 (tableau 5). Les erreurs sur le prélèvement ont été calculées à partir des calibrations mensuelles et sont de 4% à Peilhou et 8% à Sarrance. Les volumes d'air filtrés corrigés sont présentés pour chaque échantillon dans le tableau 6. Les débits moyens sur l'ensemble de l'étude sont de  $18.5 \pm 2.5$  L/min à Peilhou et  $23.5 \pm 7.8$  L/min à Sarrance.

Tableau 5: Débit moyen et facteur de correction du débit du préleveur à particules du LCABIE.

		débit totaliseur L/min	facteur de correction débit instantané/totaliseur
Peilhou voie 1	Moyenne	18.5	0.65
	Ecart type	2.5	0.04
Peilhou voie 2	Moyenne	20.2	0.58
	Ecart type	1.6	0.05
Sarrance voie 1	Moyenne	23.5	0.61
	Ecart type	7.8	0.08
Sarrance voie 2	Moyenne	23.2	0.54
	Ecart type	5.0	0.09

#### 4.2.2.3. Protocole d'échantillonnage

Les échantillons sont collectés toutes les deux semaines. Muni de gants, la tête de filtration est récupérée pour être stockée sous doubles poches plastiques. La nouvelle tête est fixée pour relancer la filtration.

Un filtre emballé dit "blanc méthode" est amené sur le site et est exposé quelques instants à l'atmosphère, subissant ainsi les mêmes conditions de transport que les échantillons. De retour au laboratoire, les filtres sont mis à sécher sous une hotte à flux laminaire (classe 100), en salle blanche (classe 10000), pendant 2 jours.

### 4.3. Traitement des échantillons

#### 4.3.1. Préparation du matériel

Le matériel (les lignes constituées de tubes Tygon, les têtes de filtration et les porte-filtres) pour le prélèvement et l'analyse des particules atmosphériques nécessite un protocole de nettoyage moins poussé que pour l'étude des pluies et des neiges, en effet les concentrations des micro polluants mesurées sont de l'ordre du ppb (mg/kg).

Le protocole de nettoyage est le suivant :

1. Traitement avec détergent biocide, rinçage successif à l'eau chaude et à l'eau ultra pure.
2. Immersion dans un premier bain HCl (Baker analysed HCl 45%) à 10% m/m dans de l'eau ultra pure, durant 1 heure à 60°C dans un bain ultrasons et rinçage à de l'eau ultra pure

3. Immersion dans un second bain HNO<sub>3</sub> (Baker analysed HNO<sub>3</sub> 60%) à 10% m/m, dans de l'eau ultra pure, durant 1 heure à 60°C dans un bain ultrasons et rinçage avec de l'eau ultra pure.
4. Immersion dans un troisième bain HNO<sub>3</sub> (Baker Instra HNO<sub>3</sub> 70%) à 10% m/m dans de l'eau ultra pure, durant 1 heure à 60°C dans un bain ultrasons et rinçage à l'eau ultra pure.

Le matériel est séché sous hotte à flux laminaire et stocké sous double poche polyéthylène jusqu'au prélèvement et l'analyse.

Les filtres en PTFE ne peuvent subir le même nettoyage que le matériel car sous l'effet de la chaleur leur maille se déforme ; ils sont immergés dans :

1. Un bain HCl (Baker Analysed 47 %) à 5% m/m pendant deux jours, rinçage à l'eau ultra pure durant 5 minutes dans un bain ultrasons.
2. Un bain HNO<sub>3</sub> (Baker Analysed 70 %) à 10 % m/m pendant une semaine, rinçage à l'eau ultra pure durant 5 minutes dans un bain ultrasons.
3. Les filtres sont laissés à sécher sous hotte à flux laminaire puis, ils sont stockés dans des portes filtres emballés sous poche plastique.

#### 4.3.2. Pesée des filtres

Avant l'échantillonnage, en salle blanche, muni de gants et de pinces, les filtres sont pesés sur deux journées différentes trois fois, avant d'être positionnés dans les têtes de filtration afin de pouvoir déduire ultérieurement la masse de particules prélevées. Les têtes de filtration emballées sont amenées sur le terrain.

De retour au laboratoire, les filtres séchés sous hotte à flux laminaire sont pesés trois fois sur leur porte filtre afin de déduire la masse de particules récoltées puis ils sont placés au congélateur (-20°C) avant d'être mis en solution. L'erreur de pesée des particules est calculée à partir de l'écart-type des six pesées des filtres et l'erreur de la balance (10<sup>-5</sup> g). Les masses des particules prélevées pour chaque période sont présentées tableau 6. Les échantillons traités sont ensuite mis en solution à l'aide d'un système micro-onde fermé décrit dans la partie C.

Tableau 6: Caractéristiques des échantillons de particules atmosphériques prélevés à Sarrance et à Peilhou en 2003/2004.

nom échantillon	Période prélèvement	Masse particules en mg	Volume prélevé en m <sup>3</sup>	Concentration en µg/m <sup>3</sup>	nom échantillon	Période prélèvement	Masse particules en mg	Volume prélevé en m <sup>3</sup>	Concentration en µg/m <sup>3</sup>
P1	Peilhou 14/03-28/03/2003	3.06 ± 0.09	112 ± 4	27 ± 0.05					
P2	Peilhou 28 /03-11/04/2003	2.91 ± 0.04	247 ± 10	12 ± 0.04					
P3	Peilhou 11/04-25/04/2003	3.13 ± 0.01	234 ± 9	13 ± 0.04					
P4	Peilhou 25/04-09/05/2003	2.29 ± 0.03	238 ± 10	10 ± 0.04	S4	Sarrance 04/05-09/05/2003	0.70 ± 0.02	90 ± 7	8 ± 0.09
P5	Peilhou 09/05-23/05/2003	2.35 ± 0.01	238 ± 10	10 ± 0.04	S5	Sarrance 09/05-23/05/2003	3.13 ± 0.03	388 ± 31	8 ± 0.08
P6	Peilhou 23/05-06/06/2003	2.98 ± 0.02	239 ± 10	12 ± 0.04	S6	Sarrance 23/05-06/06/2003	5.13 ± 0.07	384 ± 31	13 ± 0.08
P7	Peilhou 06/06-20/06/2003	5.32 ± 0.03	258 ± 10	21 ± 0.04	S7	Sarrance 06/06-20/06/2003	6.47 ± 0.02	355 ± 28	18 ± 0.08
P8		Problème préleveur			S8	Sarrance 20/06-04/07/2003	5.23 ± 0.01	339 ± 27	15 ± 0.08
P9	Peilhou 04/07-13/07/2003	3.56 ± 0.02	210 ± 8	17 ± 0.04	S9	Sarrance 04/07-18/07/2003	5.63 ± 0.37	312 ± 25	18 ± 0.10
P10	Peilhou 18/07-01/08/2003	3.78 ± 0.02	298 ± 12	13 ± 0.04	S10	Sarrance 18/07-01/08/2003	4.76 ± 0.02	284 ± 23	17 ± 0.08
P11	Peilhou 01/08-14/08/2003	4.63 ± 0.02	336 ± 13	14 ± 0.04	S11	Sarrance 01/08-14/08/2003	5.88 ± 0.02	270 ± 22	22 ± 0.08
P12	Peilhou 14/08-29/08/2003	4.97 ± 0.02	281 ± 11	18 ± 0.04	S12	Sarrance 14/08-29/08/2003	6.09 ± 0.01	318 ± 25	19 ± 0.08
P13	Peilhou 29/08-12/09/2003	2.27 ± 0.01	264 ± 11	9 ± 0.04	S13	Sarrance 29/08-12/09/2003	2.87 ± 0.01	212 ± 17	14 ± 0.08
P14	Peilhou 12/09-26/09/2003	2.71 ± 0.03	303 ± 12	9 ± 0.04	S14	Sarrance 12/09-26/09/2003	1.58 ± 0.02	87 ± 7	18 ± 0.08
P15	Peilhou 26/09-10/10/2003	2.51 ± 0.05	265 ± 11	9 ± 0.04	S15	Sarrance 26/09-10/10/2003	4.43 ± 0.02	371 ± 30	12 ± 0.08
P16	Peilhou 10/10-15/10/2003	1.42 ± 0.03	84 ± 3	17 ± 0.04	S16	Sarrance 10/10-24/10/2003	2.76 ± 0.07	177 ± 14	16 ± 0.08
P17		Problème préleveur			S17	Sarrance 24/10-07/11/2003	1.76 ± 0.03	336 ± 27	5 ± 0.08
P18	Peilhou 07/11-21/11/2003	3.16 ± 0.02	219 ± 9	14 ± 0.04	S18		Problème préleveur		
P19	Peilhou 21/11-05/12//2003	2.20 ± 0.03	234 ± 9	9 ± 0.04	S19	Sarrance 21/11-05/12//2003	1.74 ± 0.02	282 ± 23	6 ± 0.08
P20	Peilhou 05-19/12/2003	1.67 ± 0.02	213 ± 9	8 ± 0.04	S20	Sarrance 05-19/12/2003	2.09 ± 0.02	192 ± 15	11 ± 0.08
P21	Peilhou 19/12/2003-03/01/2004	0.85 ± 0.07	282 ± 11	3 ± 0.09	S21	Sarrance 19/12/2003-03/01/2004	0.89 ± 0.06	161 ± 13	6 ± 0.11
P22		Problème préleveur			S22	Sarrance 03-11/01/2004	1.28 ± 0.02	110 ± 9	12 ± 0.08
P23	Peilhou 16-30/01/2004	0.66 ± 0.05	222 ± 9	3 ± 0.08	S23		Problème préleveur		
P24	Peilhou 30-13/02/2004	3.86 ± 0.02	281 ± 11	14 ± 0.04	S24		Problème préleveur		
P25	Peilhou 13-27/02/2004	1.54 ± 0.04	77 ± 3	20 ± 0.04	S25	Sarrance 13-27/02/2004	1.37 ± 0.03	197 ± 16	7 ± 0.08
P26	Peilhou 27/02-25/03/2004	6.21 ± 0.02	415 ± 17	15 ± 0.04	S26	Sarrance 27/02-25/03/2004	4.05 ± 0.04	430 ± 34	9 ± 0.08
P27	Peilhou 25/03-08/04/2004	1.66 ± 0.01	241 ± 10	7 ± 0.04	S27	Sarrance 25/03-08/04/2004	2.01 ± 0.01	186 ± 15	11 ± 0.08
P28	Peilhou 08-22/04/2004	2.31 ± 0.02	256 ± 10	9 ± 0.04	S28	Sarrance 08-22/04/2004	2.30 ± 0.02	177 ± 14	13 ± 0.08
P29	Peilhou 22/04-06/05/2004	1.74 ± 0.02	206 ± 8	8 ± 0.04	S29	Sarrance 22/04-06/05/2004	2.83 ± 0.04	221 ± 18	13 ± 0.08
P30	Peilhou 06-20/05/2004	3.05 ± 0.03	251 ± 10	12 ± 0.04	S30	Sarrance 06-20/05/2004	3.22 ± 0.04	217 ± 17	15 ± 0.08
P31	Peilhou 20/05-03/06/2004	3.65 ± 0.03	217 ± 9	17 ± 0.04	S31	Sarrance 20/05-03/06/2004	4.01 ± 0.08	158 ± 13	25 ± 0.08
P32	Peilhou 03-18/06/2004	4.38 ± 0.02	233 ± 9	19 ± 0.04	S32	Sarrance 03-06/06/2004	0.89 ± 0.03	33 ± 3	27 ± 0.09
P33	Peilhou 18/06-01/07/2004	2.81 ± 0.02	133 ± 5	21 ± 0.04	S33		Problème préleveur		
P34	Peilhou 06-15/07/2004	1.84 ± 0.01	164 ± 7	11 ± 0.04	S34	Sarrance 06-15/07/2004	1.99 ± 0.03	147 ± 12	14 ± 0.08
P35	Peilhou 15-30/07/2004	5.02 ± 0.03	209 ± 8	24 ± 0.04	S35	Sarrance 15-30/07/2004	4.64 ± 0.05	167 ± 13	28 ± 0.08

### 4.3.3. Comparaison des mesures avec le TEOMS et le préleveur du LCABIE

Dans le but de valider les prélèvements des particules atmosphériques avec notre système, les résultats des concentrations en particules atmosphériques sur le site de Sarrance sont comparées avec les données quart heures du préleveur TEOM 10 $\mu$ m (Tapered Electrode Oscillating Microbalance) situé à environ 300m de notre site à Sarrance sur la période du 25/03 au 20/07/2004. Le rapport des mesures varie de 1.0 à 2.2 (tableau 7), 50% des mesures sont identiques. Dans le tableau 7 les RSD (en %) des mesures TEOMS correspondent aux variations de concentrations sur la période d'échantillonnage. Les biais de mesures des deux systèmes sont attribués (i) aux différentes fractions des particules prélevées (10 $\mu$ m et TSP) (ii) à l'emplacement du TEOM à 5 mètres de la route.

Excepté pour l'échantillon Sarrance 03-06/06/2004, la collecte des particules atmosphériques avec le préleveur du LCABIE est cohérente avec les mesures du TEOM.

Tableau 7: Comparaison des concentrations en particules atmosphériques à Sarrance entre le préleveur du LCABIE et le préleveur normalisé TEOM du LA-CRA.

	Sarrance TEOM 10 $\mu$ m		Sarrance LCABIE	Rapport
	Moyenne ( $\mu$ g/m <sup>3</sup> )	RSD en % concentrations	Moyenne $\pm$ 0,08 ( $\mu$ g/m <sup>3</sup> )	TEOM/LCABIE
Sarrance 25/03-08/04/2004	10	53	11	1,1
Sarrance 08-22/04/2004	12	48	13	1,1
Sarrance 22/04-06/05/2004	10	50	13	1,3
Sarrance 06-20/05/2004	14	51	15	1
Sarrance 20/05-03/06/2004	16	50	25	1,6
Sarrance 03-06/06/2004	12	36	27	<u>2,2</u>
Sarrance 06-15/07/2004	12	50	14	1,1
Sarrance 15-30/07/2004	20	56	28	1,4

## 5. Méthodologies de prélèvements des lichens

### 5.1. Stratégie d'échantillonnage des lichens épiphytes

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'impact des émissions automobiles sur la qualité de l'air de la vallée d'Aspe par les organismes bio accumulateurs des éléments inorganiques : les lichens (partie A). Ainsi, l'échantillonnage a été réalisé de manière à avoir une répartition des échantillons le long de l'axe routier de la vallée et selon un gradient altitudinal en 2002 avant l'ouverture du tunnel du Somport et en 2004. Trente trois points de prélèvements ont été retenus, ils sont représentés sur la figure 13.

Dans le tableau 8 sont répertoriés les espèces de lichens prélevées en 2002 et 2004. A partir des cartes IGN 15460T et 15470T la distance à la route a été calculée de deux façons : le dénivelé et la distance euclidienne par rapport à la route (tableau 8).

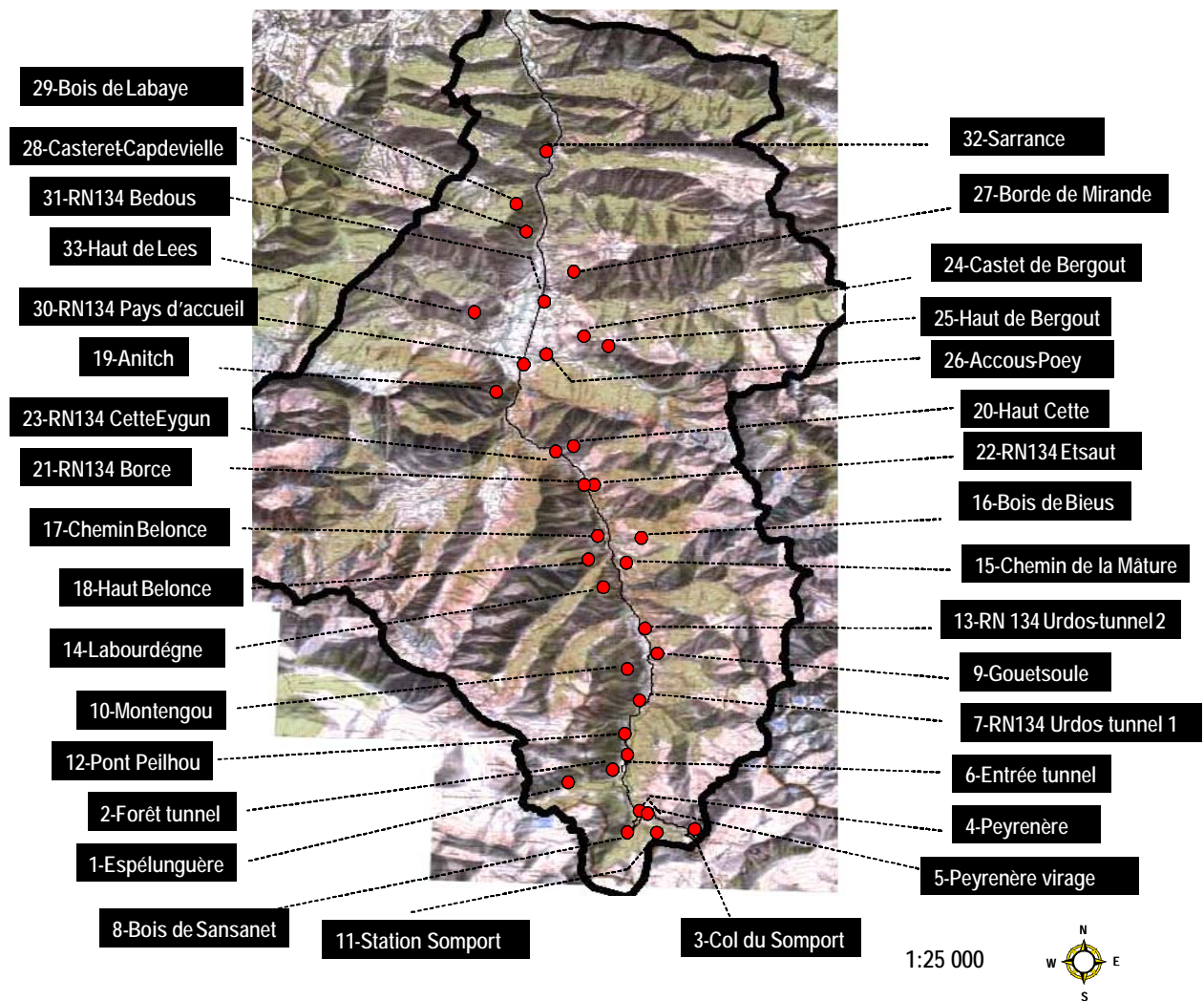


Figure 13 : Localisation des points de prélèvements des lichens en vallée d'Aspe d'après les points GPS (référence tableau 13) et les cartes IGN 15460T et 15470T.

De plus, quatre sites dans la ville de Pau ont été sélectionnés pour définir la contribution des éléments en milieu urbain et industriel. Vingt deux échantillons de lichens ont également été prélevés dans la vallée d'Aragon qui est la continuité de la vallée d'Aspe en Espagne. Ces prélèvements ont été réalisés en 2004.

Le choix des espèces à échantillonner a été réalisé en fonction de la littérature existante des espèces bio-accumulatrices des ETM (Antonelli et al., 1998 ; Cuny et al., 2001 ; Garty, 2001), de l'abondance de l'espèce, et de sa présence aux différentes altitudes de la vallée d'aspe. Quatre espèces de lichens ont donc été retenues : *Parmelia sulcata* (PS), *Parmelia caperata* (PC) *Evernia prunastri* (EP) et *Ramalina farinacea* (RF) (figure 14).



*Evernia prunastri*



*Ramalina farinacea*



*Parmelia caperata*



*Parmelia sulcata*

Figure 14 : Espèces de lichens prélevées dans la vallée d'aspe.

Dans la vallée d'Aspe, les lichens présentent une différence dans leur abondance et dans la taille de leur thalle. Ainsi, dans la haute vallée les espèces *Parmelia* et *Evernia* dans la figure 12 ont des thalles environ deux à trois fois plus grandes que sur les sites proches de la route et dans la moyenne et la basse vallée. Les lichens sont plus abondants sur les sites éloignés de la route et sur les sites d'altitude. La taille des thalles permet de distinguer l'âge des lichens et le stress liée à la pollution atmosphérique. Mais il faut également considéré l'altitude qui est un facteur de développement des lichens (Szczepaniak et Biziuk, 2003, J.Asta, communication personnelle). Rodrigo et al., 1999, ont échantillonné l'espèce *Parmelia caperata* dans les



environs de Barcelone. La taille des thalles de 5 à 8 cm (figure 15) correspondrait à un âge des lichens de 12-18 ans. Les lichens échantillonnés dans cette étude seraient donc plus jeunes et intégreraient un signal atmosphérique inférieur à 12 ans.



Figure 15 : Tailles des lichens prélevés dans la vallée d'aspe.

Tableau 8: Récapitulatif des espèces de lichens prélevées en 2002 et 2004 dans la vallée d'Aspe et dénivelé par rapport à la route RN134 par site.

site n°	nom du site	espèce collectée				situation dans la vallée	année	altitude (m)	coordonnées GPS		dénivelé par rapport à la RN134 (en m)	distance euclidienne par rapport à la RN134 (en m)
		PS	EP	RF	PC				Nord	Sud		
1	Espelunguère	PS	EP	RF		haute vallée	2004	1400	---	---	276	2168
2	Forêt tunnel	PS	EP	RF		haute vallée	2004	1141	---	---	17	375
3	Frontière Somport	PS				haute vallée	2004	1729	---	---	97	245
4	Peyrenère	PS	EP	RF		haute vallée	2004	1465	42° 48,385'	000° 33,028'	35	178
4	Peyrenère	PS				haute vallée	2002	1465	42° 48,385'	000° 33,028'		
5	Peyrenère virage	PS	EP	RF		haute vallée	2004	1426	42° 48,263'	000° 32,785'	-6	50
5	Peyrenère virage	PS	EP			haute vallée	2002	1426	42° 48,263'	000° 32,785'		
6	Entrée tunnel	PS		RF		haute vallée	2004	1108	42° 49,402'	000° 33,513'	4	50
7	RN 134 Urdos-tunnel 1	PS	EP	RF		haute vallée	2004	1050	42° 50,034'	000° 33,439'	86	99
7	RN 134 Urdos-tunnel 2	PS	EP			haute vallée	2002	1050	42° 50,034'	000° 33,439'		
8	Bois de Sansanet	PS	EP	RF	PC	haute vallée	2004	1312	42° 47,791'	000° 33,508'	1	300
8	Bois de Sansanet		EP			haute vallée	2002	1250	42°47,950'	000°33,319'		
9	Gouetsoule	PS	EP	RF		haute vallée	2004	1050	42° 51,587'	000° 32,651'	160	454
9	Gouetsoule	PS	EP			haute vallée	2002	1083	42°51,583'	000°32,647'		
10	Montengou	PS	EP	RF		haute vallée	2004	1105	42° 51,275'	000° 33,506'	209	731
11	Station Somport	PS		RF		haute vallée	2004	1605	42° 47,754'	000° 32,263'	94	314
12	Pont Peilhou	PS	EP			haute vallée	2004	1032	42° 49,722'	000° 33,238'	11	76
12	Pont Peilhou	PS	EP			haute vallée	2002	1032	42° 49,722'	000° 33,238'		
13	RN134 Urdos-tunnel 2	PS	EP	RF		haute vallée	2004	820	42° 51,904'	000° 33,011'	0	50
13	RN134 Urdos-tunnel 2		EP			haute vallée	2002	820	42° 51,904'	000° 33,011'		
14	Labourdégne	PS	EP	RF		haute vallée	2004	1062	42° 52,633'	000° 34,438'	363	1064
14	Labourdégne	PS	EP			haute vallée	2002	1062	42° 52,633'	000° 34,438'		
15	Chemin de la Mâtre	PS	EP	RF		haute vallée	2004	668	42° 53,767'	000° 33,872'	18	201
16	Bois de Bieus	PS	EP	RF		haute vallée	2004	1052	42° 54,163'	000° 33,469'	415	1152
17	Chemin Belonce	PS	EP	RF		haute vallée	2004	889	42° 54,018'	000° 34,518'	252	674
18	Haut Belonce	PS	EP	RF		haute vallée	2004	1012	42° 53,757'	000° 34,545'	321	1583
19	Anitch	PS	EP	RF		basse vallée	2004	961	42° 57,198'	000° 37,377'	498	1007
20	Haut Cette	PS	EP			Limite haute et basse vallée	2004	774	42° 56,053'	000° 34,653'	242	836
21	RN134 Borce	PS	EP	RF		haute vallée	2004	726	42° 54,864'	000° 34,479'	138	223
22	RN134 Etsaut	PS	EP	RF		haute vallée	2004	652	42° 54,961'	000° 34,480'	37	107
23	RN134 Cette-Eygun	PS	EP	RF		Limite haute et basse vallée	2004	576	42° 56,042'	000° 35,195'	40	40
24	Castet de Bergout	PS	EP	RF		basse vallée	2004	1012	42° 58,808'	000° 34,706'	589	2447
24	Castet de Bergout		EP		PC	basse vallée	2002	1012	42° 58,808'	000° 34,706'		
25	Haut de Bergout	PS	EP	RF		basse vallée	2004	1215	42° 58,430'	000° 33,351'	792	3467
26	Accous-Poey	PS	EP			basse vallée	2004	542	42° 58,503'	000° 35,723'	107	1080
27	Borde de Mirande	PS	EP	RF		basse vallée	2004	626	43° 00,169'	000° 35,491'	197	848
28	Casteret-Capdevielle	PS	EP	RF		basse vallée	2004	606-700	43° 00,709'	000° 36,922'	270	750
28	Casteret-Capdevielle	PS			PC	basse vallée	2002	606-700	43° 00,709'	000° 36,922'		
29	Bois de Labaye	PS		RF		basse vallée	2004	1143	---	---	763	1258
30	RN134 Pays d'Accueil	PS			PC	basse vallée	2004	449	42° 58,084'	000° 36,576'	0	50
31	RN134 Bedous	PS	EP		PC	basse vallée	2004	418	42° 59,500'	000° 36,157'	0	75
32	Sarrance	PS	EP	RF	PC	basse vallée	2004	357	43° 03,071'	000° 35,995'	5	75
32	Sarrance	PS				basse vallée	2002	353	43°02,995'	000°36,082'		
33	Haut de Lees	PS	EP		PC	basse vallée	2004	685	42° 59,137'	000° 37,712'	262	2191

## 5.2. Protocole de prélèvement des lichens

Munis de gants en polyéthylène et de pinces propres en polypropylène ayant subi le même protocole de nettoyage que pour le prélèvement des particules atmosphériques (chapitre 4.3), les lichens sont prélevés à hauteur de 1m 50 – 2m sur les troncs d'arbres. Plusieurs thalles de différentes espèces ( $n \geq 50$ ) sont récupérés sur plusieurs arbres d'un même site (surface de 2500 m<sup>2</sup>), de manière à obtenir un échantillon représentatif de la population présente. Chaque échantillon est stocké sous double poche plastique.

## 5.3. Traitement des échantillons

### 5.3.1. Tri et broyage des lichens

Les échantillons sont mis à sécher sous une hotte à flux laminaire de classe 100 en salle blanche. Chaque échantillon est séparé manuellement (gants et pinces) de son substratum, puis, broyé à l'azote liquide dans un mortier en agate jusqu'à obtenir une poudre fine. Celle-ci est stockée dans un tube sous double poche plastique à l'abri de la lumière. Les échantillons traités sont ensuite mis en solution à l'aide d'un système micro-onde fermé décrit dans la partie C.

### 5.3.2. Décontamination du matériel de stockage et d'analyse

Pour éviter toute contamination métallique, l'ensemble du matériel d'échantillonnage, de stockage et d'analyse (en polypropylène) ont été nettoyés selon le protocole suivant :

1. Immersion dans un bain de RBS (traitement avec détergent biocide), rinçage successif à l'eau chaude et à l'eau ultra pure.
2. Immersion dans un bain HCl (Baker Analysed 45%) à 20% m/m et d'eau ultra pure, durant 1 heure à 60°C dans un bain ultrasons et rinçage à l'eau ultra pure.
3. Immersion dans un bain HNO<sub>3</sub> (INSTRA Baker Analysed 70%) à 10% m/m et d'eau ultra pure, durant 1 heure à 60°C dans un bain ultrasons et rinçage à l'eau ultra pure.
4. Séchage sous hotte à flux laminaire.
5. Stockage sous double poche plastique hermétique

## **Méthode et validation des analyses**



## **Résumé**

Dans ce chapitre sont présentées les procédures d'analyses inorganiques nécessaires à la quantification des éléments et à la détermination des rapports isotopiques du plomb. Les matrices liquides (neiges et dépôts humides) ont été analysées directement et les matrices solides (particules atmosphériques et lichens) ont été analysées après avoir été mises en solution avec un système micro-ondes fermé. L'utilisation d'un ICP-MS (Plasma à Couplage Induit et détection par Spectrométrie de Masse) a été requis pour la quantification des éléments métalliques traces (ETM) et la mesure des rapports isotopiques. En effet, la sensibilité et la précision de l'ICP-MS permettent une analyse multi-élémentaire et des isotopes dans une large gamme de concentration (du ng/L au mg/L). Ce type d'appareil est l'outil idéal pour l'analyse des éléments traces dans l'environnement du fait de ses faibles limites de détection. Toutefois, les faibles concentrations des éléments rencontrées dans les diverses matrices ont nécessité un travail important sur les blancs d'analyses et les blancs méthodes. Les procédures sont validées par des matériaux de références et des blancs méthodes.

Chaque partie est constituée de deux sous partie pour :

- l'analyse des métaux totaux
- la détermination des rapports isotopiques

## Table des matières Chapitre C

<b>PARTIE I : PROCEDURES D'ANALYSES DES METAUX ET DES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU PLOMB DANS DES ECHANTILLONS DE NEIGES FRAICHES ET D'EAUX DE PLUIE PAR USN-ICP-MS.....</b>	<b>93</b>
I.1. PROCEDURES D'ANALYSES DES METAUX PAR USN-ICP-MS .....	93
<i>I.1.1. Instrumentation.....</i>	<i>93</i>
<i>I.1.2. Analyses des métaux traces et ultra traces Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U dans les neiges et les dépôts humides .....</i>	<i>93</i>
I.2. ANALYSES DES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU PLOMB 206, 207 ET 208.....	101
<i>I.2.1. Paramètres analytiques .....</i>	<i>101</i>
<i>I.2.2. Performances analytiques .....</i>	<i>106</i>
<b>PARTIE II : PROCEDURES D'ANALYSES DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES ET DES LICHENS.110</b>	<b>110</b>
II.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS : PARTICULES ATMOSPHERIQUES ET LICHENS .....	110
<i>II.1.1. La minéralisation dans un système fermé.....</i>	<i>110</i>
<i>II.1.2. Conditions de minéralisation .....</i>	<i>110</i>
II.2. PROCEDURES D'ANALYSES DES METAUX DANS LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES.....	112
<i>II.2.1. Analyses des éléments par fluorescence X .....</i>	<i>112</i>
<i>II.2.2. Analyses des métaux traces et ultra traces V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U par ICP-MS .....</i>	<i>113</i>
II.3. PROCEDURES D'ANALYSES DES METAUX DANS LES LICHENS .....	118
<i>II.3.1. Procédures d'analyses des éléments Al, Mg, Fe et Ca par ICP-AES.....</i>	<i>118</i>
<i>II.3.2. Procédures d'analyses des métaux traces et ultra traces : V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U par ICP-MS.....</i>	<i>120</i>
II.4. ANALYSES DES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU PLOMB 206, 207 ET 208 DANS LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES ET LES LICHENS .....	127
<i>II.4.1. Paramètres analytiques.....</i>	<i>127</i>
<i>II.4.2. Performance de la méthode analytique.....</i>	<i>127</i>

## Liste des figures Chapitre C

<i>Figure 1: Représentation du système USN-ICP-MS</i> .....	93
<i>Figure 2 : Rapport <math>^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}</math> en fonction de <math>^{208}\text{Pb}</math> en fonction de différentes valeurs du temps mort (25-55ns) (a) ; coefficient directeur des droites <math>^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}</math> en fonction de <math>^{208}\text{Pb}</math> pour chaque temps mort T (ns) (b).</i> .....	103
<i>Figure 3: 105</i>	
<i>Mesure des rapports isotopiques du plomb 208/206 (2s), 206/207(2s) et 208/207(2s) dans NIST SRM981 (500ng/L) et comparaison avec la valeur certifié (sd) durant une analyse de 7 heures.</i> .....	105
<i>Figure 4: Figure 4: Rapports isotopiques du plomb 208/206, 206/207 et 208/207 dans les échantillons de neige collectés sur 6 sites de prélèvements en duplicat (bis) durant l'année 2003 et mesurés en 2003 et en 2004.</i> .....	109
<i>Figure 5: Système micro-ondes fermé.</i> .....	110



## Liste des Tableaux Chapitre C

Tableau 1 : Conditions instrumentales de l'ICP-MS Elan 6000 Perkin Elmer. ....	94
Tableau 2 : Domaine de linéarité et sensibilité de l'USN-ICP-MS.....	95
Tableau 3: Comparaison dans les blancs d'eau ultra-pure et limites de détection analytiques (LD) des analytes mesurés par USN-ICP-MS et comparaison avec la bibliographie. ....	96
Tableau 4 : Concentrations dans les blancs méthodes et Limite de la méthode en ng/L pour les neiges. ....	97
Tableau 5 : Concentrations dans les blancs laboratoire et terrain, Limite de la méthode (ng/L) pour les pluies. ....	98
Tableau 6: Concentrations (ng/L), reproductibilité (rsd) et recouvrement des mesures du matériau certifié TMRAIN 95 et comparaison avec la bibliographie.....	99
Tableau 7: Concentrations (ng/L), reproductibilité (rsd) et recouvrement des mesures du matériau certifié SLRS-4 et comparaison avec la bibliographie. ....	100
Tableau 8 : Paramètres d'acquisition des isotopes du plomb 206, 207 et 208 avec l'USN-ICP-MS.....	102
Tableau 9: A: Justesse et précision analytiques du matériau de référence NIST SRM981 avec l'USN -ICP-MS X7. ....	107
B: Performances journalières des rapports isotopiques du plomb 208/206, 206/207 et 208/207 mesurées dans le matériau de référence NIST SRM981, avec l'USN -ICP-MS. ....	107
Tableau 10 : Reproductibilité de la méthode pour l'analyse des rapports isotopiques du plomb 208/206, 206/207 et 208/207 avec l'USN-ICP-MS. ....	108
Tableau 11 : Programme de minéralisation du Microwave Anton Paar 3000. ....	111
Tableau 12 : Limite de détection analytique par analyse en Fluorescence X. ....	112
Tableau 13 : conditions instrumentales de l'ICP-MS Elan 6000 Perkin Elmer pour l'analyse des particules atmosphériques et des lichens.....	113
Tableau 14 : Domaine de linéaire et sensibilité de l'ICP-MS.....	114
Tableau 15 : Concentrations des blancs méthodes et limites de détection de la méthode (LODm) en ng/filtre. ....	115
Tableau 16 : Concentrations (mg/Kg) des ETM mesurées dans le SRM1648, précision et recouvrement par rapport à la valeur certifiée. ....	117
Tableau 17 : Domaine de linéarité et reproductibilité analytique de l'ICP-AES.....	118
Tableau 18 : Concentrations dans les blancs de minéralisations et limite de détection de la méthode (LDm) des analytes mesurés par ICP-AES. ....	119
Tableau 19 : Concentrations du CRM482 mesuré, reproductibilité (R%) et précision (sd) de la méthode en ICP-AES. ....	119
Tableau 20 : Domaine de linéaire et sensibilité de l'ICP-MS.....	121
Tableau 21: Limites de détection analytiques (LD) pour l'analyse des lichens sur l'ICP-MS Elan 6000 Perkin Elmer. ....	122
Tableau 22 : Limites de la méthode LDm (ug/g) pour la quantification des ETM dans les lichens. ....	122
Tableau 23: Concentrations des matériaux certifiés CRM 482 en mg/Kg.....	124
Tableau 24 : Concentrations (mg/Kg) du CRM482 mesuré, reproductibilité (R%) et précision (sd) de la méthode en ICP-MS.....	125
Tableau 25: Erreur globale (mg/Kg) sur la quantification des lichens. ....	126
Tableau 26 : Justesse et précision analytiques journalières des rapports isotopiques du plomb dans le matériau SRM981.....	128
Tableau 27: Reproductibilité de la méthode pour l'analyse des rapports isotopiques du plomb. ....	129

## **Partie I : Procédures d'analyses des métaux et des rapports isotopiques du plomb dans des échantillons de neiges fraîches et d'eaux de pluie par USN-ICP-MS.**

(Nébuliseur ultra sonique couplé à un plasma à couplage induit et détection par spectrométrie de masse.)

### **I.1. Procédures d'analyses des métaux par USN-ICP-MS**

#### **I.1.1. Instrumentation**

Toutes les mesures ont été réalisées avec un système USN-ICP-MS Elan 6000 Perkin Elmer (figure 1). Le système d'introduction d'échantillon consiste en une pompe péristaltique et un nébuliseur ultrasonique (USN CETAC U-5000AT+) qui améliore la limite de détection en augmentant l'efficacité de transport de l'analyte et en désolvatant l'aérosol jusqu'au plasma. Comparé à un nébuliseur dit classique les limites de détections sont améliorées de deux ordres de grandeur Poitrasson et Dundas, 1999.

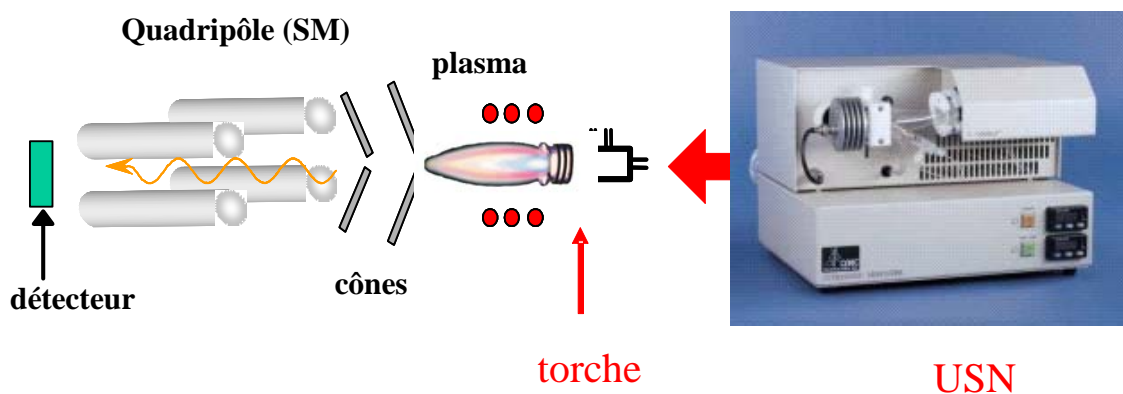


Figure 1: Représentation du système USN-ICP-MS

#### **I.1.2. Analyses des métaux traces et ultra traces Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U dans les neiges et les dépôts humides**

##### **I.1.2.1. Paramètres analytiques**

L'optimisation des différents paramètres instrumentaux s'effectue avec une solution de 10 µg/L contenant les éléments : Mg, Ba, Rh, In, Ce, Pb de façon à obtenir la meilleure sensibilité ainsi que des taux d'oxydes et d'espèces doublement chargées les plus faibles possibles.

Une calibration en masse est réalisée à chaque session de mesure de Al (système chambre de Scott) et des ETM ultra-traces avec respectivement une solution de 10 µg/L et de 1µg/L contenant les éléments : Mg, Rh,

Ce, Pb. Les conditions instrumentales pour l'analyse des neiges et des eaux de pluies sont présentées dans le tableau 1.

Avant chaque série de mesures, pour éviter toute contamination, le système est nettoyé durant 8 heures avec une solution d'acide ultra pur à 2% v/v (Baker Ultrex 70%).

**Tableau 1 : Conditions instrumentales de l'ICP-MS Elan 6000 Perkin Elmer.**

Débit échantillons (USN)	3.10 <sup>-3</sup> L/min	
Température USN	-4°C/160°C	
Taux oxydes	<1%	
taux cations M <sup>2+</sup>	<1%	
Gaz plasmagène (Ar)		15L/min
Débit nébulisation		0.8 L/min
Cônes Nickel		
Puissance	1250 W	
Résolution	0.5 -0.6 uma	
Dwell time	25 ms	
Sweep	30	
Replicate	10	
Isotopes	<sup>27</sup> Al, <sup>51</sup> V, <sup>52,53</sup> Cr, <sup>55</sup> Mn, <sup>63,65</sup> Cu, <sup>64, 66,68</sup> Zn, <sup>85</sup> Rb, <sup>111, 112,114</sup> Cd, <sup>118, 119,120</sup> Sn, <sup>121,123</sup> Sb, <sup>137,138</sup> Ba, <sup>140,(142)</sup> Ce, <sup>206,208</sup> Pb et <sup>238</sup> U.	

La méthode de calibration utilisée est l'étalonnage externe. En effet, même si l'étalonnage interne est plus fiable il demande de couvrir toute la gamme de masse des analytes mesurés (27 à 238). Il est alors nécessaire d'utiliser 3 standards internes différents issus de solutions ultra pures : un pour les masses faibles, un pour les moyennes et un pour les plus lourdes. Néanmoins cette solution est susceptible de faire intervenir une contamination supplémentaire à la vue des niveaux de concentrations mesurées (de l'ordre du ng/L) et de plus elle s'avère très coûteuse.

Les solutions étalons multi élémentaires contenant tous les éléments analysés sont préparées par dilutions successives dans de l'eau ultra pure acidifiées 0.5% HNO<sub>3</sub> (Ultrex 70%) à partir des solutions étalons de référence à 1000 mg.L<sup>-1</sup> (Accu Trace Reference Standard ICP-MS (cal1-1, cal2-1, cal3-1)).

Une courbe de calibration externe est obtenue à partir de l'analyse de 3 blancs d'analyses et 8 solutions étalons couvrant toute la gamme de concentrations des échantillons à chaque début et fin de séries d'analyse. Les échantillons de neige et de pluies sont analysés 3 fois, une première fois pour la détermination des concentrations de Al, Mn, Zn, Ba et Cu, une deuxième fois pour les éléments V, Cr, Rb, Cd, Pb et U, puis, une dernière fois pour Sn, Sb et Ce. Tous les 5 échantillons un étalon externe du milieu de la gamme de concentration est mesuré afin d'apprécier la dérive de l'appareil dans le temps. Les analyses sont réalisées dans la matrice originelle, en prélevant le surnageant des échantillons à fin d'éviter l'introduction des particules dans le système, car les concentrations mesurées vont de l'ordre du ng/L au mg/L.

### I.1.2.2. Performances analytiques instrumentales

- *Domaine de linéarité*

La linéarité pour les gammes de concentration des analytes mesurées est présentée dans le tableau 2 pour les analyses réalisées en 2003 et 2004. Le coefficient de corrélation de Pearson ( $R^2$ ) des droites de calibration est toujours supérieur à 0.99. La sensibilité de l'appareil est exprimée en coups par ng/L, c'est-à-dire que par exemple pour Al 21 coups correspondent à 1 ng/L. Pour tous les isotopes les conditions de linéarité dans les gammes de concentrations étudiées sont validées et la sensibilité du système permet de réaliser des mesures pour de faibles concentrations.

**Tableau 2 : Domaine de linéarité et sensibilité de l'USN-ICP-MS**

	isotope	2003		2004		Domaine de linéarité ng/L
		$R^2$	Cps/ng/L	$R^2$	Cps/ng/L	
Al	27	0.9969	38	0.9985	21	100-10000
V	51	0.9997	93	0.9999	141	1-1000
Cr	52	0.9993	76	0.9999	119	1-1000
Cr	53	0.9998	9	1.0000	14	1-1000
Mn	55	0.9996	116	0.9999	74	10-10000
Zn	64	0.9964	21	0.9955	15	10-10000
Zn	66	0.9920	13	0.9947	9	10-10000
Zn	68	0.9900	9	0.9995	6	10-10000
Cu	63	0.9974	46	0.9956	41	10-2000
Cu	65	0.9974	23	0.9892	75	10-2000
Rb	85	0.9992	154	1.0000	286	1-500
Cd	111	0.9982	13	1.0000	31	1-100
Cd	112	0.9997	38	1.0000	58	1-100
Cd	114	0.9972	31	1.0000	48	1-100
Sn	118	0.9927	46	0.9992	199	1-100
Sn	119	0.9966	16	0.9999	37	1-500
Sn	120	0.9932	63	0.9998	145	1-500
Sb	121	0.9926	48	0.9996	110	1-500
Sb	123	0.9929	36	0.9996	84	1-500
Ba	137	0.9995	33	0.9998	27	10-10000
Ba	138	0.9997	222	0.9969	189	10-10000
Ce	140	0.9973	154	0.9962	476	1-100
Ce	142			0.9960	60	1-100
Pb	206	0.9959	69	0.9938	86	1-2000
Pb	208	0.9953	128	0.9999	189	1-2000
U	238	1.0000	238	1.0000	337	1-500

• *Limites de détections instrumentales*

Les limites de détection analytique (LD) sont calculées en multipliant par 3 l'écart type de 10 mesures successives d'échantillons d'eau ultra pure acidifiée HNO<sub>3</sub> 0.5% (Ultrex 70%). Les LD présentées (tableau 3) sont issues d'analyses réalisées en 2003 et 2004. On voit que d'une année à l'autre les LD varient, il en est de même pour chaque série d'analyse. En effet, les LD dépendent de différents facteurs comme les conditions instrumentales (plasma, sensibilité) et la qualité de l'eau ultra pure. Ce dernier point a un impact direct sur la LD car l'eau analysée présente des fluctuations de concentrations au cours du temps, ainsi le protocole stricte de nettoyage ne suffit pas à éviter la contamination des échantillons essentiellement en zinc.

Le tableau 3 présente les limites de détection analytiques et les valeurs de blancs obtenues avec différents systèmes d'ICP-MS utilisés pour la détermination des concentrations des ETM dans les neiges ou les glaces

polaires : un ICP-MS quadripolaire (1) Takeda et al., 2000, un ICP-MS double focusing (2) Barbante et al., 1999, un ICP-MS à haute résolution (3) Townsend et Edwards, 1998. Comparé à ces études la valeur des blancs analytiques est supérieure. Les limites de détections diminuent avec des systèmes analytiques qui ont une résolution plus fine (tableau 3) et bien que le vanadium, le manganèse, le cuivre, le plomb et l'uranium semblent déroger à cette règle, l'aluminium, le zinc et le baryum voit leur LD diminuer avec l'utilisation d'ICP-MS Haute résolution et double focusing. Comparé à notre étude les LD de V, Mn, Cd et U sont similaires avec celles de la littérature. Les écarts les plus notables sont pour Al, Cr et Zn, trois éléments présentant des concentrations non négligeables dans l'eau ultra pure du laboratoire.

**Tableau 3: Comparaison dans les blancs d'eau ultra-pure et limites de détection analytiques (LD) des analytes mesurés par USN-ICP-MS et comparaison avec la bibliographie.**

Techniques éléments	USN-ICP-MS (cette étude 2003)		USN-ICP-MS (cette étude 2004)		(1) ICP-MS	(2) Double focusing ICP-MS		(3)HR-ICP-MS	
	Blanc (ng/L)	LD (ng/L)	Blanc (ng/L)	LD (ng/L)	LD (ng/L)	Blanc (ng/L)	LD (ng/L)	Blanc (ng/L)	LD (ng/L)
Al	291 ± 36	108	245 ± 19	56	10-30			80	3
V	4.0 ± 0.4	1.2	4 ± 0.2	0.7	1-3	2	3	2	2
Cr	41 ± 6	19	31 ± 2	5		2.3	0.6		
Mn	25 ± 0.4	1.2	42 ± 1.2	3.4	1-2	5.2	1.8	3	2
Zn	2545 ± 73	218	382 ± 103	309	7-18	3.3	3		
Cu	102 ± 5	15	34 ± 2	5	7-18	3.9	2.7		
Rb	3.1 ± 0.2	0.5	1.5 ± 0.2	0.7	1-2				
Cd	3.79 ± 0.07	0.2	2.8 ± 0.1	0.31		1.5	0.9		
Sn	18 ± 1	3.2	5.8 ± 0.2	0.7					
Sb	14 ± 0.6	1.8	2.3 ± 0.4	1.3	2-5	0.5	0.3		
Ba	63 ± 1	4	66 ± 3	9		5.9	1.8		
Ce	nd (± 0.02)	0.044	1.42 ± 0.06	0.22	1-3				
Pb	11 ± 0.02	0.06	5 ± 1.2	3.5		0.6	0.6	2	0.5
U	nd ± 0.02	0.07	0.08 ± 0.02	0.07		0.01	0.03		

(1) Takeda et al., 2000 ; (2) Barbante et al., 1999 ; (3) Townsend et Edwards, 1998. Nd : non détecté.

### I.1.2.3. Performances de la méthode d'analyse des neiges et des eaux de pluies

#### I.1.1.1. Contrôle des blancs et limites de détection de la méthode

Dans cette étude il faut distinguer les blancs d'analyses et les blancs méthodes. Les blancs d'analyses (tableau 3) permettent d'établir une limite de détection analytique, aussi, ils ne révèlent rien sur le protocole de prélèvement qui représente une erreur relative plus grande. Dans ce travail, les limites de détection de la méthode ont été déterminées en prenant en compte le prélèvement et le stockage. En effet, pour les neiges et les pluies, les analyses de blancs, conditionnés sur le terrain et stockés identiquement aux échantillons environnementaux, sont mesurés régulièrement au cours des séquences d'analyse. Les limites de détection de la méthode (LDm) sont calculées en multipliant par 3 les écart types des blancs méthodes. De cette façon, les erreurs et les biais analytiques sont révélés et permettent ainsi de donner les limites de détections réelles de la procédure.

*Les neiges*

Les limites de détection de la méthode (LDm) pour l'analyse des neiges sont présentées dans le tableau 4. Les blancs méthodes, conditionnés sur le terrain, sont issus des campagnes d'échantillonnages hivernales de 2003 et 2004. Les blancs méthodes révèlent des valeurs en ETM dans la gamme de concentrations des échantillons analysés. Les LDm prises en compte dans cette étude sont celles qui présentaient les valeurs les plus importantes entre 2003 et 2004. La limite de détection de la méthode est supérieure aux limites de détections analytiques pour les éléments Al, Cr, Cu, Rb, Sn, Ba et Pb ce qui montre l'importance de l'impact du protocole de nettoyage, du transport et du stockage.

Ces LDm nous permettent d'atteindre des niveaux de concentration très bas généralement rencontrés dans des échantillons de neige.

**Tableau 4 : Concentrations dans les blancs méthodes et Limite de la méthode en ng/L pour les neiges.**

Éléments	blanc méthode 2003 (ng/L) n=12	blanc méthode 2004 (ng/L) n=12	LoD méthode (ng/L)
Al	382 ± 111	201 ± 17	333
V	7.7 ± 0.4	4.7 ± 0.3	1.2
Cr	40 ± 8	32 ± 4	23
Mn	21 ± 1.1	34 ± 0.7	3.1
Cu	54 ± 10	19 ± 5	30
Zn	501 ± 139	282 ± 146	441
Rb	4.7 ± 1.3	1.6 ± 0.9	3.9
Cd	4.3 ± 0.1	1.5 ± 0.2	0.7
Sn	12 ± 1.1	2.9 ± 0.3	3.1
Sb	2.5 ± 0.3	7.2 ± 0.5	1.4
Ba	68 ± 9	89 ± 5	27
Ce	0.85 ± 0.02	<LD* (±0.15)	0.5
Pb	24 ± 2	<LD* (±1.27)	7.7
U	0.32 ± 0.01	0.26 ± 0.02	0.06

<LD \*: inférieur à la limite de détection analytique.

*Les dépôts humides*

Dans le tableau 5 sont présentés les résultats pour les blancs conditionnés au laboratoire (dit blanc référence) et ceux conditionnés sur le terrain (dit blancs méthodes) pour l'étude des pluies. Les limites de détection de la méthode prises en compte ont été calculées à partir des écart-types les plus grands sur les blancs de référence ou les blancs méthodes. La différence entre les blancs de référence et méthode ne montrent pas de contamination notable lors du prélèvement, excepté pour Zn, bien que les valeurs se situent dans les écarts types des mesures. Zn a une LDm élevée de 2110 ng/L ce qui révèle, comme précédemment déjà évoquée, une contamination de Zn dans l'eau ultra pure ou dans le protocole de nettoyage. Les LDm pour l'étude des dépôts humides sont plus importantes que pour celle des neiges du fait de la multiplication des manipulations qui génèrent une variabilité plus importante des erreurs de protocoles (qualité eau ultra pure, contaminations diverses : manipulations terrain et laboratoire, et transport) qui apparaissent sur une étude longue de 16 mois. Néanmoins, les valeurs LDm sont suffisamment basses pour l'étude des ETM dans les dépôts humides.

**Tableau 5 : Concentrations dans les blancs laboratoire et terrain, Limite de la méthode (ng/L) pour les pluies.**

Eléments	blanc référence (ng/L) n= 30	blanc méthode (ng/L) n= 30	LOD méthode (ng/L)
Al	249 ± 87	291 ± 118	355
V	5.0 ± 0.7	4.9 ± 0.8	2.4
Cr	34 ± 7	37 ± 8	24
Mn	26 ± 15	21 ± 3	45
Zn	699 ± 586	945 ± 703	2110
Cu	86 ± 24	100 ± 64	193
Rb	3 ± 1	6 ± 12	35
Cd	3.8 ± 0.6	3.6 ± 0.4	1.8
Sn	8 ± 7	7 ± 4	21
Sb	3 ± 0.5	4 ± 1.4	4.2
Ba	57 ± 15	57 ± 5	45
Ce	3 ± 0.5	3 ± 0.3	1.3
Pb	18 ± 6	25 ± 17	50
U	<LD* (± 0.02)	0.25 ± 0.02	0.05

\* :<LD : inférieur à la limite de détection analytique.

#### • Validation de la méthode analytique

Deux matériaux de référence certifiés ont été utilisés pour évaluer la justesse et la précision des analyses des dépôts humides et des neiges :

- une eau de pluie simulée (TMRAIN95) fournie par le National Water Research Institute (NWRI, Canada)
- une eau de rivière (SLRS-4) fournie par le Conseil National de Recherches Canada (NRCC).

Ces matériaux de référence ont été utilisés car il n'existe pas de matériel certifié pour les neiges et/ou les glaces, ainsi que pour couvrir toute notre gamme de concentrations des échantillons analysés. Il est à noter qu'aucune valeur certifiée pour le cérium et le rubidium n'existe pour les matériaux certifiés d'eau (pluie, eau de rivière), pour l'étain seul une valeur indicative est proposée pour l'eau de pluie simulée (TMRAIN 95).

Les résultats pour l'analyse des éléments Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U mesurés dans les eaux certifiées (TMRAIN 95 et SLRS-4) sont présentés dans les tableaux 6 et 7. La justesse et la précision de la méthode analytique ont été déterminées à partir des mesures des matériaux certifiés lors de plusieurs séries d'analyses. Le recouvrement (en %) de la méthode permet d'apprécier la justesse de nos mesures par rapport à la valeur certifiée. L'écart type relatif (RSD%) de nos mesures sur les matériaux certifiés permet d'estimer la reproductibilité de la méthode.

#### *Eau de pluie simulée TMRAIN95*

La reproductibilité (RSD) et la justesse (recouvrement) déterminées sur 10 mesures dans TMRAIN95 sont présentées tableau 6. Le recouvrement des éléments analysés dans le matériau de référence TMRAIN 95 est compris entre 91 % et 112% respectivement pour Pb et Al. Même si des recouvrements ne sont pas égaux à 100%, les valeurs mesurées sont comprises dans l'erreur sur les valeurs certifiées. En effet, les valeurs

certifiées de TMRAIN 95 présentent des écarts types relatifs (RSD) très importants compris entre 13% pour Mn et 54% pour Al. Les valeurs mesurées pour TMRAIN95 dans cette étude pour Al, Zn, Cd et Cd sont en accord avec les mesures réalisées par Reinhardt et al., 2003. La précision de la méthode est inférieure à 10% pour V, Cr, Mn, Cu, Rb (non certifié), Cd, Ba, Pb et U ; elle est située entre 10 et 20% pour les éléments Al, Zn, Sn et Sb. La reproductibilité de Ce est de 29% sur une valeur mesurée non certifiée de 7 ng/L.

**Tableau 6: Concentrations (ng/L), reproductibilité (rsd) et recouvrement des mesures du matériau certifié TMRAIN 95 et comparaison avec la bibliographie.**

Eléments	TMRAIN 95 valeur certifiée	TMRAIN 95 n=10 valeur mesurée	Recouvrement	Reinhardt et al., 2003
	en ng/L (RSD (%))	ng/L (RSD (%))	en %	en ng/L (RSD (%))
Al	1700 (54%)	1897 (16%)	112	1950 (3%)
V	640 (19%)	670 (6%)	105	
Cr	790 (22%)	823 (6%)	104	
Mn	6100 (13%)	6369 (5%)	104	
Cu	6200 (15%)	6492 (3%)	105	
Zn	11100 (21%)	11870 (14%)	107	11490 (5%)
Rb		45 (5%)		
Cd	480 (25%)	468 (5%)	97	476 (5%)
Sn	770	863 (11%)	112	
Sb	350 (29%)	350 (15%)	100	
Ba	730 (21%)	762 (7%)	104	
Ce		7 (29%)		
Pb	290 (32%)	263 (8%)	91	283 (4%)
U	250 (24%)	252 (7%)	101	

En conclusion, les valeurs mesurées pour l'eau de référence TMRAIN 95 sont en accord avec les valeurs certifiées et présente une bonne précision.

#### *Eau de rivière SLRS-4*

La matériau certifié SLRS-4 présente des concentrations certifiées plus basses pour les éléments V, Cr, Mn, Cu, Zn, Sb, Cd, Pb et U et des concentrations plus élevées pour Al et Ba ce qui permet d'apprécier la justesse de la méthode dans une large gamme de concentration. La reproductibilité (RSD) et la justesse (recouvrement) déterminées sur 12 mesures dans SLRS-4 sont présentées tableau 7.

Les valeurs mesurées pour V, Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb et U sont en agréments avec les valeurs certifiées et présentent des recouvrements de 98% à 114% respectivement pour Cu et Cd. De plus, pour ces éléments, nos résultats sont en accord avec la bibliographie (tableau 7). Excepté pour Zn, seul Tao et al., 2001, trouve une valeur concordante avec nos résultats tandis que les autres auteurs surestiment la concentration en Zn certifiée ( $930 \pm 100$  ng/L) de 8 à 60%. Pour Al la valeur mesurée est légèrement supérieure ( $58\,112 \pm 4\,070$  ng/L) à la valeur certifiée ( $54\,400 \pm 400$  ng/L). Néanmoins Reinhardt mesure une concentration de  $60\,000 \pm 3\,000$  ng/L et Simonetti  $52\,900 \pm 10\,000$  ng/L ce qui montre la difficulté de mesurer l'aluminium. La mesure de Sb est moins juste avec  $280 \pm 34$  ng/L contre  $230 \pm 40$  ng/L comme valeur certifiée.



La reproductibilité des éléments Al, V, Cr, Mn, Cu, Rb, Ba, Pb et U est inférieure à 10%. La reproductibilité pour Zn est de 11% et pour Sb de 12% et ces résultats sont similaires aux reproductibilités mesurées avec TMRAIN 95. La mesure de Rb, Sn et Ce (non certifiés) donnent une concentration de 1695 ng/L, 18 ng/L et 594 ng/L respectivement avec une reproductibilité de 9%, 25% et 35%.

Seul Ce montre une reproductibilité moyennement satisfaisante. Néanmoins nos mesures des ETM dans l'eau de référence SLRS-4 sont justes et présentent une bonne précision de la méthode pour l'étude des eaux de pluies.

**Tableau 7: Concentrations (ng/L), reproductibilité (rsd) et recouvrement des mesures du matériau certifié SLRS-4 et comparaison avec la bibliographie.**

Éléments	SLRS-4 n=13					
	valeur certifiée ng/L (RSD (%))	valeur mesurée ng/L (RSD (%))	Recouvrement en %	Reinhardt et al., 2003 ng/L (RSD (%))	Tao et al., 2001 ng/L (RSD (%))	Simonetti et al., 2000c ng/L (RSD (%))
Al	54000 (7%)	58112 (7%)	108	60000 (5%)		529000 (2%)
V	320 (9%)	353 (4%)	110			
Cr	330 (6)	339 (8%)	103			
Mn	3370 (5%)	3347 (5%)	99			3410 (2%)
Cu	1810 (4%)	1781 (2%)	98		1780 (2%)	1760 (1%)
Zn	930 (11%)	974 (11%)	105	1100 (5%)	990 (3%)	1570 (10%)
Rb		1695 (9%)				
Cd	12 (17%)	14 (14%)	114	12 (17%)	13 (8%)	13 (8%)
Sn		18 (25%)				
Sb	230 (17%)	280 (12%)	122			
Ba	12200 (?%)	12193 (8%)	100			13300 (4%)
Ce		594 (35%)				
Pb	86 (8%)	90 (5%)	105	85 (8%)	88 (3%)	91 (1%)
U	50 (6%)	54 (7%)	108		52 (25%)	

#### • Influence de l'acidification

Pour évaluer la contribution de l'acidification de HNO<sub>3</sub> 0.5% v/v sur la contamination des échantillons, 10 échantillons d'eau ultra pure et 10 échantillons d'eau ultra pure acidifiée 0.5% v/v ont été préparés. Les concentrations des éléments Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U ont été déterminées dans l'acide nitrique Baker Ultrex (70%).

Seul pour les éléments Al, Mn, Zn, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb et U la contribution de l'acide est significative par rapport aux concentrations mesurées dans les échantillons et est estimée à 167, 20, 309, 1.25, 1.59, 2.11, 59, 4 et 0.23 ng/L respectivement. Ces concentrations d'acides ont été soustraites des concentrations finales des échantillons de neiges et de pluies.

## **I.2. Analyses des rapports isotopiques du plomb 206, 207 et 208.**

La détermination des rapports isotopiques du plomb requiert une grande précision afin de différencier les différentes sources anthropiques et naturelles. La précision sur les mesures de rapports isotopiques varie suivant l'instrumentation utilisée et également suivant l'utilisation requise des rapports isotopiques (Monna et al., 1998). Ainsi, on remarque que pour les études environnementales et pour la recherche des sources du plomb une précision sur les rapports de 0,5% paraît suffisante pour discriminer les sources (chapitre A, partie II). Les valeurs de rapports isotopiques des sources de plomb dans l'atmosphère se différencient en 206/207, 208/207 et 208/206 pour les sources naturelles et des émissions des sources industrielles et des émissions liées aux essences plombées respectivement avec des rapports 206/207 de 1.197-1.210, 1.106-1.223 et 1.07-1.12 (chapitre A). Néanmoins, comme nous le verrons par la suite, une meilleure précision permet de réaliser une discrimination des sources du plomb pour une étude spatiale et temporelle pour une étude sur un secteur où les sources du plomb sont homogènes. Pour les mesures environnementales deux systèmes sont utilisés : le spectromètre de masse à ionisation thermique (Thermal ionisation Mass spectrometry TIMS) et le spectromètre de masse ICP-MS. Bien que la première méthode offre une meilleure précision, la préparation de l'échantillon est beaucoup plus longue et demanderait une grande quantité d'échantillon ce qui n'est pas envisageable dans notre cas. La précision des mesures par ICP-MS est fonction des fluctuations issues de l'introduction de l'échantillon et du plasma et est contrôlée par la concentration (counting statistic) (Döring et al., 1997, Monna et al., 2000).

### **I.2.1. Paramètres analytiques**

#### **I.2.1.1. Paramètres d'acquisition**

Les paramètres d'acquisition utilisés dans cette étude pour les mesures des isotopes 206, 207 et 208 sont adaptés des études de Quétel et al., 1997, et Monna et al., 1998 et 2000.

En analyse ICP-MS, la précision est dépendante du temps de mesure sur chaque isotope et de la distribution de ce temps. Les abondances isotopiques du plomb 206, 207 et 208 sont respectivement 24.1%, 22.1% et 52.4%. Monna et al., 1998 distribue 40% du temps d'analyse sur les isotopes 206 et 207 et donne 20% du temps pour l'isotope 208. Monna et al., 2000, et Quétel et al., 1997, montrent que la précision diminue lorsqu'on augmente les valeurs du temps d'analyse sur l'isotope (dwell times). Le nombre de sweep (segmentation du temps d'un run) et ainsi le temps d'analyse total (somme de tous les runs) sont des paramètres qui influencent directement la précision sur la mesure. Pour la mesure des isotopes du plomb dans les pluies et les neiges les paramètres d'acquisition ont été choisis à partir des recommandations de Monna et al., 1998 et 2000. Les caractéristiques des procédures d'analyses de l'isotopie du plomb étant

différentes selon les expérimentateurs et les outils, l'optimisation des temps d'analyses (dwell times et sweeps) et la vitesse de pompage a été réalisée à partir d'essais réalisés sur le matériau certifié NIST 981 de 500ng/l et sont présentés dans le tableau 8.

**Tableau 8 : Paramètres d'acquisition des isotopes du plomb 206, 207 et 208 avec l'USN-ICP-MS.**

Paramètres d'acquisition	ICP-MS Elan 6000 Perkin-Elmer	ICP-MS Thermo-elementeal X7
Détecteur	pulse	pulse
Scanning mode	Peak hopping	Peak hopping
Vitesse de pompe	20 rpm	20 rpm
Point /pic	1 ( $\pm 0.45$ u.m.a)	3 ( $\pm 0.25$ u.m.a) X7
Sweeps	1000	1000
Replicate	10	10
Dwell time 206, 207	8 ms	8 ms
Dwell time 208	4 ms	4 ms
Uptake	140s	110s
Rinçage	140s	120s
Temps acquisition	2 min 46s	8 min 18s
USN Cetac U-500 AT*		
Débit USN	3 mL/min	3 mL/min
Température USN	-4°C/160°C	-4°C/160°C

### I.2.1.2. Le temps mort du détecteur (detector dead time)

La détermination du temps mort du détecteur est le premier paramètre à déterminer qui pourrait causer d'importantes erreurs de biais de masse, surtout dans le cas des rapports isotopiques du plomb où les concentrations en plomb diffèrent. Ce paramètre correspond à un court intervalle de temps où le multiplicateur après l'arrivée d'un ion ne mesure pas l'arrivée de l'ion suivant. Il est défini par :

$$f_t = f_0 / (1 - f_0 \cdot T)$$

Avec:  $f_0$ : le flux d'ion mesuré  
 $f_t$ : le flux d'ion vrai.  
 T: temps mort du détecteur.

Les rapports isotopiques sont calculés pour différentes valeurs de T à partir d'analyses de plusieurs de plomb certifiées NIST SRM 981 recouvrant notre gamme de concentrations (0-2000 ng/L). Le temps mort est généralement déterminé pour le rapport isotopique comprenant l'isotope le plus abondant et le moins abondant ainsi que le plus lourd et le plus léger, c'est donc le rapport 208/206 qui a été retenu. La représentation graphique de 208Pb/206Pb en fonction du flux d'ions du 208 permet de déterminer le temps mort, ce rapport doit être constant quelque soit la concentration (figure 2a)

Exemple de détermination du temps mort en Janvier 2004 sur l'Elan 6000 Perkin-Elmer (figure 2 a et b) :

Sur la figure (a) on observe que plus les valeurs du temps mort augmentent plus le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  augmente. On remarque que le temps mort se situe autour de 35 ns car la réponse du détecteur est la plus linéaire. Néanmoins, il est plus précis de prendre les coefficients directeurs des droites et de les tracer en fonction du dead time de chaque série (figure b). On remarque ou on calcule que le temps mort est égal à 35 ns lorsque la pente est nulle ( $y=0$ ). Ce paramètre est recalculé à chaque période d'analyse suivant quel ICP-MS est utilisé et de plus lorsque le détecteur est récent.

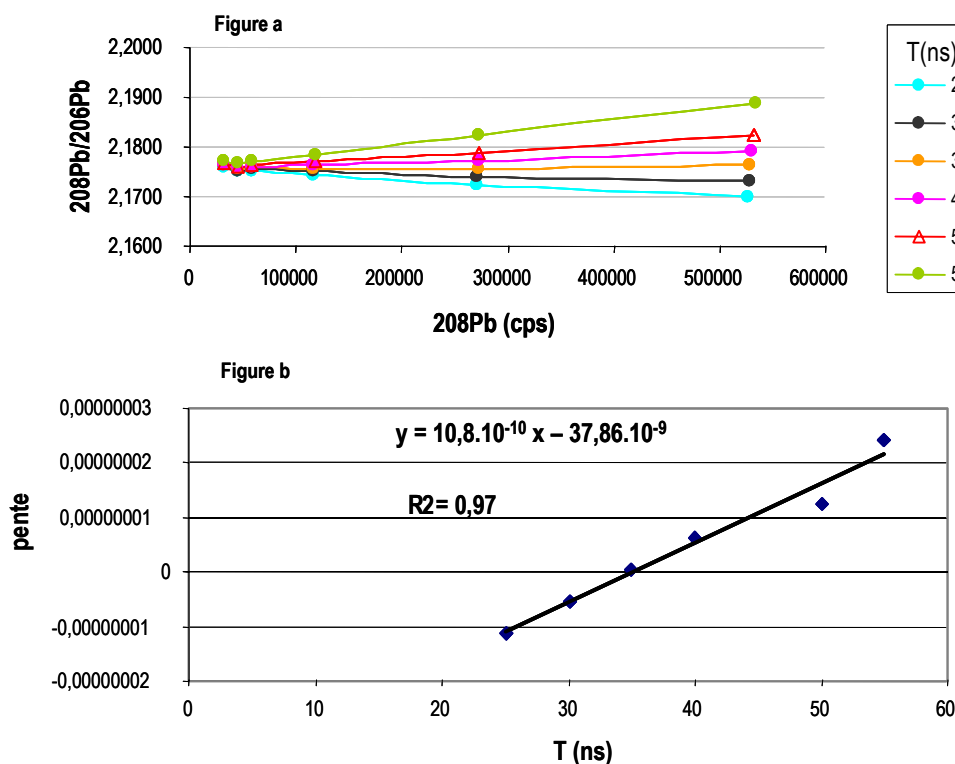


Figure 2 : Rapport  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en fonction de  $^{208}\text{Pb}$  en fonction de différentes valeurs du temps mort (25-55ns) (a) ; coefficient directeur des droites  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en fonction de  $^{208}\text{Pb}$  pour chaque temps mort  $T$  (ns) (b).

### I.2.1.3. Correction du biais de masse :

On parle de biais de masse car on mesure un biais sur un flux continu d'ions. Pour les isotopes d'un même élément les plus lourds seront plus stables dans un même flux que les légers. Ceci induit un biais de masse qui dépendra de la matrice et de la somme des ions produits par l'échantillon. Ces effets sont nommés effets de charge et tendent à surévaluer les rapports isotopiques du plomb. D'un autre côté on peut observer une plus grande dispersion des ions dans le plasma avec un système quadripolaire, ce qui tend à sous évaluer les rapports isotopiques par rapport aux valeurs réelles.

Jusque dans les années 1990 il était communément admis d'utiliser un standard interne de thallium (masse 203 et 205) certifié pour corriger le biais de masse des isotopes du plomb mesurés par les systèmes

quadripolaires. Plusieurs algorithmes existent et font communément apparaître un facteur de discrimination de masse par unité de masse atomique. Ce facteur est identique pour tous les couples d'isotopes. Les études récentes ont montré qu'un même biais de masse par unité de masse atomique (u.m.a) ne peut corriger tous les rapports d'isotopes du plomb lorsqu'on utilise un ICP-MS quadripolaire (Monna et al, 1998, Ariés, 2001). En d'autres termes, le biais de masse par u.m.a affecté à un couple d'isotope ne peut être identique à un autre couple d'isotope dans un système ICP-MS. Il est alors admis de corriger les effets du biais de masse par la méthode dite du « bracketing » pour un couple d'isotope, c'est à dire d'utiliser un matériau certifié en rapport isotopique du plomb (NIST SRM 981) pour calculer le biais de masse tous les trois ou cinq échantillons et ainsi l'affecter à nos échantillons. Si une variation apparaît entre deux standards on applique une interpolation linéaire. La correction du biais de masse est définie par les équations suivantes :

$$(\text{Ratio } i \text{ échantillon})^{\text{corrigé}} = (\text{Ratio } i \text{ échantillon})^{\text{mesuré}} \times A_i \quad (1)$$

$$A_i = (\text{Ratio } i \text{ référence} \times (\text{Ratio } i \text{ référence})^{\text{mesuré}}) \quad (2)$$

Avec : Ratio i = rapport des isotopes recherchés

$A_i$  = biais de masse affecté au ratio i

### Méthode dite du « Bracketing » :

La plupart des auteurs réalise une calibration externe en analysant une solution étalon certifiée (NIST SRM 981) tous les 3,4 ou 5 échantillons (Döring et al., 1997, Monna et al., 1998, Ariés, 2001). Dans les figures 3 suivantes sont représentées les valeurs des rapports du plomb 208/206, 206/207 et 208/207 du NIST SRM 981 à 500 ng/L de plomb pour 7 heures d'analyses. Ces figures montrent une bonne stabilité de l'instrument pour la mesure des rapports isotopiques sauf pour les premiers échantillons, ce qui implique que pour ce type d'analyse il faut attendre que le système soit stable, c'est-à-dire qu'après l'allumage du système USN-ICP-MS nous attendons 3 heures pour commencer les analyses. A partir de ces données, les corrections du biais de masse ont été réalisées par mesure du standard tous les 3 échantillons.

Remarque : la précision de la mesure d'une analyse est donnée dans l'intervalle de confiance défini par

$t_{(0.025; N-1)} \times \frac{sd}{\sqrt{N}}$  (exprimé par 2s dans la suite de ce travail) pour p<95% à partir de l'écart type (sd) à la

moyenne ( $\bar{X}$ ) des N mesures réalisées (10 runs) par échantillon :

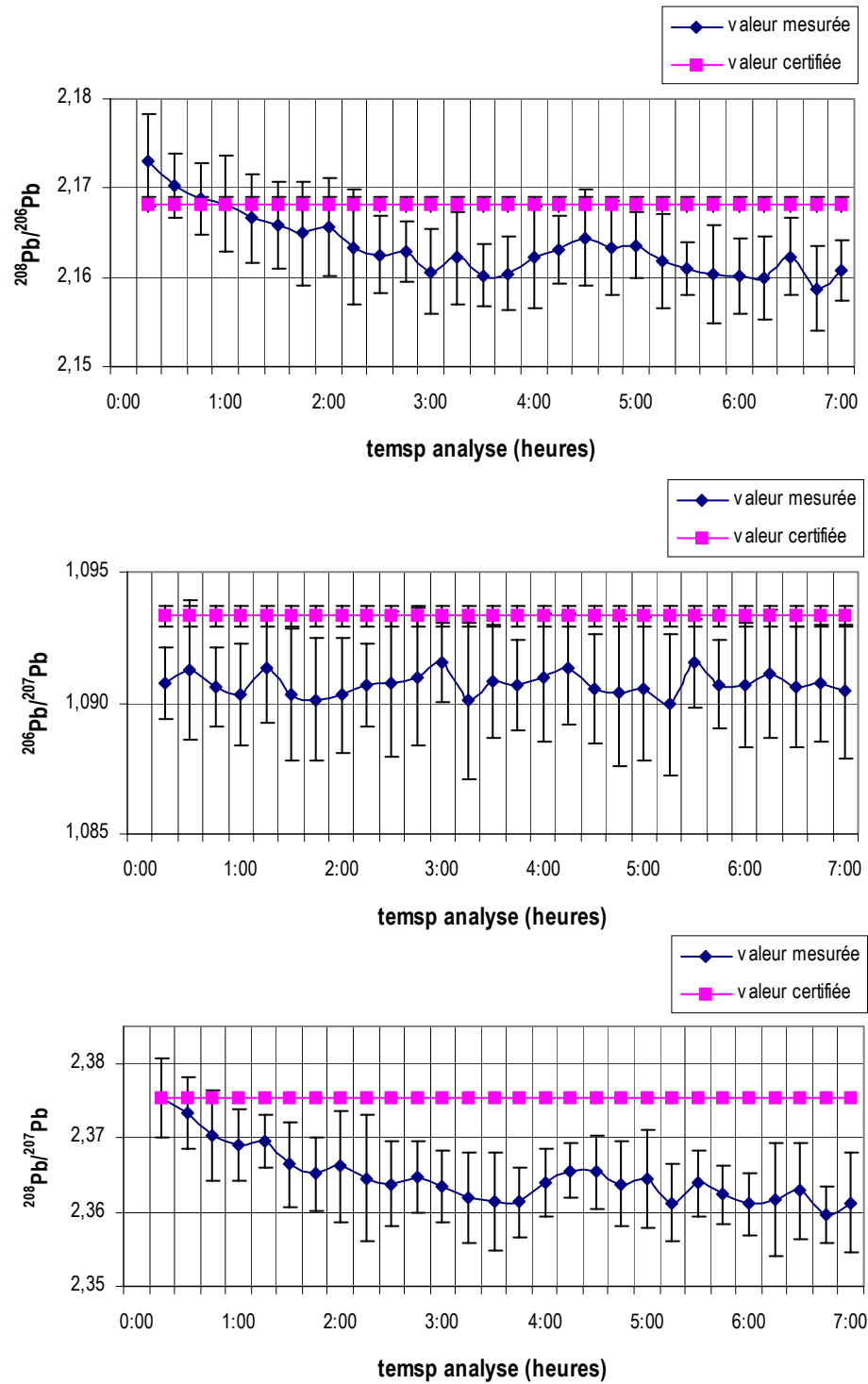


Figure 3: Mesure des rapports isotopiques du plomb  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (2s),  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (2s) et  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (2s) dans NIST SRM981 (500ng/L) et comparaison avec la valeur certifiée (sd) durant une analyse de 7 heures.

## I.2.2. Performances analytiques

Avant chaque analyse des isotopes du plomb 206, 207 et 208 les concentrations en plomb ont été au préalable déterminées. Le temps mort a été mesuré lors de chaque session et pour chaque appareil utilisé. Pour limiter les erreurs pour la correction de biais de masse la concentration du standard doit être représentative de celle de l'échantillon de 50 à 1860 ng/L. Pour corriger les échantillons de l'impact de l'acidification HNO<sub>3</sub> 0.5% (v/v) ultrex lors de chaque série d'analyse 10 blancs d'eau ultra pure et 10 blancs d'eau ultra pure acidifiée HNO<sub>3</sub> 0.5% (v/v) ultrex sont mesurés. Les standards sont corrigés du blanc acidifié HNO<sub>3</sub> 0.5% (v/v) ultrex et les échantillons de l'acidification HNO<sub>3</sub> 0.5% (v/v) ultrex.

### I.2.2.1. Justesse et précision analytique et performance journalière

- 18 mesures par bracketing, du matériau de référence NIST SRM981 ont été réalisées pour valider l'analyse des rapports isotopiques du plomb 208/206, 206/207 et 208/207 pour un temps d'analyse de 6 heures (tableau 9A). La moyenne, l'écart type (sd) et la déviation (‰) par rapport à la valeur certifiée du standard SRM 981, permettent d'évaluer respectivement la précision, la répétabilité et la justesse de du SRM 981.

La répétabilité sur les rapports du plomb 208/206, 206/207 et 208/207 est de 0.14-0.30 %, 0.15-0.28% et 0.15-0.32% respectivement sur le X7. La précision de l'analyse des rapports isotopiques du plomb est excellente pour un système quadripolaire avec une déviation (‰) maximale pour le rapport 206/207 de 1.2‰.

- Les mesures du standard SRM 981, utilisé pour le bracketing de chaque série d'analyse sont présentées tableau 9B. La moyenne, l'écart type (sd) et la déviation (‰) par rapport à la valeur certifiée du SRM981 (utilisé pour le bracketing) de chaque série d'analyse sont également présentées dans le but de d'évaluer respectivement les performances temporelles des mesures sur les ICP-MS utilisés. Dans le tableau 9B, les valeurs présentées ont été mesurées à différentes périodes.

Les déviations en % (RSD) des rapports 208/206, 206/207 et 208/207 sont de 0.03-0.20%, 0.05-0.21% et 0.03-0.22% respectivement sur l'Elan 6000 et de 0.1-0.11%, 0.04-0.14% et 0.05-0.11% respectivement pour le X7.

Ces valeurs fluctuent au cours du temps, et donc la précision dépend directement des conditions instrumentales journalières. Les valeurs les plus justes, des rapports isotopiques, représentées par la déviation en (‰) sont observées sur l'Elan 600 avec 1-6 ‰ (208/206), 1-9 ‰ (206/207) et 0-10 ‰ (208/207) bien que cet ICP-MS soit 10 fois moins sensible que le X7 et que les mesures soient réalisées sur un seul canal (tableau 8).

Tableau 9: A: Justesse et précision analytiques du matériau de référence NIST SRM981 avec l'USN -ICP-MS X7.

B: Performances journalières des rapports isotopiques du plomb 208/206, 206/207 et 208/207 mesurées dans le matériau de référence NIST SRM981, avec l'USN -ICP-MS .

	208/206	sd	206/207	sd	208/207	sd
<b>NIST SRM 981 certifié</b>	<b>2.1681</b>	<b>0.0009</b>	<b>1.0933</b>	<b>0.0004</b>	<b>2.3704</b>	<b>0.0007</b>
<b>A : justesse et précision analytique : analyse USN + Thermo elemental X7</b>						
<b>SRM 981 500 ng/L</b>						
<i>moyenne n=18</i>	2.1677	0.0001	1.0933	0.0005	2.3699	0.0015
<i>RSD%</i>	0.14-0.30%		0.15-0.28%		0.15-0.32%	
<b>déviatio<sup>n</sup> ‰</b>	<b>0.09-0.9</b>		<b>0.009-1.2</b>		<b>0.21-1.03</b>	
<b>B: Performance analytique journalière de l'analyse USN+ ICP-MS</b>						
<b><u>analyse USN + Thermo elemental X7</u></b>						
<b>SRM 981 250 ng/L</b>						
<i>moyenne n=12</i>	2.1852	0.0025	1.1044	0.0015	2.4132	0.0022
<b>déviatio<sup>n</sup> ‰</b>	<b>8</b>		<b>10</b>		<b>18</b>	
<b>SRM 981 500 ng/L</b>						
<i>moyenne n=3</i>	2.1857	0.0003	1.1027	0.0004	2.4102	0.0013
<b>déviatio<sup>n</sup> ‰</b>	<b>8</b>		<b>9</b>		<b>17</b>	
<b>SRM 981 1000 ng/L</b>						
<i>moyenne n=6</i>	2.1592	0.0008	1.0913	0.0006	2.3560	0.0018
<b>déviatio<sup>n</sup> ‰</b>	<b>-4</b>		<b>-2</b>		<b>-6</b>	
<b>SRM 981 2000 ng/l</b>						
<i>moyenne n=6</i>	2.1604	0.0014	1.0914	0.0012	2.3581	0.0026
<b>déviatio<sup>n</sup> ‰</b>	<b>-4</b>		<b>-2</b>		<b>-5</b>	
<b><u>Analyse USN + Elan 6000 Perkin Elmer</u></b>						
<b>SRM 981 100 ng/L</b>						
<i>moyenne n=13</i>	2.1655	0.0042	1.0984	0.0023	2.3776	0.0053
<b>déviatio<sup>n</sup> ‰</b>	<b>-1</b>		<b>5</b>		<b>3</b>	
<b>SRM 981 200 ng/L</b>						
<i>moyenne n=11</i>	2.1697	0.0028	1.1035	0.0021	2.3948	0.0043
<b>déviatio<sup>n</sup> ‰</b>	<b>1</b>		<b>9</b>		<b>10</b>	
<b>SRM 981 500 ng/L</b>						
<i>moyenne n=5</i>	2.1728	0.0008	1.0896	0.0005	2.3700	0.0027
<b>déviatio<sup>n</sup> ‰</b>	<b>2</b>		<b>-3</b>		<b>0</b>	
<b>SRM 981 800 ng/L</b>						
<i>moyenne n=3</i>	2.1711	0.0008	1.0921	0.0008	2.3707	0.0008
<b>déviatio<sup>n</sup> ‰</b>	<b>1</b>		<b>-1</b>		<b>0</b>	
<b>SRM 981 1000 ng/L</b>						
<i>moyenne n=4</i>	2.1807	0.0022	1.0912	0.0018	2.3839	0.0037
<b>déviatio<sup>n</sup> ‰</b>	<b>6</b>		<b>-2</b>		<b>6</b>	

### I.2.2.2. Reproductibilité de la méthode

La reproductibilité de la méthode a été mesurée sur les matériaux certifiés en plomb SLRS-4 et TMRain 95 de concentrations respectives en plomb de 0.86ng/L et 290ng/L (tableau 10) ainsi que sur des échantillons environnementaux (figure 4).



• *Reproductibilité de la méthode analytique*

Les mesures des rapports isotopiques du plomb sur plusieurs séries d'analyses ont été réalisées sur les matériaux certifiés SLRS-4 et TMRain 95 et sont présentés tableau 10.

La reproductibilité de la méthode analytique sur 5 séries d'analyses est de 0.31%, 0.22% et 0.30% respectivement pour les rapports 208/206, 206/207 et 208/207 du plomb dans SLRS-4. Ces résultats sont tout à fait acceptables vu la concentration du plomb (86 ng/L) et sont meilleures que les valeurs présentées par Poitras et Dundas, 1999, de 0.25 à 1.25% pour l'analyse des rapports isotopiques 206/207 dans SLRS-3 à 68 ng/L de plomb. Pour TMRain 95 la reproductibilité est 0.22% (208/206), 0.29% (206/207) et 0.06% (208/207). Excepté pour le rapport 206/207, la reproductibilité dans TMRain 95 est meilleure, certainement du fait de la concentration en plomb. De plus, sur la mesure du 206/207 dans TMRain 95 la dernière analyse présente une déviation peut être issue d'une contamination du fait que ce matériau était utilisé depuis 1 an et stabilisé à 0.2% HNO<sub>3</sub>.

**Tableau 10 : Reproductibilité de la méthode pour l'analyse des rapports isotopiques du plomb 208/206, 206/207 et 208/207 avec l'USN-ICP-MS.**

	208/206	2s	206/207	2s	208/207	2s
1-SLRS 4	2.074	0.003	1.174	0.003	2.432	0.003
2-SLRS 4	2.078	0.003	1.176	0.003	2.440	0.007
3-SLRS 4	2.061	0.008	1.179	0.006	2.445	0.008
4-SLRS 4	2.074	0.023	1.173	0.008	2.429	0.014
5-SLRS 4	2.075	0.010	1.173	0.006	2.429	0.015
<b>moyenne</b>	<b>2.073</b>	<b>0.006</b>	<b>1.175</b>	<b>0.003</b>	<b>2.435</b>	<b>0.007</b>
<b>Reproductibilité (%)</b>	<b>0.31</b>		<b>0.22</b>		<b>0.30</b>	
1-TMRain 95	2.003	0.006	1.233	0.005	2.465	0.012
2-TMRain 95	2.000	0.009	1.234	0.004	2.464	0.012
3-TMRain 95	1.996	0.002	1.238	0.001	2.465	0.001
4-TMRain 95	2.006	0.003	1.229	0.003	2.462	0.006
<b>moyenne</b>	<b>2.001</b>	<b>0.004</b>	<b>1.234</b>	<b>0.004</b>	<b>2.464</b>	<b>0.001</b>
<b>Reproductibilité (%)</b>	<b>0.22</b>		<b>0.29</b>		<b>0.06</b>	

• *Reproductibilité de la méthode*

La reproductibilité de la méthode de prélèvement, d'analyse et de conditionnement a été déterminée à partir de l'analyse de 12 échantillons environnementaux de neige prélevés en duplicats sur 6 sites d'échantillonnages en 2003 dans un intervalle de concentrations de 56 à 367 ng/L. Sur les figures 4 suivantes on voit que les rapports isotopiques à un an d'intervalle présentent des valeurs qui se recourent.

La reproductibilité du prélèvement déterminée sur les mesures des duplicats de prélèvement varie de 0.14% à 0.78%, 0.03% à 0.59% et 0.05 à 0.57% respectivement pour les rapports 206/207, 208/206 et 208/207.

La reproductibilité du conditionnement déterminée sur les mesures des 12 échantillons à un an d'intervalle varie de 0.0001% à 0.92%, de 0.03 à 0.37% et de 0.04 à 0.21% respectivement pour les rapports 206/207, 208/206 et 208/207.

Certaines de ces valeurs sont supérieures à la reproductibilité analytique (tableau 10), néanmoins 92% des analyses sont reproduites dans les valeurs de l'intervalle de confiance. La reproductibilité du conditionnement est inférieure à la reproductibilité de prélèvement montrant que l'erreur la plus grande est celle liée à la représentativité de l'échantillonnage.

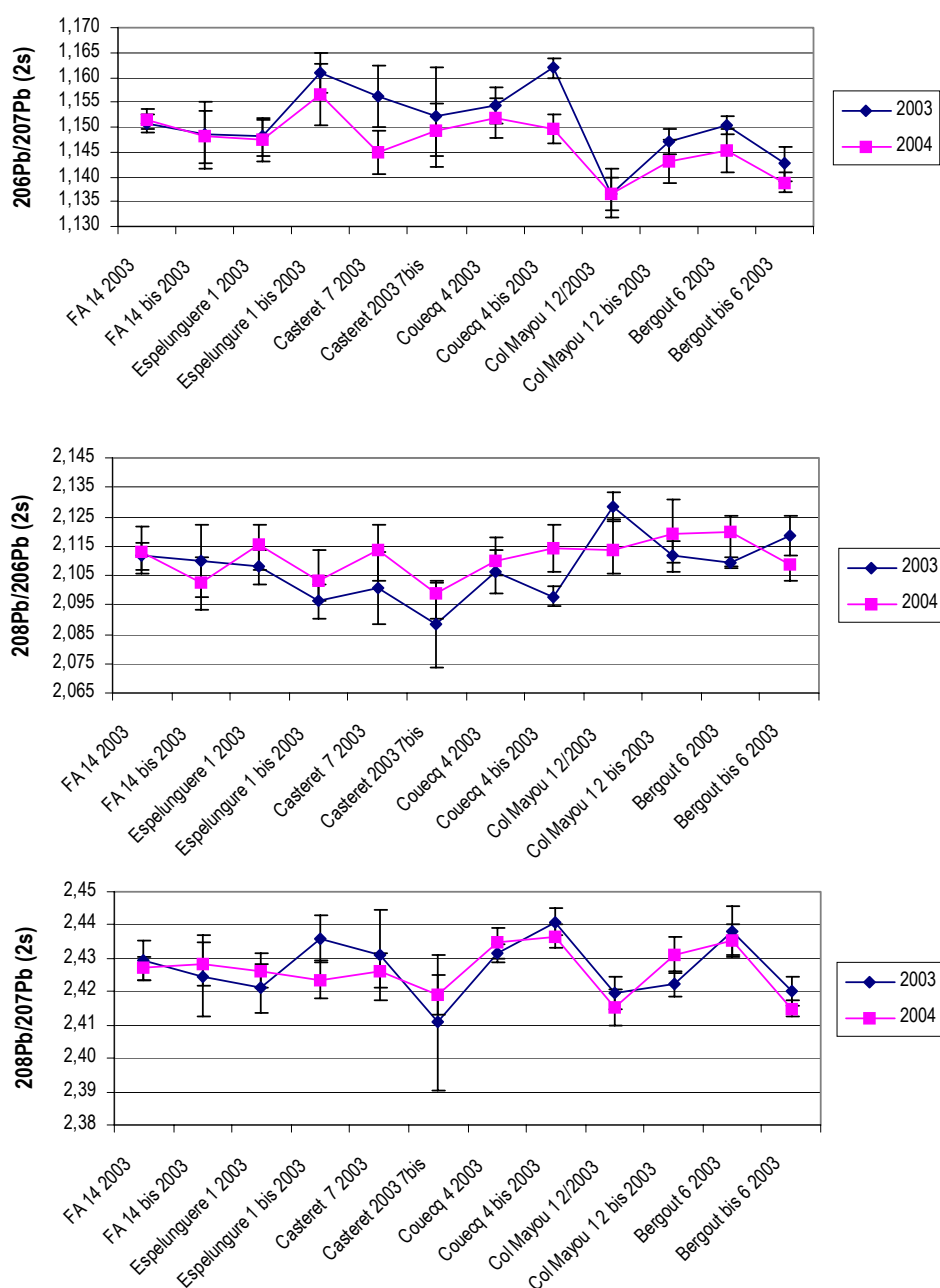


Figure 4: Rapports isotopiques du plomb 208/206, 206/207 et 208/207 dans les échantillons de neige collectés sur 6 sites de prélèvements en duplicat (bis) durant l'année 2003 et mesurés en 2003 et en 2004.

## **Partie II : Procédures d'analyses des particules atmosphériques et des lichens.**

### **II.1. Préparation des échantillons : particules atmosphériques et lichens**

#### **II.1.1. La minéralisation dans un système fermé**

Nous disposons d'un système micro-ondes fermé Anton Paar. L'échantillon est placé à l'intérieur d'un liner en téflon avec les réactifs. Le liner est introduit dans une bombe en Peek, elle-même fermée hermétiquement et placée à l'intérieur de la cavité micro-ondes (figure 5). Sous le champ micro-ondes généré par le magnétron la température augmente rapidement. La réaction engendre des dégagements gazeux et la pression augmente. L'augmentation de pression permet aux réactifs d'augmenter leur point d'ébullition et d'atteindre des températures élevées. La montée en pression présente l'avantage de pouvoir augmenter le point d'ébullition des réactifs et de ce fait d'accroître leur efficacité sur l'échantillon à solubiliser. De plus, les risques de contamination sont diminués ainsi que la perte d'éléments volatiles lors du chauffage. Le point délicat de la digestion en système fermé est le contrôle de cette pression. Un système fermé utilise une cavité multi modes c'est à dire que les ondes entrent dans la cavité dans toutes les directions possibles grâce à une hélice métallique. La plupart de cette énergie est réfléchiée sur les parois et seulement une petite partie permet de chauffer l'échantillon.

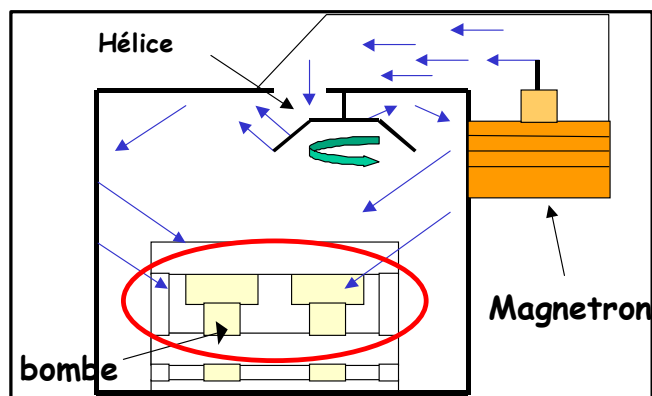


Figure 5: Système micro-ondes fermé.

#### **II.1.2. Conditions de minéralisation**

Afin de comparer et de combiner la dispersion ou les retombées atmosphériques des micro polluants dans la vallée d'Aspe les particules et les lichens ont suivi la même méthode de minéralisation (Rizzio et al., 2001). Un mélange de  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$  (6 :2 :1) mélange aux propriétés oxydantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ) et HF utile pour mettre en solution les métaux terrigènes les plus réfractaires qui sont plus difficiles à extraire que les métaux issus des sources anthropiques. La concentration de ces métaux issus de la croûte terrestre nous permet par un

simple calcul de facteur d'enrichissement (EF) de déterminer quelles sont les sources des apports anthropiques des apports naturels. Nous comparerons les résultats avec un mélange de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF issu des résultats de Jalkanen et Häsänen, 1996, et Swami et al., 2001.

Les réactifs introduits en même quantité dans chaque liner sont un mélange d'acides :

- 6 mL de HNO<sub>3</sub> (INSTRA Baker 70 %)
- 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( Trace Select Fluka 30%)
- 1 mL d'HF (INSTRA Baker 48-51%)

Ces ajouts se font en salle blanche, sous hotte avec des gants, et des lunettes de protection pour l'acide fluorhydrique, plus dangereux.

Un programme en température a été réalisé. La température maximale de l'appareil est de 220°C et limitée par une pression maximale de 40bar. Pour réaliser une extraction efficace nous avons tenté d'atteindre ces 2 paramètres. Différents programmes ont été testés, celui présenté dans le tableau suivant a été retenu :

**Tableau 11 : Programme de minéralisation du Microwave Anton Paar 3000.**

Étape	T max (°C)	Temps de chauffage (min)
1	140	8
2	180	12
3	210	15

Ce programme est validé avec des matériaux de référence certifiés :

- 3-5 mg de NIST SRM 1648 (Urban particulate matter), matériau validé pour 100mg de particules mais 3-5mg sont les masses maximales de particules récoltées dans la vallée d'Aspe.
- 80-100 mg de BCR-CRM 482 (lichen : Pseudevernia furfuracea).

Pour minéraliser les particules, les filtres sont pliés en quatre à l'aide de pinces propres, déposés au fond des liners et recouverts des réactifs. Les lichens sont introduits avec une masse comprise entre 70 et 80mg.

Le rotor contient 16 matras, à chaque étape de minéralisation :

- 12 liners contiennent les échantillons
- 2 liners contiennent des matériaux certifiés NIST SRM 1648 ou BCR CRM482
- 2 liners contiennent des blancs de minéralisation composés uniquement des réactifs.

Ensuite, chaque échantillon est transvasé dans un flacon jaugé de 50mL. Le liner et l'entonnoir sont rincés à l'eau ultra pure et la fiole est complétée d'eau ultra pure jusqu'au trait de jauge. Enfin, chaque flacon est emballé sous doubles poches plastiques pour être stocké à – 20°C jusqu'à analyse.

## II.2. Procédures d'analyses des métaux dans les particules atmosphériques

### II.2.1. Analyses des éléments par fluorescence X

La mesure des éléments les plus abondants dans les particules atmosphériques a été réalisée au LISA (Université de Créteil Paris 7) à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X Philips PW 2404 pour Al, Fe, K, Mg, Na, Ca.

#### *Principe de la spectrométrie de fluorescence X*

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse non destructive qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X et permet de réaliser une analyse quantitative de la composition élémentaire d'un échantillon solide. L'échantillon est irradié avec une source de photons d'énergie de 5 à 60keV, l'échantillon reémet une photoluminescence caractéristique des éléments présents dans l'échantillon dans le domaine des rayons X. Cette fluorescence, qui est perpendiculaire au faisceau primaire, se diffracte sur un cristal analyseur selon la loi de Bragg :

$$2 d \sin O = k\lambda$$

Avec : d : distance inter réticulaire du cristal analyseur pour la diffraction

O : angle de diffraction

K : ordre de diffraction (k=1)

$\lambda$  : angle de diffraction

#### *Limite de détection instrumentale*

Les limites de détection analytique (LD) des éléments Na, Al, K, Fe, Mg et Ca exprimées en  $\mu\text{g}$  (tableau 12) sont strictement inférieurs aux concentrations mesurées dans nos échantillons. Les blancs méthodes, non montrés, ici ont des valeurs inférieures à la LD.

**Tableau 12 : Limite de détection analytique par analyse en Fluorescence X.**

Concentrations en $\mu\text{g}$	Na	Al	K	Fe	Mg	Ca
LD 03/2004	0.97	0.09	0.10	1.09	0.32	0.15
LD 06/2004	3.22	0.01	0.21	2.29	0.61	0.22

#### *Validation de l'analyse par fluorescence X :*

Certains filtres prélevés ont montré un colmatage des particules sur la surface. Le filtre n'est pas homogène radialement, l'analyse des éléments par d'autres techniques permet de mesurer un facteur correctif pour tous les éléments. Dans le but de valider les résultats de l'analyse par fluorescence X, les éléments Al, Mg, Fe, Ca ont été analysés par ICP-AES (chapitre 3) et K, Na, par photométrie de flamme.

Les résultats de l'analyse de 25 échantillons, recouvrant la gamme de concentrations des éléments, montrent un facteur correctif de l'ordre de  $1.02 \pm 0.30$  pour Al, Fe, K et Ca. Pour les éléments Na et Mg les différences sont plus importantes et elles peuvent correspondre à un problème de la calibration des éléments les plus légers pour la fluorescence X.

Les résultats de la fluorescence X sont utilisés en effectuant un facteur correctif pour les éléments Na et Mg. Les relations linéaires respectivement de  $Y_{Na}=0.0339X_{Na}+9842$  ( $R^2=0.94$ ) et de  $Y_{Mg}=0.0502X_{Mg}+780$  ( $R^2=0.91$ ) sont appliquées.

## II.2.2. Analyses des métaux traces et ultra traces V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U par ICP-MS

L'appareil sur lequel nous avons travaillé est un ICP MS Perkin Elmer Elan 6000. Le système d'introduction de l'échantillon utilisé est un nébuliseur à flux croisé (Cross-Flow) qui fonctionne avec la chambre de nébulisation Scott.

### II.2.2.1. Paramètres analytiques

La calibration en masse et l'optimisation de la sensibilité sont réalisées à chaque session comme pour l'analyse des matrices environnementales liquides dans le chapitre 1.2.1. Les conditions instrumentales sont détaillées dans le tableau 13 suivant :

**Tableau 13 : conditions instrumentales de l'ICP-MS Elan 6000 Perkin Elmer pour l'analyse des particules atmosphériques et des lichens.**

Débit échantillons	1.10 <sup>-3</sup> L/min
Gaz plasmagène (Ar)	15L/min
Débit nébulisation	0.88 L/min
Cônes en Nickel	
Puissance	1250 W
Résolution	0.5 -0.6 uma
Dwell time	25 ms
Sweep	50
Replicate	10
Isotopes	<sup>51</sup> V, <sup>52,53</sup> Cr, <sup>55</sup> Mn, <sup>63,65</sup> Cu, <sup>66,68</sup> Zn, <sup>85</sup> Rb, <sup>112,114</sup> Cd, <sup>118, 120</sup> Sn, <sup>121,123</sup> Sb, <sup>137,138</sup> Ba, <sup>140, (142)</sup> Ce, <sup>206,208</sup> Pb et <sup>238</sup> U.

Les solutions de calibrations multi élémentaires de tous les éléments analysés ont été préparées par dilution successives dans de l'eau ultra pure acidifiées 2% HNO<sub>3</sub> (INSTRA 70%) à partir des solutions de 1000mg.L<sup>-1</sup> ICP-MS (Accu Trace Reference Standard ICP-MS (cal1-1, cal2-1, cal3-1)).

Le choix d'une calibration externe a déjà été expliqué dans le chapitre 1.2.1, la courbe de calibration externe est également obtenue à partir de 3 blancs d'analyses et 8 standards qui couvrent toute la gamme de concentrations de échantillons en début et fin d'analyse. Les échantillons sont analysés 3 fois, une première fois pour la détermination des concentrations de Mn, Zn, Ba et Pb, puis une deuxième fois les éléments V, Cr, Rb, Cd, Cu et U, et, une dernière fois pour Sn, Sb et Ce sont analysés. Tous les 5 échantillons un étalon externe du milieu de la gamme de concentration est mesuré afin d'apprécier la dérive de l'appareil dans le temps.

### II.2.2.2. Performance analytique instrumentale

La linéarité pour les gammes de concentration des analytes mesurées est présentée dans le tableau 14. Pour tous les isotopes le coefficient de corrélation de Pearson ( $R^2$ ) des droites de calibration est toujours supérieur à 0.99. La sensibilité pour l'analyse des particules atmosphériques est environ 20 fois inférieure à celui pour l'analyse des pluies et neiges. Ceci est dû à l'utilisation d'une chambre de Scott, une matrice plus chargée en ions et plus acide ce qui tend à diminuer l'ionisation.

Pour tous les isotopes les conditions de linéarité dans les gammes de concentrations étudiées sont validées et la sensibilité du système permet de réaliser des mesures dans les gammes de concentrations des échantillons de particules atmosphériques.

Tableau 14 : Domaine de linéaire et sensibilité de l'ICP-MS

	isotopes	R <sup>2</sup>	Sensibilité en Cps/ng/L	Domaine de linéarité en ng/L
V	51	0.9997	5.30	50-5000
Cr	52	0.9996	4.62	50-5000
Cr	53	0.9941	0.51	50-5000
Mn	55	0.9998	7.28	50-10000
Cu	63	0.9948	2.87	50-5000
Cu	65	0.9932	1.33	50-5000
Zn	66	1.0000	1.04	50-10000
Zn	68	1.0000	0.76	50-10000
Rb	85	1.0000	9.30	50-2000
Cd	112	1.0000	2.55	50-2000
Cd	114	1.0000	3.17	50-2000
Sn	118	0.9999	4.37	80-4000
Sn	120	0.99993	5.93	80-4000
Sb	121	0.9999	5.24	80-2000
Sb	123	1.0000	4.00	80-2000
Ba	137	0.9949	2.25	100-5000
Ba	138	0.9992	15.27	100-5000
Ce	140	0.9999	18.03	80-2000
Pb	206	1.0000	3.68	50-10000
Pb	208	0.9909	7.58	50-10000
U	238	1.0000	8.00	50-1000

### II.2.2.3. Performances de la méthode d'analyse des particules atmosphériques

#### 1.2.3.1. Contrôle des blancs et limites de détection de la méthode

Le principe est le même que celui exposé pour la limite de détection de la méthode pour l'étude des pluies et des neiges (chapitre 1.2.3), sauf qu'ici la LDm est déterminée à partir des mesures réalisées sur les blancs de filtres conditionnés comme les échantillons et apportés sur le terrain. Les concentrations des analytes dans les filtres et des LDm déterminées lors de 3 séries d'analyses sont présentées tableau 15. Les concentrations des blancs de filtres sont soustraites aux concentrations des particules atmosphériques sur filtre de la même série d'analyse. La plus forte LDm et la plus variable est pour Zn, ce qui montre encore la contamination non contrôlée du zinc issue du système de production d'eau ultra pure. Toutefois, les LDm sont suffisamment basses pour quantifier les ETM dans les particules atmosphériques.

Tableau 15 : Concentrations des blancs méthodes et limites de détection de la méthode (LODm) en ng/filtre.

Eléments	Blanc (ng/filtre)	Blanc (ng/filtre)	Blanc (ng/filtre)	LOD m (ng/filtre)	LOD m (ng/filtre)	LOD m (ng/filtre)
N°série	1	2	3	1	2	3
V	207	39	21	58	26	12
Cr	288	125	193	114	61	66
Mn	32	60	33	13	11	8
Cu	101	58	57	50	45	41
Zn	349	258	644	41	375	748
Rb	22	46	3.8	8	3	2
Pb	41	6	11	55	1.5	1.6
Cd	7	13	3	5	12	24
U	<LD	4.5	0.22	0.1	0.1	0.1
Ba	26	NA	NA	30	NA	NA
Sn	13	9	NA	3	11	NA
Sb	81	3	NA	15	5	NA
Ce	12	2	NA	46	2	NA

NA : non analysé ; LD : limite de détection analytique.

#### • Validation de la méthode

Pour évaluer la précision et la justesse de l'ensemble des procédures d'analyse nous avons utilisé le matériau de référence NIST SRM 1648 car il s'agit de particules atmosphériques collectées en milieu urbain, ces particules sont néanmoins beaucoup plus chargées en ETM que nos échantillons mais à ma connaissance il n'existe pas de matériau de référence en milieu montagnard ou non contaminé.

#### Rendement de minéralisation et influence de la masse des particules

Les résultats de la quantification des ETM dans le matériau certifié SRM1648 sont présentés tableau 16 pour trois séries d'analyses et sont comparés avec la bibliographie. Les recouvrements (en %) permet d'évaluer la justesse de nos mesures mais aussi le rendement de minéralisation. Le recouvrement des éléments certifiés et non certifiés se situe entre 43% pour Cr et 106% pour V sur trois séries d'analyse et huit minéralisations



des échantillons SRM 1648. Les écart-types des concentrations mesurées lors d'une série d'analyse sont souvent supérieures à ceux de la certification. La masse des particules semble avoir une incidence sur le rendement de minéralisation, en effet, SRM1648 est certifié pour une masse de 100 mg alors que nous minéralisons de 3.5 à 8.5 mg de SRM 1648. Néanmoins, indépendamment de la masse minéralisée, le taux de recouvrement de Cr est significativement inférieur par rapport aux ETM analysés (tableau 16). Jalkanen et Häsänen, 1996, et Swami et al., 2001, trouvent également des résultats similaires respectivement de 28% et 51% avec des mélanges d'acides de minéralisation de  $\text{HNO}_3:\text{HF}$  (1.5 :0.5) et  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}$  (2 :4 :0.2) (tableau 17). D'après ces auteurs, ce faible rendement de minéralisation s'explique par une forte concentration de Cr dans les suies qui constituent le SRM1648. Nos valeurs montrent que la minéralisation n'est pas totale mais ces résultats coïncident avec ceux de Jalkanen et Häsänen, 1996, et sont inférieures aux valeurs de Swami et al., 2001. Vu le contexte de l'étude (chapitre A et chapitre E) on estime la justesse du chrome dans le même rang de valeurs des autres ETM analysés dans SRM1648.

#### *Justesse et précision de la méthode*

Dans le tableau 16 sont présentés la justesse et la précision de la procédure d'analyse déterminées à partir des mesures des ETM dans le matériau certifié SRM 1648 et sont comparées avec la bibliographie. Hormis pour le chrome, le recouvrement des éléments certifiés est compris entre 79 et 92% pour Zn et Cu respectivement. Comparé aux études de Jalkanen et Häsänen, 1996, et Swami et al., 2001, Zn montre un rendement de minéralisation plus faible.

Les éléments certifiés Mn, Cu, Zn, Cd, Pb et U présentent une reproductibilité inférieure à 10%, dans le cas du vanadium et du chrome la reproductibilité de la méthode est respectivement de 20 et 16%. Les autres éléments non certifiés Ba, Sb, Ce, Sn et Rb présentent des valeurs de recouvrements de 7, 11, 11, 13 et 18% respectivement.

Ces résultats montrent que la procédure de minéralisation et d'analyse possède une erreur totale majorée de 22%, ce qui est satisfaisant pour réaliser l'étude mise en œuvre.

Tableau 16 : Concentrations (mg/Kg) des ETM mesurées dans le SRM1648, précision et recouvrement par rapport à la valeur certifiée.

	SRM 1648 certifié	sd	SRM 1648 mesurés	sd	Recouvrement en %	SRM 1648 mesurés	sd	Recouvrement en %	SRM 1648 mesurés	sd	Recouvrement en % SRM 1648 cette étude	Recouvrement en % SRM 1648 Jalkanen et Häsänen., 1996	Recouvrement en % SRM 1648 Swami et al., 2001
	mg/Kg		mg/Kg			mg/Kg			mg/Kg				
			<i>n=5</i>			<i>n=4</i>			<i>n=3</i>				
masse (mg)	100		6.54±0.82			3.74±1.45			7.57±2.29				
V	127	7	112	7	88	86	7	68	135	20	106	83	91
Cr	403	12	190	17	47	173	36	43	218	30	54	28	51
Mn	786	17	690	46	87	666	57	85	684	47	87		103
Cu	609	27	512	25	84	469	58	77	546	52	90	94	97
Zn	4760	140	3874	213	81	3631	466	76	3746	262	79	91	98
Rb*	52		43	3	81	31	3	76	46	4	88		
Cd	6550	80	63	3	83	63	8	83	70	4	93	89	85
Pb	75	7	5960	382	91	5453	540	83	6043	684	92	85	102
U	5.5	0.1	4.9	0.3	89	4.5	0.5	82	5	0.6	93	81	
Ba*	737								696		94		
			<i>n=9</i>			<i>n=5</i>							
masse (mg)			5.02±1.63			8.49±2.30							
Sn**			97	13		102	9						
Sb*	45*		37	2	81	38	4	84					101
Ce*	55*		40	5	72	41	3	74					

\* : élément avec une valeur indicative donnée par le NIST. \*\* : élément sans valeur informative

## II.3. Procédures d'analyses des métaux dans les lichens

Les lichens ont subi la même procédure de minéralisation avant d'être analysés. Les mesures des concentrations des éléments Al, Mg, Fe et Ca ont été réalisées avec un ICP-AES (chapitre 3.1) tandis que les éléments V, Cr, Mn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U ont été analysés avec un ICP-MS (chapitre 3.2).

### II.3.1. Procédures d'analyses des éléments Al, Mg, Fe et Ca par ICP-AES

#### II.3.1.1. Paramètres analytiques

Les éléments les plus abondants Al, Mg, Fe et Ca ont été analysés avec un par spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES) sur un appareil Jobin-Yvon Panorama. Cette technique d'analyse, moins sensible que l'ICP-MS, permet de mesurer des concentrations en éléments supérieures au mg/L. Le principe d'introduction de l'échantillon liquide est identique à celui de l'ICP-MS. Dans ce travail l'échantillon est introduit avec un nébuliseur concentrique Meinhard (3mL/min) et une chambre cyclonique. L'échantillon atomisé émet des raies d'émission qui sont alors détectées. Cet appareil mesure donc les raies d'émission des éléments étudiés. Les raies d'émission sélectionnées pour la mesure des éléments Al, Mg, Fe et Ca sont respectivement 396nm, 15nm, 279.55nm, 259.94nm et 317.93nm.

La calibration et l'optimisation de la sensibilité sont réalisées à chaque session avec une solution de Pb de 5 mg/L. Les solutions de calibrations des éléments analysés ont été préparées par dilution successives dans de l'eau ultra pure acidifiées 2% HNO<sub>3</sub> (INSTRA 70%) à partir d'une solution multi élémentaire pour Al, Mg et Ca de 10mg/L ICP-MS (U-IMS-102) et d'une solution mono élémentaire pour Fe de 1000mg/L.

Le choix d'une calibration externe a déjà été expliquée dans le chapitre 1.2.1, la courbe de calibration externe est également obtenue à partir de 3 blancs d'analyses et 6 standards qui couvrent toute la gamme de concentrations des échantillons en début, milieu et fin d'analyse. Les échantillons sont analysés deux fois, une première fois pour la détermination des concentrations de Al, Mg et Ca, puis une deuxième fois pour Fe.

#### II.3.1.2. Performances analytiques instrumentales

La linéarité des analytes mesurés et le coefficient de corrélation des droites de calibration présentés dans le tableau 17 valident les analyses dans les gammes de concentration étudiées. La reproductibilité en % des éléments mesurés successivement dans dix solutions étalons de 200mg/L est inférieure à 1%.

Tableau 17 : Domaine de linéarité et reproductibilité analytique de l'ICP-AES.

Eléments	$R^2$	domaine de linéarité en mg/L	Reproductibilité analytique en %
Fe	1,0000	10-100	0.49
Mg	1,0000	10-200	0.70
Al	0,99902	10-1000	0.51
Ca	0,9998	10-1000	0.62

### II.3.1.3. Performance de la méthode

#### I.1.1.1. Contrôle des blancs et limites de détection de la méthode

Les limites de détection de la méthode ont été déterminées à partir de l'analyse de vingt blancs de minéralisations et sont rapportées à une masse moyenne des lichens minéralisés (75 mg). Les concentrations des analytes dans les blancs de minéralisations et la limite de détection de la méthode sont présentées tableau 18. Les échantillons ont des concentrations en Fe, Mg, Al et Ca inférieures aux blancs de minéralisation et aux limites de détection de la méthode ce qui permet la quantification de ces éléments dans nos échantillons.

**Tableau 18 : Concentrations dans les blancs de minéralisations et limite de détection de la méthode (LDm) des analytes mesurés par ICP-AES.**

Eléments	blanc de minéralisation en mg/Kg	LDm en mg/Kg
Fe	83	13
Mg	21	11
Al	133	130
Ca	335	214

#### • Justesse et précision de la méthode

Comme avec l'ICP-MS le matériau certifié BCR CRM 482 a été utilisé pour valider la précision et la justesse de la méthode de l'analyse des lichens par ICP-AES. Les résultats des concentrations mesurées dans CRM482 sont comparées avec la bibliographie dans le tableau 19.

Les valeurs des éléments Fe, Mg et Al sont comprises dans l'erreur sur les valeurs certifiées ou informatives. Tandis que pour Ca les concentrations sont en dehors de la valeur informative avec un recouvrement de 84%. La reproductibilité de la méthode exprimée avec la RSD en % est comprise entre 5% à 17%. La précision de nos mesures est moins bonne pour Mg et Al et meilleure pour Fe et Ca que celle du matériau certifié.

Les valeurs mesurées pour le lichen de référence CRM482 sont en accord avec les valeurs certifiées et indicatives et présente une bonne précision inférieure à 17%.

**Tableau 19 : Concentrations du CRM482 mesuré, reproductibilité (R%) et précision (sd) de la méthode en ICP-AES.**

éléments	CRM 482 certifié mg/Kg	CRM 482 mesurés (n=16) mg/Kg	RSD%	Recouvrement en %	CRM482 Rizzio et al., 2001. mg/Kg	CRM482 Doucet et Carignan, 2001. mg/Kg
Fe **	804±160	802±73	9	100	810±84	
Mg **	578±24	519±43	8	90	565±21	
Al *	1103±24	1038±173	17	94		1187±15
Ca**	2624±180	2199±110	5	84		

\* Al : valeur certifiée par le BCR (Community bureau of Reference)

\*\* Fe, Ca: des valeurs indicatives données par le BCR

\*\*\* Mg : déterminées par un seul laboratoire. Il s'agit d'une simple information.

## **II.3.2. Procédures d'analyses des métaux traces et ultra traces : V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U par ICP-MS**

### **II.3.2.1. Paramètres analytiques**

Comme pour les particules atmosphériques nous avons analysés les ETM grâce à l'ICP-MS Perkin Elmer Elan 6000. Les conditions instrumentales de travail sont identiques au chapitre 3.2.1.

Les solutions de calibrations multi élémentaires de tous les éléments analysés ont été préparées par dilution successives dans de l'eau milliQ acidifiée à 2% d'acide nitrique (INSTRON 70%) à partir des solutions de 10 mg/L (Accu Trace Reference Standard ICP-MS). La solution de calibration est réalisée dans une matrice identique à celle des échantillons analysés.

On réalise quatre courbes de calibration externe couvrant toute la gamme de concentrations des échantillons. La première calibration est composée de 8 standards et correspond à l'étalonnage des éléments Cu, Zn, Pb, Rb, Sr, Ba, Mn. La deuxième calibration permet l'étalonnage des éléments V, Cd, et U. La troisième calibration est composée de 5 standards pour les éléments Sn et Sb. Enfin, le cérium est étalonné avec 5 standards.

Les échantillons sont analysés 2 fois. Une première fois pour la détermination des éléments Cu, Zn, Pb, Sr, Ba, et Mn et une deuxième fois pour les éléments V, Cd, U, Sn, Sb, et Ce. Tous les 5 échantillons, un étalon externe du milieu de la gamme de concentration est mesuré afin d'apprécier la dérive de l'appareil dans le temps. Les échantillons minéralisés après dilution dans l'eau ultra pure acidifiés à 8 %, sont dilués quatre fois à l'eau ultra pure et sont analysés dans une matrice de 2% HNO<sub>3</sub>.

### II.3.2.2. Performances analytiques instrumentales

#### • *Domaine de linéarité*

La linéarité pour les gammes de concentration des analytes mesurées est présentée dans le tableau 20. La sensibilité des analyses pour les lichens se montre environ deux fois plus élevée que pour les particules atmosphériques. Pour tous les isotopes le coefficient de corrélation de Pearson ( $R^2$ ) des droites de calibration est toujours supérieur à 0.99. Les conditions de linéarité dans les gammes de concentrations étudiées sont validées et la sensibilité du système permet de réaliser des mesures dans les gammes de concentrations des échantillons de lichens.

Tableau 20 : Domaine de linéaire et sensibilité de l'ICP-MS

éléments	isotope	R <sup>2</sup>	Sensibilité en Cps/ng/L	domaine de linéarité en ng/L
V	51	1.0000	3.39	1-1 000
Cr	53	0.9997	0.35	100-2 000
Mn	55	1.0000	3.67	100-50 000
Cu	63	1.0000	1.40	100-5 000
Cu	65	0.9999	0.68	100-5 000
Zn	64	1.0000	0.68	1 000-50 000
Zn	66	1.0000	0.42	1 000-50 000
Rb	85	1.0000	4.28	100-20 000
Sr	88	1.0000	5.97	100-50 000
Cd	112	0.9997	1.44	1-100
Cd	114	0.9995	1.95	1-100
Sn	118	0.9996	2.69	10-200
Sn	119	0.9985	0.91	10-200
Sn	120	0.9984	3.46	10-200
Sb	121	0.9999	1.51	10-200
Sb	123	0.9999	1.94	10-200
Ba	137	1.0000	1.07	100-50 000
Ba	138	1.0000	6.76	100-50 000
Ce	140	1.0000	9.48	100-500
Pb	206	1.0000	2.09	1 000-50 000
Pb	208	1.0000	4.39	1 000-50 000
U	238	0.9996	5.58	1-100

#### • *Limite de détection instrumentale*

Les limites de détection analytique (LD) sont calculées en multipliant par 3 l'écart type des mesures successives de 10 échantillons d'eau ultra pure acidifié à 2% HNO<sub>3</sub> (Baker Instra). Les LD présentées dans le tableau 21 sont ramenées à une masse moyenne de lichens (75mg). Les échantillons de lichens ont été analysés en 4 séries de mesures. D'une série à l'autre les LD varient en fonction des conditions expérimentales (plasma, sensibilité de l'appareil) et de la qualité de l'eau ultra pure. Ce dernier point a un

impact direct sur la LD car l'eau ultra pure analysée présente des fluctuations de concentrations au cours du temps. Le protocole strict de nettoyage ne suffit pas à éviter la contamination des échantillons (déjà évoqué dans le chapitre 1). Les LD élevées pour la série 3 s'expliquent par l'utilisation d'une eau ultra pure de moins bonne qualité suite à des problèmes sur le poste couramment utilisé dans le laboratoire.

**Tableau 21: Limites de détection analytiques (LD) pour l'analyse des lichens sur l'ICP-MS Elan 6000 Perkin Elmer.**

Eléments	Isotope	LD	LD	LD	LD
		en mg/Kg Série 1	en mg/Kg Série 2	en mg/Kg Série 3	en mg/Kg Série 4
V	51	0.029		0.002	0.019
Mn	55	0.02	0.02	0.10	0.01
Cu	63/65	0.03	0.05	0.06	0.06
Zn	64/66	0.09	0.11	0.32	2.76
Rb	85	0.005	0.002	0.006	0.006
Sr	88	0.007	0.005	0.023	0.005
Cd	112/114	0.006		0.008	0.008
U	238	0.001		0.001	0.002
Ce	140	0.001		0.007	0.019
Sn	118/119/120	0.008		0.005	0.005
Pb	206/208	0.007	0.015	0.031	0.029
Ba	137/138	0.006	0.014	0.044	0.012
Sb	121/123	0.004		0.003	0.003

### II.3.2.3. Performance de la méthode

- *Limite de détection de la méthode*

Il faut rappeler que dans cette étude on distingue les blancs d'analyses et les blancs méthodes. Les blancs d'analyses permettent d'établir une limite de détection analytique, aussi ils ne révèlent rien des protocoles de préparation et d'analyses des échantillons. Dans ce travail, la limite de détection de la méthode (LDm) est calculée à partir de mesures non continues sur les blancs de minéralisation. Elle est calculée en multipliant par trois l'écart type des mesures des blancs de minéralisation. Par cette méthode, on obtient une limite prenant en compte les limites du protocole de minéralisation et limite du protocole analytique, les erreurs et les biais analytiques sont révélés. Les limites de détection sont alors maximisées.

Dans le tableau 22 les LDm rapportées à une masse de lichen moyenne de 75mg sont présentées pour les 4 séries d'analyses. On note des différences de l'ordre de 1 à 10% par rapport aux limites de détection analytiques. Pour quelques éléments, notamment Cu et U, les LDm sont nettement plus importantes que les LD analytiques. La valeur des LDm sont satisfaisantes au vu de la complexité de la préparation des échantillons et permettent l'analyse des ETM dans les minéralisats de lichens. Globalement, ces valeurs sont très satisfaisantes pour notre étude.

**Tableau 22 : Limites de la méthode LDm (ug/g) pour la quantification des ETM dans les lichens**

Eléments	LDm	LDm	LDm	LDm
	en mg/Kg Série 1	en mg/Kg Série 2	en mg/Kg Série 3	en mg/Kg Série 4
V	0,8		0,8	0,1
Mn	0,2	0,4	0,3	0,1
Cu	0,15	0,48	0,31	0,04
Zn	2,2	2,6	1,9	1,1
Rb	0,08	0,03	0,03	0,04
Sr	0,5	0,5	0,1	0,3
Sn	0,09		0,05	0,01
Sb	0,01		0,14	0,08
Ba	0,3	0,8	1,1	0,4
Ce	0,03		0,06	0,06
Cd	0,03		0,02	0,10
Pb	0,76	0,33	0,02	0,08
U	0,002		0,002	0,006

• *Validation de la méthode*

Le matériau de référence BRC CRM 482 *Pseudevernia furfuracea* a été utilisé pour valider les analyses et vérifier la bonne minéralisation des lichens. Les résultats de 16 échantillons de CRM482 sont présentés dans le tableau 23.

Les concentrations mesurées dans le CRM482 pour les éléments Sb et Ba présentent des écart-types inférieurs aux valeurs certifiées. Cu, Zn, Mn, Pb, Rb et Sr montrent des mesures justes excepté pour les analyses 8, 9 et 10. La mesure de Cd, Sn et U présente des valeurs moins justes que dans la certification, néanmoins seule la valeur de concentration de Cd est certifiée.



Tableau 23: Concentrations des matériaux certifiés CRM 482 en mg/Kg

Concentration en mg / kg	Cu	sd	Zn	sd	Pb	sd	Cd	sd	Mn	sd	Sb	sd	Sn	sd	Ba	sd	V	sd	Rb	sd	Sr	sd	U	sd	Ce	sd
	valeurs certifiées*								valeurs indicatives**								valeurs informatives***						Autre valeur****			
CRM 482 certifié	7.03	0.19	100.6	2.2	40.9	1.4	0.56	0.02	33.0	0.5	0.35	0.09	1.31	0.10	14.9	2.4	3.74	0.61	7.12	0.39	10.35	0.24	0.137	0.007		
CRM 482 mesuré																										
CRM 1	6.24	0.15	84.4	0.9	33.7	0.5	0.46	0.03	28.5	0.3	0.32	0.02	1.75	0.08	12.1	0.2	3.52	0.10	7.94	0.09	8.86	0.11	0.059	0.005	1.49	0.020
CRM 2	6.25	0.18	81.1	0.9	33.0	0.4	0.44	0.05	27.5	0.3	0.31	0.03	1.78	0.11	11.7	0.2	3.36	0.07	7.55	0.14	8.55	0.15	0.057	0.005	1.38	0.037
CRM 3	6.27	0.21	80.5	1.3	32.8	0.3	0.43	0.05	27.4	0.3	0.33	0.03	1.80	0.10	11.7	0.2	3.83	0.10	7.68	0.09	8.53	0.09	0.061	0.011	1.38	0.043
CRM 4	6.57	0.26	85.8	1.9	34.1	0.5	0.45	0.05	28.8	0.5	0.30	0.03	1.77	0.10	13.3	0.2	3.21	0.07	7.99	0.21	9.14	0.20	0.059	0.006	1.42	0.040
CRM 5	6.68	0.18	95.4	1.8	35.3	0.8	0.47	0.06	29.4	0.5	0.32	0.04	1.36	0.10	12.5	0.3	3.37	0.11	8.18	0.22	9.51	0.23	0.059	0.006	1.45	0.047
CRM 6	6.53	0.12	71.5	1.0	35.6	0.7	0.61	0.07	28.7	0.5	0.45	0.04	2.18	0.16	12.9	0.2	4.18	0.42	8.41	0.11	9.42	0.14	0.081	0.010	1.91	0.033
CRM 7	6.29	0.18	71.5	1.4	35.7	0.8	0.63	0.09	28.3	0.7	0.51	0.06	2.18	0.19	13.0	0.3	5.07	0.53	8.43	0.13	9.05	0.15	0.084	0.013	1.91	0.049
CRM 8	6.57	0.50	82.6	5.8	37.9	2.7	0.70	0.10	30.9	2.3	0.31	0.03	2.59	0.26	16.3	1.3	4.36	0.61	8.87	0.66	10.05	0.79	0.085	0.014	1.84	0.070
CRM 9	6.43	0.31	79.0	3.9	36.1	1.8	0.62	0.09	29.4	1.4	0.29	0.03	1.78	0.13	12.9	0.7	4.30	0.49	8.43	0.40	9.51	0.44	0.081	0.016	1.81	0.045
CRM 10	6.61	0.33	83.5	3.3	35.2	1.6	0.72	0.11	29.6	1.3	0.34	0.03	2.34	0.20	12.6	0.6	4.52	0.58	8.22	0.39	9.30	0.43	0.092	0.010	2.01	0.073
CRM 11	6.54	0.15	99.8	1.6	35.6	0.4	0.70	0.12	30.7	0.4	0.34	0.05	1.74	0.18	12.7	0.2	5.24	0.66	8.21	0.11	9.68	0.14	0.091	0.015	1.92	0.112
CRM 12	6.68	0.15	90.2	1.9	36.8	0.6	0.67	0.09	31.4	0.9	0.32	0.05	2.10	0.19	14.7	0.3	4.82	0.60	8.35	0.18	10.50	0.24	0.090	0.015	1.91	0.098
CRM 13	5.92	0.12	80.1	1.4	34.4	0.5	0.47	0.03	28.6	0.5	0.24	0.03	1.36	0.07	13.1	0.3	3.49	0.09	7.86	0.17	8.96	0.20	0.066	0.007	1.47	0.030
CRM 14	6.18	0.12	76.0	0.7	32.7	0.3	0.43	0.06	27.6	0.2	0.22	0.04	1.26	0.14	11.2	0.2	3.12	0.07	7.66	0.11	8.36	0.08	0.061	0.006	1.28	0.025
CRM 15	6.05	0.08	84.2	1.1	35.3	0.2	0.47	0.03	28.4	0.3	0.30	0.02	1.98	0.08	12.8	0.1	3.19	0.07	8.01	0.11	9.06	0.09	0.065	0.007	1.44	0.032
CRM 16	6.17	0.11	91.1	1.0	36.9	0.3	0.42	0.04	29.9	0.2	0.25	0.02	1.35	0.07	13.3	0.2	3.11	0.09	8.37	0.12	9.31	0.06	0.066	0.012	1.37	0.023

\* Cu, Zn, Pb et Cd : valeurs certifiées par le BCR (Community bureau of Reference)

\*\* Mn, Sb, Sn, Ba et V : des valeurs indicatives données par le BCR

\*\*\* Rb, Sr et U : déterminées par un seul laboratoire. Il s'agit d'une simple information.

\*\*\*\*Ce : aucune valeur proposée par le BCR.

• *Justesse et précision de la méthode*

Le matériau de référence BRC CRM 482 *Pseudevarnia furfuracea* a été mesuré lors de chaque série d'analyse dans le but de valider notre protocole. Les concentrations moyennes des ETM mesurés dans le CRM482 sur l'étude sont présentées tableau 24 ainsi que la justesse (sd) et la précision (RSD en %) de la méthode, ces résultats sont comparés avec la bibliographie.

La reproductibilité de la méthode est inférieure à 10% pour Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba et Pb ; pour les éléments V, Cd, Sn, Sb, Ce et U, dont les concentrations sont inférieures à 4mg/Kg la reproductibilité est comprise entre 16 et 22%. La justesse des mesures dépend des éléments et des auteurs mais sur l'ensemble des analytes elle est équivalente à celle de Rizzio et al., 2001.

La plupart des éléments ne se trouvent pas dans le rang des valeurs certifiées et indicatives sauf pour V, Cd, Sb et Ba. Le recouvrement, pour les valeurs certifiées (Cu, Zn, Pb et Cd), est compris entre 83% pour le zinc à 97% pour le cadmium. Ces résultats mettent en évidence les erreurs analytiques ainsi que les erreurs du protocole de minéralisation. De tels résultats sur les éléments Mn, Zn, Pb et U caractérisent également une minéralisation qui n'est pas totale avec certainement des composés silicatés non solubilisés. Les résultats présentés dans la bibliographie (tableau 24) montrent également des recouvrements qui diffèrent suivant les auteurs et les éléments analysés, ainsi dans notre étude les concentrations de Cd et de Cu mesurés dans CRM482 sont respectivement plus précise et moins précise que celles de Doucet et Carignan, 2001, et Rizzio et al., 2001. Les valeurs mesurés de Ce dans CRM482 non certifié sont en accord avec celle de Rizzio et al., 2001.

**Tableau 24 : Concentrations (mg/Kg) du CRM482 mesuré, reproductibilité (R%) et précision (sd) de la méthode en ICP-MS**

Concentrations en mg/kg Eléments	CRM482 mesurés		RSD en %	CRM482	
	CRM482 certifié	(n=16)		Rizzio et al., 2001.	Doucet et Carignan, 2001
V <sup>**</sup>	3.74±0.61	3.92±0.73	19%	3.48±0.3	
Mn <sup>**</sup>	33.0±0.5	29.1±1.2	4%	34±2	
Cu <sup>*</sup>	7.03±0.19	6.37±0.23	4%	6.93±0.42	6.83±0.19
Zn <sup>*</sup>	100.6±2.2	83.5±7.8	9%	104.2±4.1	102.5±1.7
Rb <sup>***</sup>	7.12±0.19	8.13±0.35	4%	7.0±0.8	
Sr <sup>***</sup>	10.35±0.24	9.24±0.56	6%		
Cd <sup>*</sup>	0.56±0.02	0.54±0.12	21%	0.61±0.04	0.46±0.04
Sn <sup>**</sup>	1.31±0.10	1.83±0.38	21%		
Sb <sup>**</sup>	0.35±0.09	0.32±0.07	22%	0.33±0.04	
Ba <sup>**</sup>	14.9±2.4	12.9±1.21	9%	15.7±1.5	
Ce <sup>****</sup>		1.62±0.26	16%	1.50±0.12	
Pb <sup>*</sup>	40.9±1.49	35.1±1.52	4%	38.7±1.2	39.6±0.6
U <sup>***</sup>	0.137±0.007	0.072±0.013	18%	0.129±0.09	

\* Cu, Zn, Pb et Cd : valeurs certifiées par le BCR (Community bureau of Reference)

\*\* Mn, Sb, Sn, Ba et V : des valeurs indicatives données par le BCR

\*\*\* Rb, Sr et U : déterminées par un seul laboratoire. Il s'agit d'une simple information.

\*\*\*\*Ce : aucune valeur proposée par le BCR.

En conclusion, les concentrations des éléments mesurées dans CRM482 sont en accord avec les valeurs certifiées, indicatives, informatives et de la bibliographie excepté pour les éléments Mn, Zn, Pb et U qui montrent une limite du protocole de minéralisation. La précision de nos mesures équivalentes à celles de la bibliographie valide la méthode de quantification des ETM dans les lichens.

### II.3.2.4. Evaluation de l'erreur globale de la méthode

Les erreurs de la méthode, mises en évidence dans le chapitre précédent, sont comparées à l'erreur globale de manipulation pour l'analyse des lichens, qui exige une longue préparation avec de nombreuses manipulations : pesées, dilutions, analyse. La méthode pour quantifier l'erreur globale est celle des dérivées partielles. Le calcul a été effectué pour cinq échantillons dont un échantillon très concentré en métaux traces, un peu concentré, et trois autres répartis dans la gamme de concentration mesurée. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 25.

L'erreur total varie de 4% à 24% selon les échantillons. Les résultats montrent une erreur de l'ordre de 8% pour les échantillons les plus concentrés (1, 2 et 3) et de 10 - 15% pour les échantillons faiblement concentrés. On peut également remarquer que l'erreur la plus importante concerne le zinc et le cuivre. Ces résultats montrent que l'erreur globale de préparation des échantillons est équivalente au rang de reproductibilité de la méthode.

Pour simplifier et de manière approximative, on considéra une erreur moyenne de 10% pour l'ensemble des métaux et des échantillons analysés.

Tableau 25: Erreur globale (mg/Kg) sur la quantification des lichens.

éléments	échantillon n°1		échantillon n°2		échantillon n°3		échantillon n°4		échantillon n°5	
	mg/Kg	RSD	mg/Kg	RSD	mg/Kg	RSD	mg/Kg	RSD	mg/Kg	RSD
<b>Mn</b>	307.8	5%	33.1	6%	18.7	7%	28.4	6%	5.7	8%
<b>Cu</b>	7.02	8%	8.64	7%	7.14	7%	0.48	16%	0.57	24%
<b>Zn</b>	42.6	8%	157.5	6%	48.4	7%	3.7	13%	3.1	22%
<b>Rb</b>	13.87	6%	5.53	7%	5.26	7%	0.77	9%	0.23	17%
<b>Sr</b>	24.5	5%	46.3	6%	10.1	6%	1.1	10%	1.3	11%
<b>Pb</b>	12.56	7%	18.65	7%	6.11	6%	0.19	4%	0.79	9%
<b>Ba</b>	60.8	5%	41.5	6%	8.1	7%	1.3	9%	0.7	15%

## **II.4. Analyses des rapports isotopiques du plomb 206, 207 et 208 dans les particules atmosphériques et les lichens**

### **II.4.1. Paramètres analytiques**

La mesure des rapports isotopiques du plomb dans les minéralisats des particules atmosphériques et des lichens a été effectuée sur l'ICP-MS Thermo Elemental X7. Le protocole analytique établi au chapitre 2.1 pour la détermination des rapports isotopiques dans les neiges et les pluies a été repris avec des conditions instrumentales identiques au tableau 8.

### **II.4.2. Performance de la méthode analytique**

Les concentrations mesurées dans les échantillons analysés varient de 1000 à 8000 ng/L. Les standards sont corrigés du blanc acidifié HNO<sub>3</sub> 2% (INSTRA Baker), les échantillons des blancs de minéralisation pour les lichens et des blancs de filtres minéralisés pour les particules atmosphériques.

#### **II.4.2.1. Justesse et précision de la méthode analytique**

La validation analytique a été réalisée avec le matériau certifié en rapport isotopique du plomb NIST SRM 981. Les valeurs moyennes du SRM 981 mesurés, les écarts types et la déviation à la valeur certifiée (‰) sont présentés dans le tableau 26 pour chaque standard utilisé pour le bracketing de chaque série d'analyse.

Dans le tableau 26, on voit que les valeurs mesurées fluctuent au cours du temps et que la justesse dépend des conditions instrumentales journalières : la déviation en (‰) varie de 3 à 17 ‰ pour le 208/206, de 2 à 9 ‰ pour le 206/207 et de 2 à 10 ‰ pour le 208/207.

La reproductibilité sur les rapports du plomb 208/206, 206/207 et 208/207 est de 0.035-0.16 %, 0.035-0.16% et 0.039-0.22% respectivement. La précision est satisfaisante pour un système quadripolaire (Quétel et al., 1997, Monna et al., 1998). Comme au chapitre 2.2 la précision est fonction des conditions journalières, les valeurs mesurées sont également différentes suivant les périodes d'analyses car le détecteur de l'ICP-MS a été changé deux fois.

Bien que la détermination des rapports isotopiques du plomb soit dix fois moins précise dans ce travail que les mesures réalisées sur des systèmes tels que des multi-collecteur (Cloquet et al., 2006) la justesse et la précision sont suffisantes pour la détermination des rapports isotopiques du plomb dans les échantillons de lichens et de particules atmosphériques.

Tableau 26 : Justesse et précision analytiques journalières des rapports isotopiques du plomb dans le matériau SRM981.

	208/206	sd	206/207	sd	208/207	sd
<b>NBIST SRM 981 certifié</b>	<b>2.1681</b>	<b>0.0009</b>	<b>1.0933</b>	<b>0.0004</b>	<b>2.3659</b>	<b>0.0007</b>
<b>SRM 981 2 µg/L 04/08/2004</b>						
<i>moyenne n=6</i>	2.1554	0.0032	1.1003	0.0017	2.3727	0.0053
<b>déviatiion ‰</b>	<b>-6</b>		<b>6</b>		<b>3</b>	
<b>SRM 981 3 µg/L 10/02/2005</b>						
<i>moyenne n=4</i>	2.1979	0.0008	1.0873	0.0006	2.3898	0.0016
<b>déviatiion ‰</b>	<b>-14</b>		<b>6</b>		<b>-10</b>	
<b>SRM 981 5 µg/L 10/02/2005</b>						
<i>moyenne n=10</i>	2.2048	0.0009	1.0836	0.0004	2.3998	0.0009
<b>déviatiion ‰</b>	<b>-17</b>		<b>9</b>		<b>-14</b>	
<b>SRM 981 6 µg/L 10/02/2005</b>						
<i>moyenne n=4</i>	2.1836	0.0008	1.0958	0.0009	2.3928	0.0015
<b>déviatiion ‰</b>	<b>-7</b>		<b>-2</b>		<b>-11</b>	
<b>SRM 981 2mg/L 14/01/2005</b>						
<i>moyenne n=7</i>	2.1624	0.0033	1.0917	0.0009	2.3607	0.0044
<b>déviatiion ‰</b>	<b>-3</b>		<b>-2</b>		<b>-2</b>	
<b>SRM 981 5 µg/L 14/01/2005</b>						
<i>moyenne n=7</i>	2.1737	0.0035	1.0904	0.0013	2.3697	0.0021
<b>déviatiion ‰</b>	<b>3</b>		<b>-3</b>		<b>2</b>	
<b>SRM 981 8 µg/L 16/01/2005</b>						
<i>Moyenne n=4</i>	2.1757	0.0023	1.0901	0.0008	2.3716	0.0026
<b>déviatiion ‰</b>	<b>3</b>		<b>-3</b>		<b>2</b>	
<b>SRM 981 1 µg/L 06/05/2005</b>						
<i>moyenne n=9</i>	2.1783	0.0024	1.1006	0.0081	2.3942	0.0028
<b>déviatiion ‰</b>	<b>5</b>		<b>7</b>		<b>12</b>	

#### II.4.2.2. Reproductibilité de la méthode

La reproductibilité de la méthode a été déterminée sur les matériaux certifiés en plomb SRM1648 de concentration 6550 mg/Kg pour les particules atmosphériques et sur le CRM482 de concentration 40,9 mg/Kg pour les lichens. La justesse de la méthode n'a pu être évaluée car ces matériaux de référence ne sont pas certifiés en rapport isotopique du plomb, néanmoins Cloquet et al., 2006, ont mesuré les rapports isotopiques du plomb dans CRM482 (tableau 27).

La reproductibilité de la méthode sur le SRM1648 est respectivement pour les rapports 208/206, 206/207 et 208/207 du plomb de 0.051%, 0.0015% et 0.12%, et pour le CRM482 de 0.03%, 0,04% et 0,03%. La précision sur le système quadripolaire utilisé est moins bonne que sur le multi-collecteur (Cloquet et al., 2006) mais est suffisante et satisfaisante dans notre étude. La déviation des mesures dans CRM482 par rapport aux valeurs de Cloquet et al., 2006, est de 0.022‰ pour les rapports du plomb 206/207 et 208/206.

Ces résultats sont tout à fait acceptables et valident la mesure des rapports isotopiques du plomb de cette étude. Compte tenu de la précision sur les rapports isotopiques ils seront présentés avec trois chiffres après la virgule dans la suite de ce travail.

**Tableau 27: Reproductibilité de la méthode pour l'analyse des rapports isotopiques du plomb.**

	208/206	sd	RSD en %	206/207	sd	RSD en %	208/207	sd	RSD en %
<b>SRM1648 mesurés</b> <i>n=9</i>	1.9965	0.0011	0.05	1.2393	0.0015	0.12	2.4691	0.0032	0.13
<b>CRM482 mesurés</b> <i>n=6</i>	2.1297	0.0006	0.03	1.1308	0.0005	0.04	2.4038	0.0007	0.03
<b>CRM482</b> Cloquet. 2005 <i>n=4</i>	2.1288	0.0003 (2s)		1.1311	0.0001 (2s)				

## **Apports des ETM lors d'évènements neigeux.**





## Résumé

Les travaux qui utilisent les neiges, comme indicateurs de la qualité de l'air, ont pour but principal de caractériser la pollution de fond et son transfert aux interfaces des domaines continentaux (chapitre A). La situation géographique de la vallée d'Aspe et le prélèvement des neiges fraîches permettent de définir plus précisément la pollution de fond de l'Europe occidentale et méridionale. En prélevant des échantillons de neiges ou des carottes de neiges plus près des sources d'émissions (Reimann et al., 1996, Simonetti et al., 2000a) il devient alors possible de caractériser l'origine anthropique. Dans ce chapitre, l'origine de la pollution des éléments métalliques traces et ultra traces (ETM) est déterminée dans les sources du transport à grande échelle et dans les sources locales qui caractérisent ce milieu montagnard.

Pour évaluer l'impact de la pollution locale et de la pollution de fond dans la vallée d'Aspe, les gammes de concentrations des ETM (partie II), les éléments caractéristiques des émissions anthropiques (facteur d'enrichissement et rapport élémentaire, partie II) et les traceurs des sources du plomb (rapports isotopiques du plomb, partie III) dans les neiges sont caractérisés en fonction de leur répartition spatiale dans la vallée. L'évolution temporelle des dépôts neigeux de 2003 et de 2004 est évaluée et est également comparée aux résultats de la bibliographie.

Cette étude, sur les neiges dans la vallée d'Aspe, a été réalisée en fonction d'un gradient altitudinal par rapport à l'axe routier et par rapport à l'axe altitudinal nord-sud de la vallée (figure 1). Cette stratégie de prélèvement (chapitre B) a nécessité la collecte d'échantillons de neiges fraîches sur des points sommitaux de la vallée et des points éloignés de toute contamination locale.

Les résultats obtenus montrent que les dépôts neigeux caractérisent les sources de pollution du transport à grande échelle dans la partie haute vallée d'Aspe. Les flux synoptiques conditionnent la dispersion des ETM et entraînent des situations de confinement des masses dans la vallée. Les dépôts atmosphériques dans la partie basse de la vallée sont représentatifs de l'émission locale du chauffage domestique. L'érosion et le transport éolien caractérisent les sources anthropiques et naturelles de la vallée. Les échantillons de neiges caractéristiques des apports de la pollution de fond et ceux de la pollution locale sont confrontés pour les situations d'écoulement atmosphérique de la vallée.

Les paramètres hydrologiques, les données du trafic routier et le flux des masses d'air, sont présentés dans une première partie pour définir le « cadre » de l'étude.

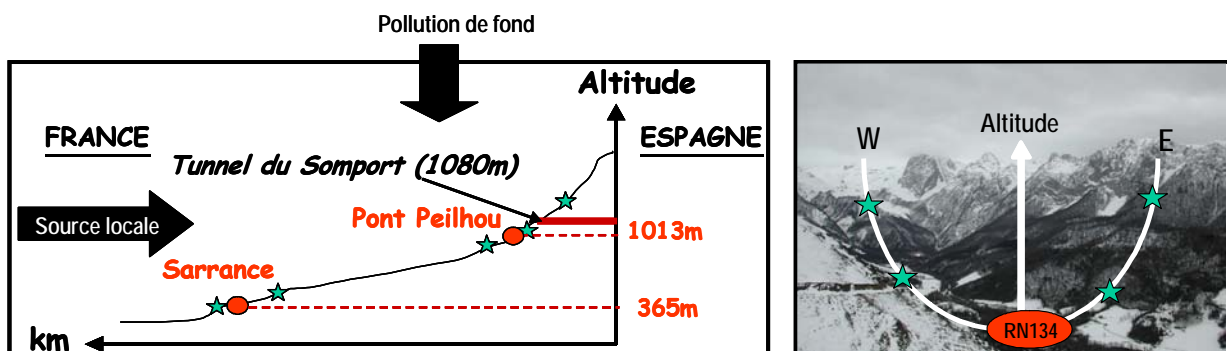


Figure 1: Variations spatiales du prélèvement des neiges fraîches dans la vallée d'Aspe.

## Table des matières Chapitre D

<b>PARTIE I : CARACTERISTIQUES HYDROLOGIQUES DES DEPOTS ET DE LA PERIODE D'ECHANTILLONNAGE.....</b>	<b>136</b>
I.1. PARAMETRES HYDROLOGIQUES.....	136
I.1.1. <i>Equivalence en eau</i> .....	136
I.1.2. <i>pH et conductivité</i> .....	136
I.2. DONNEES TRAFIC.....	138
I.3. DONNEES METEOROLOGIQUES- SITUATIONS SYNOPTIQUES.....	139
<b>PARTIE II : ELEMENTS TRACES ET ULTRA TRACES AL, V, CR, MN, CU, ZN, RB, CD, SN, SB, BA, CE, PB ET U DANS LES DEPOTS NEIGEUX DE LA VALLEE D'ASPE.....</b>	<b>141</b>
II.1. EVALUATION ET REPRESENTATIVITE DES CONCENTRATIONS EN ELEMENTS TRACES ET ULTRA TRACES (ETM).....	141
II.1.1. <i>Variabilité des concentrations en ETM sur les sites d'échantillonnage</i> .....	141
II.1.2. <i>Evaluation des concentrations en éléments terrigènes</i> .....	143
II.1.3. <i>Evaluation des concentrations en zinc</i> .....	147
II.2. CONTRIBUTION DE LA POLLUTION DE FOND.....	149
II.2.1. <i>Concentrations des ETM</i> .....	149
II.2.2. <i>Recherche des sources : facteurs d'enrichissement et rapports élémentaires</i> .....	157
II.3. CONTRIBUTION DE LA POLLUTION LOCALE EN ETM PAR RAPPORT A LA POLLUTION DE FOND.....	165
II.3.1. <i>Caractéristique de l'apport local par rapport à l'apport de fond</i> .....	165
II.3.2. <i>Sources des ETM dans les dépôts neigeux de 2003</i> .....	167
II.3.3. <i>Sources des ETM dans les dépôts neigeux de 2004</i> .....	170
<b>PARTIE III : SOURCES DU PLOMB DANS LES DEPOTS NEIGEUX DE LA VALLEE D'ASPE.....</b>	<b>175</b>
III.1. LES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU PLOMB.....	175
III.1.1. <i>Hiver 2003</i> .....	175
III.1.2. <i>Hiver 2004</i> .....	176
III.2. LES RAPPORTS ISOTOPIQUES EN FONCTION DES CONCENTRATIONS DU PLOMB.....	177
III.2.1. <i>Concentrations et signatures isotopiques du plomb en 2003</i> .....	177
III.2.2. <i>Concentrations et signatures isotopiques du plomb en 2004</i> .....	179
III.3. REPARTITION SPATIALE DES SIGNATURES ISOTOPIQUES DU PLOMB.....	181
III.3.1. <i>Les signatures du plomb en fonction du type de site</i> .....	181
III.3.2. <i>Caractéristiques du plomb en bord de route</i> .....	183
III.4. ORIGINE DU PLOMB DANS LES NEIGES DE LA VALLEE D'ASPE.....	185
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>188</b>

## Liste des figures Chapitre D

Figure 1 : Variations spatiales du prélèvement des neiges fraîches dans la vallée d'Aspe.....	133
Figure 2 : Sectorisation schématique des sources des masses d'air à partir des données VHF de Lannemezan.....	140
Figure 3 : Valeurs médianes, minimales et maximales des écarts de concentrations des ETM à la moyenne (en %) sur les duplicats de prélèvement.....	142
Figure 4 : Concentrations des éléments Rb et Ba en fonction de Al (pg/g) pour 2003 (A et B). Rapport Zn/Rb en fonction de Al/Rb pour 2003 (C).....	145
Figure 5 : Concentrations des éléments Rb et Ba en fonction de Al (pg/g) pour 2004 (A). Rapport Zn/Rb et Ba/Rb en fonction de Al/Rb pour 2004 (B).....	146
Figure 6 : Représentation de l'ACP de la concentration des ETM et du dénivelé par rapport au fond de la vallée sur les versants est et ouest de la haute vallée d'Aspe en 2003 et en 2004.....	151
Figure 7 : Facteur d'enrichissement des ETM en fonction de Rb et de Al dans les échantillons de neige des sites éloignés de la Vallée d'Aspe 2003/2004.....	158
Figure 8 : $FE_{Al}(ETM)$ corrigés de la « solubilité » des ETM dans les neiges selon Reimann et al., 1996.....	159
Figure 9 : Rapport Zn/Cu de différentes sources démissions et compartiments dans l'environnement.....	161
Figure 10 : Rapport Sb/Cd de différentes sources d'émissions et dans divers compartiments de l'environnement.....	162
Figure 11 : Ordre des facteurs d'enrichissements sur les sites de la vallée en 2003 et 2004.....	167
Figure 12 : Médiane (pg/g) des concentrations en ETM en 2003 sur les sites de la haute et basse vallée.....	168
Figure 13 : $FE_{Rb}$ des ETM pour 2003 sur les sites de la vallée d'Aspe.....	169
Figure 14 : Médiane (pg/g) des concentrations en ETM en 2004 sur les sites de la haute et basse vallée.....	171
Figure 15 : $FE_{Rb}$ ETM pour 2004 sur les sites de la vallée d'Aspe.....	173
Figure 16 : Concentration du plomb en (pg/g) en 2003 en fonction des rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/206 et 208/207.....	178
Figure 17 : Concentration du plomb en (pg/g) en 2004 en fonction des rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/206 et 208/207.....	180
Figure 18 : Signatures isotopiques du plomb, 206/207 en fonction du 208/206, dans les neiges en 2003 et 2004 en fonction du type de site (voir texte, chapitre III.3.1).....	183
Figure 19 : Rapports isotopiques 206/207 en fonction des facteurs d'enrichissement du plomb des sites en bord de route. .....	184
Figure 20 : Rapports isotopiques du plomb 208/206 en fonction du 206/207 des neiges de la vallée d'Aspe, des Alpes et du Canada, des sources industrielles, naturelles, des essences, et des poussières de route (chapitres A et F). .....	186
Figure 21 : Représentation schématique des apports anthropiques des ETM dans les neiges de la vallée d'Aspe en 2003 et 2004.....	189

## Liste des tableaux Chapitre D

Tableau 1 : pH, conductivité et équivalence en eau des échantillons de neige 2003 et 2004.....	137
Tableau 2 : pH et conductivité des différents types de dépôts humides dans le monde.....	138
Tableau 3 : Trafic routier enregistré par la DDE dans la vallée d'Aspe durant les campagnes d'échantillonnage des neiges.....	139
Tableau 4 : Répartition des sources des masses d'air par secteur à partir des données VHF(6000m) de Lannemezan (référence figure 1).....	139
Tableau 5 : Concentrations des ETM (pg/g) sur les sites vierges de la Vallée Aspe 2003/2004.....	149
Tableau 6 : Concentrations des ETM (pg/g) sur les sites vierges de la Vallée Aspe 2003/2004.....	150
Tableau 7 : Rang de valeurs des concentrations en pg/g dans les neiges et les glaces de la bibliographie.....	153
Tableau 8 : Concentrations moyennes (pg/g) des ETM dans les neiges des sites intermédiaires et en bord de route en 2003 et 2004.....	164
Tableau 9 : Comparaison des concentrations (pg/g) des ETM dans les neiges des sites éloignés et des autres sites de la vallée d'Aspe 2003/2004. (Excepté Borce route 2003).....	165
Tableau 10 : Facteurs d'enrichissement moyens des ETM sur les sites de la vallée d'Aspe en 2003 et 2004.....	166
Tableau 11 : Rapports isotopiques du plomb dans les neiges prélevées durant l'hiver 2003.....	175
Tableau 12 : Rapports isotopiques du plomb dans les neiges prélevées durant l'hiver 2004.....	176
Tableau 13 : Rapports isotopiques du plomb selon le type de site durant les hivers 2003 et 2004.....	181
Tableau 14 : Rapports isotopiques et concentrations du plomb des sites en bord de route durant les hivers 2003 et 2004. .....	182

## **Partie I : Caractéristiques hydrologiques des dépôts et de la période d'échantillonnage**

Dans cette partie les paramètres hydrologiques (équivalence en eau, pH et conductivité) pour chaque échantillon sont présentés ainsi que les caractéristiques de la zone d'étude (trafic routier et conditions synoptiques) pour les prélèvements de 2003 et de 2004 (chapitre B).

### **I.1. Paramètres hydrologiques**

#### **I.1.1. Equivalence en eau**

L'équivalence moyenne en eau (tableau 1) des neiges prélevées est de  $295 \pm 52$  mL en 2003 et de  $191 \pm 45$  mL pour 2004 (moyenne sur les mêmes sites). La masse des neiges en 2003 est supérieure à celle de 2004. Cette différence s'explique par les sites de basse altitude en 2003 qui ont été confrontés à des températures plus élevées qu'aux sites d'altitudes, et donc à un tassement du manteau neigeux.

#### **I.1.2. pH et conductivité**

Les valeurs de pH et de la conductivité des échantillons de neiges sont comparées avec la bibliographie et les dépôts humides et secs (chapitre E) de cette étude, ils sont présentés dans le tableau 2.

Les pH mesurés dans les neiges fraîches sont acides avec des moyennes pour 2003 et pour 2004 respectivement de  $4.1 \pm 0.2$  et  $4.6 \pm 0.4$ . Ces pH correspondent aux gammes de valeurs mesurées dans les dépôts humides de cette étude en 2003/2004 (tableau 2).

Le pH dans les échantillons de neige de la vallée est plus faible que dans les neiges de l'Arctique (pH=5.4), que dans les pluies non polluées du Massif Central (pH=5.2), que dans les neiges du Mercantour (pH=6.7) et que dans les pluies du nord-ouest de l'Espagne sous influence marine (pH=6.6).

Au contraire, les pH des neiges de la vallée correspondent aux précipitations du Japon (Takeda et al., 2000) et aux neiges filtrées du Canada (Simonetti et al., 2000a).

Reimann et al., 1996, mesurent également des pH plus faibles (4.6) sur des sites non contaminés de Norvège alors que sur les sites contaminées de Russie le pH est de 7.2.

La conductivité dans les neiges fraîches est inférieure à  $33.3 \mu\text{S/cm}$ , ce qui dénote des échantillons peu chargés en ions. De plus, ces valeurs sont les plus faibles rencontrées dans la bibliographie (tableau 2).

Tableau 1: pH, conductivité et équivalence en eau des échantillons de neige 2003 et 2004.

échantillons	Masse en g (± 2 g)	pH (± 0.1)	(écartype duplicats (pH))	Masse en g (± 2)	pH (± 0.1)	(écartype duplicats (pH))	X (µs/cm) ± 0,1 (25°C)	écartype duplicats X (µs/cm)
<i>Haute Vallée</i>			Année 2003			Année 2004		
Col mayou 2	236	4,7						
Col mayou 2 bis	230	4,7						
<b>Col mayou 2</b>	<b>233</b>	<b>4,7</b>	<b>0,0</b>					
Col mayou 1	234	4,5		188	4,3		11	
Col mayou 1 bis	232	4,8		158	4,4		13	
<b>Col mayou 1</b>	<b>233</b>	<b>4,7</b>	<b>0,2</b>	<b>173</b>	<b>4,4</b>	<b>0,1</b>	<b>12,1</b>	<b>1,2</b>
Peyrenère	262	4,5		224	4,0		7	
Peyrenère bis	248	4,8		214	4,1		8	
<b>Peyrenère</b>	<b>255</b>	<b>4,6</b>	<b>0,2</b>	<b>219</b>	<b>4,1</b>	<b>0,1</b>	<b>7,3</b>	<b>0,8</b>
montengou	370	5,1		258	4,0		11	
montengou bis	302	4,5		228	4,0		12	
<b>montengou</b>	<b>336</b>	<b>4,8</b>	<b>0,4</b>	<b>243</b>	<b>4,0</b>	<b>0,1</b>	<b>11,2</b>	<b>1,0</b>
Peilhou	396	4,3		182	4,0		12	
Peilhou bis	334	4,7		192	4,0		10	
<b>Peilhou</b>	<b>365</b>	<b>4,5</b>	<b>0,3</b>	<b>187</b>	<b>4,0</b>	<b>0,1</b>	<b>11,4</b>	<b>1,2</b>
entrée tunnel	246	4,6		190	4,1		12	
entrée tunnel bis	220	5		202	4,1		12	
<b>entrée tunnel</b>	<b>233</b>	<b>4,8</b>	<b>0,3</b>	<b>196</b>	<b>4,1</b>	<b>0,0</b>	<b>11,9</b>	<b>0,3</b>
Forges d'Abel	434	3,8		252	4,1		8	
Forges d'Abel bis	256	3,8		216	4,2		7	
<b>Forges d'Abel</b>	<b>345</b>	<b>3,8</b>	<b>0,0</b>	<b>234</b>	<b>4,1</b>	<b>0,1</b>	<b>7,4</b>	<b>0,5</b>
Espélunguère	364	4,4		248	4		6	
Espélunguère bis	282	4,1		298	4,1		6	
<b>Espélunguère</b>	<b>323</b>	<b>4,3</b>	<b>0,2</b>	<b>273</b>	<b>4,0</b>	<b>0,0</b>	<b>6,2</b>	<b>0,1</b>
Cabane grosse	272	4,8		118	4,1		8	
Cabane grosse bis	260	4,7		110	4,2		7	
<b>Cabane grosse</b>	<b>266</b>	<b>4,8</b>	<b>0,1</b>	<b>114</b>	<b>4,2</b>	<b>0,0</b>	<b>7,7</b>	<b>0,8</b>
Col de Couecq	296	5		218	4,0		8	
Col de Couecq bis	232	4,7		182	4,1		6	
<b>Col de Couecq</b>	<b>264</b>	<b>4,8</b>	<b>0,2</b>	<b>200</b>	<b>4,1</b>	<b>0,0</b>	<b>7,1</b>	<b>1,4</b>
Borce route bis	346	5,5		137	4		13	
<b>Borce route</b>	<b>339</b>	<b>5,7</b>	<b>0,3</b>	<b>138</b>	<b>3,9</b>	<b>0,1</b>	<b>22,7</b>	<b>13,9</b>
<i>Basse Vallée</i>			Année 2003			Année 2004		
Bergout	182	4,4		116	4,3		7	
Bergout bis	262	4,5		160	4,3		9	
<b>Bergout</b>	<b>222</b>	<b>4,5</b>	<b>0,1</b>	<b>138</b>	<b>4,3</b>	<b>0,0</b>	<b>8</b>	<b>1,6</b>
Casteret	354	4,9		162	4,6		7	
casteret Bis	280	3,3		200	4,5		10	
<b>Casteret</b>	<b>317</b>	<b>4,1</b>	<b>1,1</b>	<b>181</b>	<b>4,6</b>	<b>0,1</b>	<b>8,7</b>	<b>2,5</b>
Soulé	332	4,7		200	4,0		9	
Soulé bis	352	4,2		172	3,9		58	
<b>Soulé</b>	<b>342</b>	<b>4,4</b>	<b>0,4</b>	<b>186</b>	<b>3,9</b>	<b>0,1</b>	<b>33,3</b>	<b>35</b>
Borce route	332	6		138	3,9		33	
<i>Espagne</i>			Année 2003			Année 2004		
Villanua				300	3,9		13	
Villanua Bis				310	4,31		10	
<b>Villanua</b>				<b>305</b>	<b>4,1</b>	<b>0,3</b>	<b>11,8</b>	<b>1,9</b>
Canfran estacion				266	4,2		10	
Canfran estacion Bis				268	4,18		12	
<b>Canfran estacion</b>				<b>267</b>	<b>4,2</b>	<b>0,0</b>	<b>11,0</b>	<b>1,4</b>

Tableau 2 : pH et conductivité des différents types de dépôts humides dans le monde

Matrice	Localisation	pH	gamme de valeurs	X en $\mu\text{s/cm}$	gamme de valeurs	Références
Neige fraîche	Vallée Aspe	4.6 $\pm$ 0.4	3.8 - 5.7			Cette étude, 2003
Neige fraîche	Vallée Aspe	4.1 $\pm$ 0.2	3.9 - 4.6	11.9 $\pm$ 7	6.2 - 33.3	Cette étude, 2004
Dépôts acido-solubles	Basse Vallée Aspe	4.7 $\pm$ 1.2	2.8 - 7.3	127 $\pm$ 203	13 - 984	Cette étude, 2003 - 2004
Dépôts acido-solubles	Haute Vallée Aspe	4.5 $\pm$ 1,0	2.8 - 6.6	93 $\pm$ 140	16 - 578	Cette étude, 2003 - 2004
Neige filtrée	Arctique	5.4	4.6 - 6.1	17.9	<5 - 1317	Caritat et al., 2005
Neige filtrée	Mercantour France	6.7				Aubert et al., 2002
Dépôts acido-solubles	NW Espagne	6.6	6.0 - 7.1	68 $\pm$	26 - 164	Vasquez et al., 2003
Dépôts humides	Massif central France	5.2 $\pm$ 0.7	4.3 - 6.1	18.5 $\pm$ 14	5 - 52	Roy et Négrel, 2001
Dépôts humides	Japon	4.6	3.6 - 5.9			Takeda et al., 2000
Pack neigeux	Norvège, Russie		4.6 - 7.2			Reimann et al., 1996
Pack neigeux (filtré)	Canada	4.6 $\pm$ 0.2	4.2 - 5.1			Simonetti et al., 2000

Les pH mesurés révèlent des retombées neigeuses acides avec des moyennes en 2003 et 2004 de 4.1 et 4.6 respectivement. La conductivité faible dans les neiges fraîches montre des échantillons peu chargés en ions et donc très faiblement chargés en particules. Les échantillons avec les valeurs de pH les plus faibles et les plus importantes sont situés dans la basse vallée avec une conductivité également plus élevée.

## I.2. Données trafic

Le comptage des véhicules est présenté du jour des précipitations neigeuses au jour de la campagne de prélèvement.

Il y a environ deux fois plus de véhicules légers et de camions en basse vallée qu'en haute vallée (tableau 3). En 2003 comme en 2004, les véhicules qui circulent dans la haute vallée ne représentent que 30% du trafic total dont 11% de poids lourds. Dans la haute vallée le comptage des véhicules s'effectue à Urdos, il n'est donc pas représentatif du trafic dans le tunnel du Somport. **En 2003, de Urdos au tunnel la circulation était interdite jusqu'au 12/02/2003 inclus.**

Tableau 3 : Trafic routier enregistré par la DDE dans la vallée d'Aspe durant les campagnes d'échantillonnage des neiges.

Nombre de véhicules	direction Espagne		direction Pau	
	Véhicules légers	Poids lourds	Véhicules légers	Poids lourds
<b>2003</b>				
<i>Basse vallée</i>				
10/02/2003	1017	120	1059	91
11/02/2003	1138	120	1134	153
12/02/2003	1184	144	1201	146
13/02/2003	1283	151	1291	169
<i>Haute vallée</i>				
10/02/2003	352	53	365	75
11/02/2003	487	91	429	135
12/02/2003	554	88	444	153
13/02/2003	610	104	560	155
<b>2004</b>				
<i>Basse vallée</i>				
01/03/2004	889	135	953	107
02/03/2004	1074	134	1120	135
03/03/2004	1213	104	1203	133
<i>Haute vallée</i>				
01/03/2004	352	35	395	122
02/03/2004	471	42	476	102
03/03/2004	560	83	538	110

### I.3. Données météorologiques- situations synoptiques

Le flux synoptique moyen journalier (chapitre B) est présenté dans le tableau 4, du jour des précipitations neigeuses au jour de la campagne de prélèvement. Le résultat de la sectorisation des masses d'air est issu des données fournies par le radar VHF (6000m) sur le site de Lannemezan (chapitre B) (figure 2).

Tableau 4: Répartition des source des masses d'air par secteur à partir des données VHF(6000m) de Lannemezan (référence figure 1).

date	1. Océanique en %	2. Continental en %	3. Sud/méditerranée en %	4. Espagne/Afrique en %
10/2/03	65	35	0	0
11/2/03	100	0	0	0
12/2/03	100	0	0	0
13/2/03	99	1	0	0
01/03/04	17	83	0	0
02/03/04	0	100	0	0
03/03/04	61	39	0	0

Les précipitations neigeuses de 2003 et de 2004 venaient du secteur 1 et 2 (tableau 4, référence figure 2), le flux synoptique est donc de secteur nord. Le jour des retombées neigeuses et les jours précédents, les masses d'air sont du secteur 1 océanique en 2003 et majoritairement du secteur 2 continental en 2004 (tableau 4).

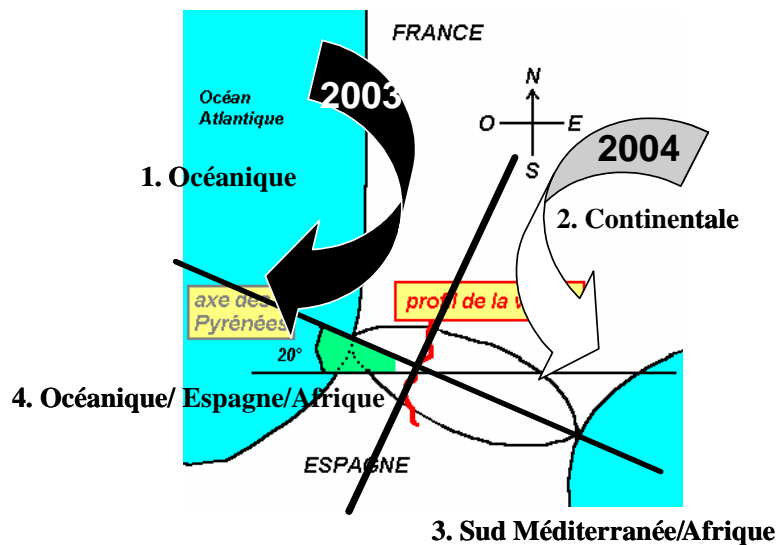


Figure 2 : Sectorisation schématique des sources des masses d'air à partir des données VHF de Lannemezan.

**Conditions météorologiques des retombées neigeuses le 10 février 2003 :**

Les précipitations neigeuses sont issues de la rencontre d'une masse d'air froide provenant du secteur atlantique nord (65%) et d'une masse d'air plus chaude provenant du secteur continental européen (35%) (tableau 4).

**Conditions météorologiques des retombées neigeuses le 01 mars 2004 :**

Les précipitations neigeuses sont issues de la rencontre d'une masse d'air froide provenant du secteur atlantique nord (17%) et d'une masse d'air plus chaude provenant du secteur continental européen (83%) (tableau 4). Les jours suivant la vallée est soumise à des masses d'air ayant traversées le continent européen (secteur 2). Tandis qu'en 2003 les masses d'air après le dépôt neigeux ont une origine océanique (secteur 1).

Les situations de flux synoptiques de nord sont caractérisées par des vents forts de 10.2 à 33 m/s et de 17.6 à 29.6 m/s respectivement du 10 au 13/02/2003 et du 01 au 03/03/2004.

D'après l'étude de Ramis et Benech, 2005, sur les écoulements de la vallée d'Aspe en fonction des conditions synoptiques deux situations types d'écoulements ont été retenues (cas 2n et cas 3n, chapitre B.I). Dans ces deux cas, les écoulements sont bloqués dans la basse vallée où il est possible de développer des écoulements locaux et donc des brises.



---

## **Partie II : Éléments traces et ultra traces Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U dans les dépôts neigeux de la Vallée d'Aspe.**

### **II.1. Evaluation et représentativité des concentrations en éléments traces et ultra traces (ETM)**

Les résultats des concentrations des ETM (Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U) sont présentés en annexe 1 pour chaque échantillon.

Les résultats des concentrations et les écarts types des duplicats de prélèvements par site des éléments étudiés sont également présentés dans le tableau 8 et dans l'annexe 1 pour les années 2003 et 2004. Lorsqu'une valeur des duplicats est inférieure à la limite de détection de la méthode, l'écart à la moyenne n'apparaît pas dans ces tableaux.

Pour évaluer la représentativité de l'échantillonnage, la variabilité des concentrations des ETM des duplicats et des éléments terrigènes, traceurs des apports de particules minérales, est discutée.

#### **II.1.1. Variabilité des concentrations en ETM sur les sites d'échantillonnage**

Les variations en concentrations, exprimées par l'écart à la moyenne en %, des éléments (ETM) sur les duplicats sont présentées dans la figure 1 afin d'apprécier l'homogénéité des échantillons sur les sites de prélèvement.

Excepté pour le zinc, la médiane des écarts à la moyenne des ETM sur les duplicats de prélèvement est inférieure à 50%. **La plupart des éléments montrent un écart à la moyenne des concentrations sur les duplicats inférieures à 30%.** Ces écarts de prélèvement comprennent également la précision de la méthode située entre 3% et 16% sur les éléments certifiés qui ont été utilisés pour valider notre protocole (chapitre C). Vu les concentrations mesurées pour les éléments U, Rb, Ce, Cr, Cd, V, Sn, Sb, le plus souvent inférieures à 100 pg/g, il est alors correct d'observer de telles valeurs sur les écarts à la moyenne (figure 3).

Les écarts les plus importants, supérieurs à 30%, sont pour Zn et Cu et les éléments terrigènes Al, Mn et U (figure 3). Les écarts médians élevés des éléments Al, Mn et U montrent un prélèvement de particules supplémentaires. Le but de cette étude est de caractériser l'apport d'un événement neigeux et non les retombées sèches après le dépôt. Sur certains sites la différence des concentrations montre que le prélèvement n'est pas homogène (annexe1) et donc que des dépôts supplémentaires ont eu lieu.

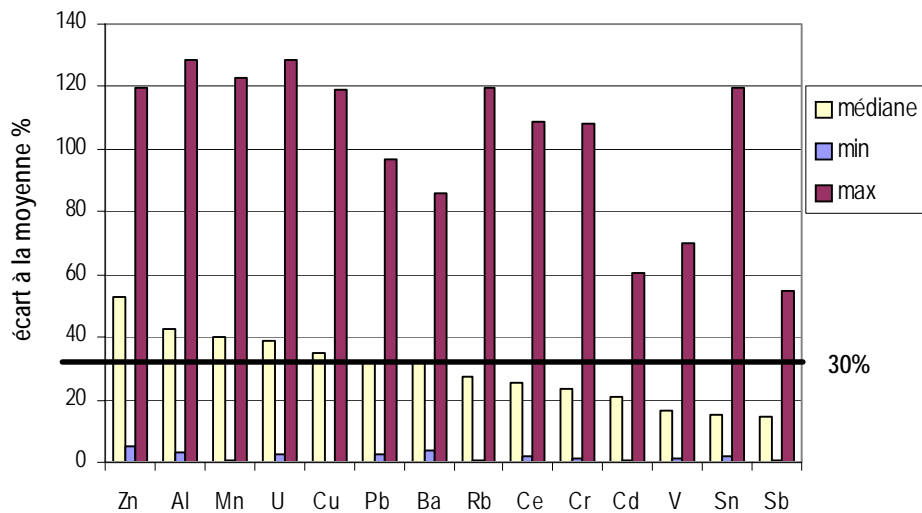


Figure 3 : Valeurs médianes, minimales et maximales des écarts de concentrations des ETM à la moyenne (en %) sur les duplicats de prélèvement.

Au regard de la médiane des écarts à la moyenne des concentrations des ETM (figure 3) mesurés dans les duplicats des échantillons de neiges, la représentativité du prélèvement de ces échantillons environnementaux est satisfaisante.

Néanmoins, des mesures sur des duplicats présentent une différence de concentrations supérieure à 100% (figure 3). Cette différence peut paraître aberrante, mais, elle est tout à fait cohérente dans ce type d'étude environnementale et ce type de matrice, vu les concentrations mesurées et les limites de la méthode (chapitre B). Il suffit de quelques nanogrammes de particules atmosphériques pour faire évoluer significativement les concentrations dans un échantillon. Ainsi, Veysseyre et al., 2001b, trouvent un facteur cinq entre les duplicats de prélèvement pour Zn et pour Cd. Les valeurs moyennes des concentrations par site d'échantillonnage de cette étude (tableau 8, annexe 1) ont le même ordre de grandeur pour un élément considéré (excepté pour Al et Zn). Ceci valide le protocole de prélèvement et sa représentativité pour les éléments V, Cr, Mn, Cu, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U.

Pour les éléments Zn et Al des différences significatives apparaissent. Ainsi, en 2003, sur des points sommitaux de la vallée (Col Mayou 2 et 2bis) les concentrations de Al et de Zn varient respectivement de 1.5 ng/g à 4.6 ng/g et de 14.7 ng/g et 0.9 ng/g. Ou encore, sur un site intermédiaire (Montengou), les échantillons présentent des concentrations de Al de 8.0 ng/g à 3.9 ng/g et de Zn de 23.5 ng/g à 0.51 ng/g. Ceci traduit une contamination non contrôlée du zinc (déjà évoquée chapitre C) ou un apport supplémentaire de particules atmosphériques. En 2003 et en 2004 l'épaisseur du manteau neigeux était de 20 cm dans la basse vallée et en Espagne ce qui laisse envisager un prélèvement de particules du sol pour les sites de la basse altitude.

Dans les chapitres suivants, II.1.2 et II.1.3, les différences des concentrations en aluminium et en zinc observées dans les duplicats de prélèvement sont discutées.

## II.1.2. Evaluation des concentrations en éléments terrigènes

Afin d'estimer l'apport particulaire sur le dépôt neigeux les variations de concentrations des éléments terrigènes sont étudiées.

L'aluminium est communément employé comme traceur d'apport minéral mais il est également rejeté par de nombreuses industries (textile, production électricité,...) et dans les transports (Reimann et Caritat., 1998). Pour comprendre l'évolution de Al dans les échantillons, il est utile de regarder d'autres éléments minéraux comme : (i) le rubidium, utilisé comme traceur des processus naturels pour le suivi des particules issues de l'érosion naturelle des sols et des sédiments (Poissant et al., 1994, Grousset et al., 1995, Roy et Négrel, 2001), et (ii) le baryum (associé au rubidium) (Rosman et al., 2000, Veysseyre et al., 2001b) mais il est également rejeté par le trafic routier et l'industrie du cuivre (Reimann et Caritat., 1998).

► Ainsi, en représentant les concentrations de Rb et de Ba en fonction de celles de Al, l'utilisation des traceurs des processus d'émissions et de dépôts naturels pourra être validée.

Le coefficient de corrélation linéaire de Bravais Pearson (différent du coefficient de détermination  $R^2$ ) permet de mesurer le degré d'association entre deux variables quantitatives (Al, Ba et Rb). La probabilité ( $p < 0.01$ ) associée à cette corrélation signifie qu'il existe une corrélation significative entre les deux variables.

### II.1.2.1. Les éléments terrigènes en 2003

L'évolution des concentrations des éléments Rb et Ba en fonction de Al dans chaque échantillon est représentée dans les figures 4A et 4B. Les concentrations extrêmement plus élevées des sites de bord de routes ne sont pas représentées sur la figure.

Les valeurs de  $Rb_{2003}$  et  $Al_{2003}$  sont bien corrélées ( $R=0.79$  ;  $p < 10^{-3}$ ). Tandis que les valeurs de  $Ba_{2003}$  et  $Al_{2003}$  ne le sont pas, ce qui s'explique par quatorze échantillons dont des concentrations en baryum sont inférieures à LDm (chapitre B).

L'échantillon Montengou bis 2003 est en dehors de la droite de corrélation  $Y_{Ba}$  mais pas de la droite  $Y_{Rb}$  (figure 4). Les duplicats de prélèvements sur le site Montengou ne présentent donc pas les mêmes caractéristiques d'origine des particules : un échantillon est enrichi en baryum et l'autre montre une même origine des éléments Al, Ba et Rb que les autres échantillons prélevés. L'échantillon Montengou bis 2003 qui présente une anomalie

de concentration du baryum serait issu du prélèvement de particules biogènes (Freydier et al., 2002 ; Reimann et Caritat, 2004).

Les échantillons de concentrations extrêmes Montengou et Bergout bis (figure 4A) ont un poids statistique important c'est pourquoi dans la figure 4B (Al vs Rb) ils ne sont pas représentés ainsi que Montengou bis. Sur ce graphe, Ba et Rb ne sont pas corrélés (non montré), tandis que Al et Rb sont corrélés ( $R=0.99$  ;  $p<10^{-3}$ ) avec une pente de 0.0024 contre 0.0027 (figure 4A). Ces observations valident l'origine commune de Rb et de Al des échantillons Montengou et Bergout bis avec les autres échantillons de l'étude en 2003.

► Les éléments terrigènes Al et Rb étant corrélés on peut alors normaliser Al et Zn avec Rb (figure 4C).

Les échantillons qui présentent des valeurs Al/Rb supérieures à la médiane (170) sont issus des prélèvements en basse vallée et sur les sites de basse altitude de la haute vallée (figure 4C). Le rapport Al/Rb (43 - 344) mesuré dans les neiges peut être comparé aux mesures réalisées dans le pack neigeux du Canada par Simonetti et al., 2000a. Le rapport Al/Rb, au Canada, varie de 20 à 120 dans des échantillons filtrés et de 45 à 83 dans les duplicats non filtrés. Les échantillons qui présentent les concentrations les plus élevées en aluminium dans les neiges de la vallée et dans le pack neigeux du Canada ont un rapport plus élevé de Al/Rb.

Le dépôt de la matrice minérale sur le manteau neigeux n'est pas homogène, il provient donc de la mise en suspension de particules locales de la vallée.

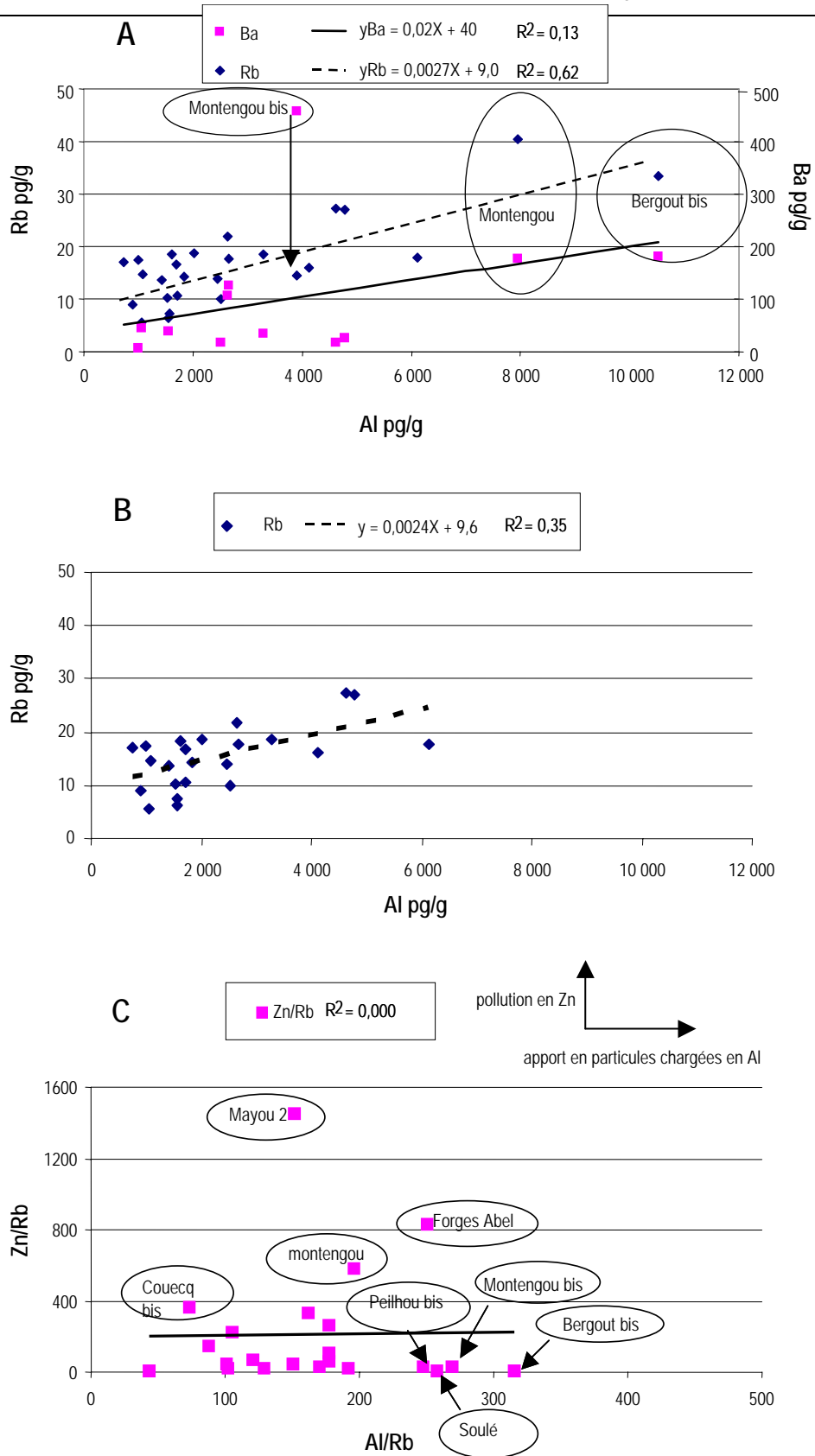


Figure 4: Concentrations des éléments Rb et Ba en fonction de Al (pg/g) pour 2003 (A et B). Rapport Zn/Rb en fonction de Al/Rb pour 2003 (C).

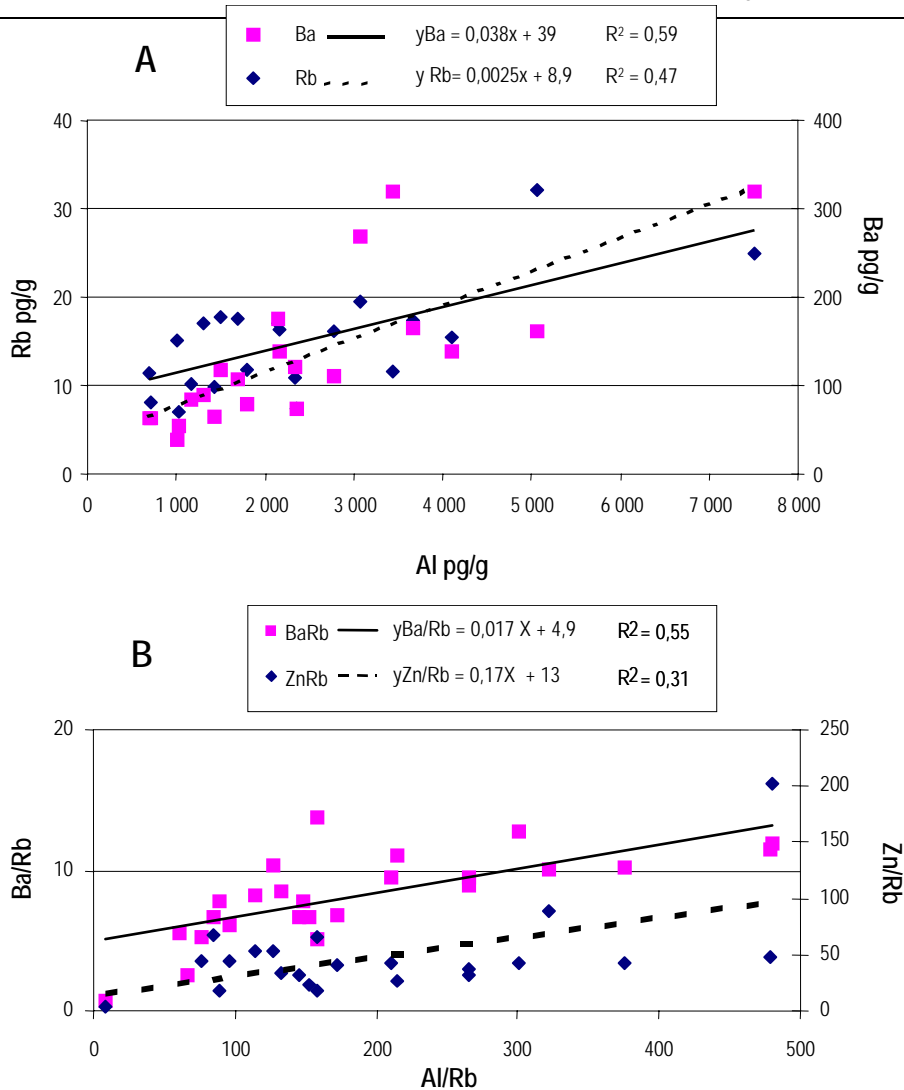


Figure 5 : Concentrations des éléments Rb et Ba en fonction de Al (pg/g) pour 2004 (A). Rapport Zn/Rb et Ba/Rb en fonction de Al/Rb pour 2004 (B).

### II.1.2.2. Les éléments terrigènes en 2004

A l'inverse des résultats de 2003, les abondances de  $Rb_{2004}$  et  $Al_{2004}$  ne sont pas corrélées tandis que  $Ba_{2004}$  et  $Al_{2004}$  sont corrélés avec  $R=0.74$  ( $p < 10^{-3}$ ).

Les échantillons de Bergout Bis, Villanua bis et Casteret sont les échantillons les plus concentrés en éléments terrigènes (Rb, Ba et Al) ce qui révèle un apport supplémentaire de particules. Les échantillons Bergout Bis, Casteret, Villanua bis et par extension Espélunguère présentent des anomalies négatives en baryum, ceci signifierait que ces sites sont soumis au dépôt supplémentaire de particules minérales ou anthropiques locales. Col Mayou 1 bis présente une anomalie de Rb qui n'est pas observée dans l'échantillon Col Mayou 1. Il est difficile de comprendre et d'interpréter la présence de Rb à cette concentration car cet élément est issu de l'industrie des composants électroniques et de l'érosion des sols.

Dans la figure 5A les concentrations de Rb et de Ba sont représentées en fonction de celles de Al. L'échantillon Col Mayou 1bis et les échantillons qui présentent des concentrations maximales ne sont pas représentés. Al et Rb sont corrélés avec  $R=0.68$  ( $p<2.10^{-4}$ ), Al et Ba présentent une meilleure corrélation avec  $R=0.77$  ( $p<7.10^{-5}$ ). Les éléments terrigènes montrent une bonne corrélation sur la plupart des sites de prélèvement avec une droite  $Y_{Rb}$  de pente de 0.0025 similaire à celle de 2003. Ce résultat indique que le prélèvement des neiges est homogène en apport minéral entre les dépôts de 2003 et de 2004.

► Comme pour 2003 les éléments Al et Ba sont normalisés avec Rb.

**La distribution des valeurs de Al/Rb est similaire à celle de 2003, avec une médiane de 165 et des valeurs plus élevées dans la basse vallée, sur des sites de bord de route et sur le versant espagnol.**

Les échantillons concentrés en éléments terrigènes (cités ci-dessus), présentent des valeurs de Al/Rb supérieures à 600 ce qui révèle un apport terrigène enrichi en aluminium. Par contre, ces échantillons sont non enrichis en baryum car leur rapport Ba/Rb est similaire aux autres échantillons. Ainsi, en retirant ces échantillons on observe une meilleure corrélation de Ba/Rb vs Al/Rb avec  $R=0.70$  ( $p<10^{-3}$ ) (figure 5B). L'échantillon Forges d'Abel présente une anomalie de Ba éventuellement issue de particules biogènes.

### II.1.3. Evaluation des concentrations en zinc

Le zinc est un élément présent dans l'atmosphère issu de la remise en suspension des particules naturelles (minérales et biogènes) et de la pollution anthropique (chapitre A). Comme pour les éléments Ba et Al, l'élément Zn est normalisé avec Rb afin d'apprécier son évolution par rapport aux apports terrigènes.

#### II.1.3.1. L'élément Zn en 2003

Les échantillons Bergout Bis, Montengou Bis, Peilhou Bis et Soulé (avec un rapport Al/Rb élevé de 247-316) ne sont pas enrichis en Zn (figure 4C).

Le rapport Al/Rb de l'échantillon Montengou est cohérent avec les échantillons prélevés sur les sites intermédiaires. Cependant, il présente une anomalie en zinc qui n'est pas mesurée dans Montengou bis. Ce site d'échantillonnage n'est donc pas représentatif des retombées neigeuses mais de l'apport minéral local ou d'une contamination de notre protocole.

Les échantillons issus des sites dits vierges Col mayou 2 et Col de Couecq bis (figure 4C) présentent un enrichissement en zinc qui n'est pas mesuré dans leur duplicat. Il est évident que Col Mayou 2, qui présente une valeur Zn/Rb de 1456, est pollué en zinc. Cette contamination n'est pas due à un prélèvement de particules supplémentaire (Al/Rb) mais à la contamination lors des manipulations. De ce fait, l'échantillon Col Mayou 2, pollué en zinc, est éliminé de cette étude.

Sur la figure 4C, deux types d'échantillons se distinguent : ceux au-dessous de la droite de corrélation et ceux au-dessus enrichis en zinc.

Les échantillons pollués (ou enrichis) en zinc sont situés dans la haute Vallée d'Aspe : sur des sites intermédiaires plus concentrés en aluminium ( $Al/Rb > 177$ ) et sur des sites vierges moins concentrés en aluminium ( $Al/Rb < 177$ ). On observe donc des différences de concentrations de Zn et de Zn/Rb sur des duplicats qui révèlent un problème lié au protocole de nettoyage et de la qualité de l'eau ultra pure. Les résultats de Zn en 2003 ne sont donc pas étudiés.

### II.1.3.2. L'élément Zn en 2004

Les rapports Zn/Rb et Al/Rb sont corrélés avec  $R=0.55$  pour  $p=0.004$  (figure 5C). Le zinc mesuré est donc principalement issu de la matrice minérale ou biogène (Al, Ba et Rb).

Les échantillons, qui présentent une anomalie positive en aluminium, ont des concentrations en zinc normalisées au rubidium similaires aux autres échantillons. Toutefois, leur faible abondance en baryum relativement à Zn et à Al signifie que les échantillons Bergout Bis, Casteret, Villanua bis et Espéluquère ont une origine locale différente.

Le prélèvement des échantillons de neiges de 2004 ne montre pas de contamination en zinc comme on le suppose pour 2003. Néanmoins, des différences de concentrations issues d'apports locaux naturels ou anthropiques ont été mises en évidence.

**Pour conclure**, trois types d'échantillons avec de grandes différences de concentrations pour un même site se présentent :

- Ceux soumis à une pollution non contrôlée par notre protocole de prélèvement et d'analyse comme les échantillons de 2003 où le zinc présente d'importantes variations. Dans la suite de ce travail, les résultats en zinc pour 2003 ne sont pas discutés.
- Ceux présentant des concentrations différentes en éléments terrigènes (Rb, Al et Ba) représentatifs de la collecte de particules supplémentaires, mais, néanmoins, caractéristiques de dépôts atmosphériques locaux naturels ou anthropiques : Borce route 2003, Montengou 2003, Espéluquère 2004, Villanua 2004, Forges d'Abel 2004 et Canfran estacion 2004.
- Ceux présentant des écart types à la moyenne supérieurs à 100% pour les éléments terrigènes et ceux susceptibles d'être contaminés par des particules du sol sont éliminés : Bergout bis 2003, Bergout Bis 2004 et Casteret 2004 (échantillons de la basse Vallée).



## II.2. Contribution de la pollution de fond

La contribution de la pollution de fond est étudiée à partir des concentrations des ETM dans les neiges fraîches prélevées sur les sites éloignés de toute contamination directe dans la vallée d'Aspe. Ces sites sont situés sur les points sommitaux de la vallée et ils sont qualifiés de site « éloigné » dans cette étude.

### II.2.1. Concentrations des ETM

La variabilité des dépôts neigeux pour 2003 et 2004 est estimée à partir des concentrations en ETM sur les sites éloignés. La variabilité spatiale est étudiée dans la vallée en fonction du gradient altitudinal des sites éloignés ; elle est également évaluée en fonction des études bibliographiques dans les dépôts neigeux continentaux et polaires.

#### II.2.1.1. Concentrations des ETM 2003-2004

Les moyennes arithmétiques et les écart-types des concentrations des ETM mesurés pour chaque site éloigné sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Concentrations des ETM (pg/g) sur les sites éloignés de la Vallée Aspe 2003/2004.

	Altitude (m)	Al	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Pb
<b>Hiver 2003</b>								
Col mayou 2	1900	3 082 ± 2 189	20 ± 4	63 ± 2	88 ± 25	209 ± 3		74 ± 12
Col Mayou 1	1730	2 453 ± 1 185	57 ± 25	74 ± 40	286 ± 170	231 ± 164		189 ± 68
Espéluenguère	1416	1 374 ± 664	41 ± 19	23 ± 6	56 ± 39	106 ± 28		75 ± 23
Cabane grosse	1643	1 939 ± 725	53 ± 2	56 ± 27	126 ± 18	93 ± 19		85 ± 15
Col de Couecq	1856	1 861 ± 1 102	57 ± 30	71 ± 17	182 ± 123	79 ± 51		133 ± 52
<b>Hiver 2004</b>								
col mayou 1	1730	1 740 ± 69	94 ± 46	55 ± 21	216 ± 4	299 ± 239	757 ± 38	471 ± 357
Espéluenguère	1416	4 597 ± 5 517	32 ± 8	95 ± 20	167 ± 41	111 ± 20	3 074	111 ± 40
cabane grosse	1643	1 694 ± 930	27 ± 4	55 ± 30	120 ± 27	80 ± 37	646	162 ± 102
Col de couecq	1856	861 ± 214	29 ± 5	37 ± 4	83 ± 39	258 ± 306	137	102 ± 3
<b>Moyenne 2003/2004</b>		<b>2178 ± 1102</b>	<b>45 ± 23</b>	<b>59 ± 21</b>	<b>147 ± 73</b>	<b>163 ± 86</b>	<b>1154 ± 1308</b>	<b>156 ± 125</b>
	Altitude (m)	Rb	Cd	Sn	Sb	Ba	Ce	U
<b>Hiver 2003</b>								
Col mayou 2	1900	19 ± 12	3,5 ± 0,0	18 ± 2	6 ± 0	18	3,7 ± 1,0	<LODm
Col Mayou 1	1730	19 ± 0	7,4 ± 1,0	21 ± 3	12 ± 5	33	9,7 ± 6,0	0,29
Espéluenguère	1416	12 ± 4	5,1 ± 1,0	18 ± 7	5 ± 3	<LODm	3,0 ± 1,0	0,08
Cabane grosse	1643	14 ± 0	5,8 ± 1,0	32 ± 9	8 ± 1	<LODm	3,3 ± 1,0	0,20 ± 0,0
Col de Couecq	1856	18 ± 5	6,8 ± 2,0	26 ± 4	10 ± 1	106	7,1 ± 6,0	0,55
<b>Hiver 2004</b>								
col mayou 1	1730	113 ± 135	6,0 ± 2,0	11 ± 1	26 ± 3	124 ± 23	16,2 ± 1,0	4,62 ± 5,95
Espéluenguère	1416	9 ± 3	2,2 ± 1,0	40 ± 47	13 ± 2	89 ± 36	5,2 ± 1,0	0,17 ± 0,09
cabane grosse	1643	7 ± 0	2,5 ± 1,0	7 ± 1	10 ± 0	64 ± 13	3,5 ± 1,0	0,15 ± 0,02
Col de couecq	1856	12 ± 5	2,1 ± 0,0	9 ± 5	13 ± 5	51 ± 17	7,4 ± 5,0	0,12 ± 0,09
<b>Moyenne 2003/2004</b>		<b>25 ± 33</b>	<b>4,6 ± 2,1</b>	<b>20 ± 11</b>	<b>11 ± 6</b>	<b>69 ± 39</b>	<b>7 ± 4</b>	<b>0,8 ± 1,6</b>

<LODm: inférieur à limite de la méthode chapitre B

Les concentrations sur les sites éloignés sont de l'ordre de l'unité du pg/g au ng/g. Les éléments les plus abondants sont Al ( $2178 \pm 1102$  pg/g) suivi de Zn ( $1115 \pm 1308$  pg/g), ensuite les éléments sont environ dix fois moins concentrés : Cu ( $163 \pm 86$  pg/g), Pb ( $156 \pm 125$  pg/g) et Mn ( $147 \pm 73$  pg/g). Puis Ba, Cr, V, Rb, Sn, Sb, Ce et U présentent des concentrations inférieures à 100pg/g pour (tableau 5).

Les niveaux de concentrations entre l'évènement neigeux de 2003 et de 2004 ne montrent pas de variations significatives pour établir une évolution temporelle en ETM.

### II.2.1.2. Variabilité en ETM total 2003-2004

La distribution en masse totale des ETM sur les sites éloignés en 2003 et en 2004 est obtenue en sommant les concentrations mesurées dans chaque échantillon.

La masse totale en ETM (sans Zn, chapitre II.1.3) varie de 1.5 à 5.3 ng/g sur 2003 et 2004. En 2003, les ETM présentent un dépôt plus homogène qu'en 2004. En 2004, le site de basse altitude Espéluquère (1416m) diffère des autres avec un apport en aluminium plus important. L'aluminium représente 55% à 85% de la masse totale.

En 2003, les sites les plus chargés en ETM sont situés à 1730m et 1900m sur le versant ouest de la vallée et présentent un dépôt de Al et Cu supérieur au versant opposé (tableau 5). La masse totale des ETM ne varie pas significativement en fonction de l'altitude.

En 2004, la situation est inversée : le versant est est plus chargé en ETM que le versant ouest. Sur le versant est les concentrations de Al, Cr, Mn, Ba et U diminuent avec l'altitude (tableau 5) : ces apports caractéristiques de la matrice minérale montrent l'influence de la mise en suspension des particules au fond de la vallée.

Etant donné la forte contribution de l'aluminium, il est intéressant d'évaluer la contribution des autres éléments sur la masse totale des ETM. Une analyse par composante factorielle (détails chapitre G) a donc été réalisée avec les 13 variables de concentrations des ETM et la variable du dénivelé par rapport au fond de la vallée sur les versants est et ouest. Les relations entre les variables dans les quatre facteurs représentent 93% de la variance totale (tableau 6).

Tableau 6 : Concentrations des ETM (pg/g) sur les sites vierges de la Vallée Aspe 2003/2004.

Facteurs	Valeurs propres	%	dénivelé / au fond de la vallée	Al	V	Cr	Mn	Cu	Rb	Cd	Sn	Sb	Ba	Ce	Pb	U
F1	8	54	8	0	10	0	6	7	12	2	1	11	5	13	12	12
F2	3	21	1	28	0	30	11	3	1	1	23	0	2	0	0	1
F3	2	12	7	3	8	2	5	0	0	44	2	7	20	0	1	1
F4	1	6	18	1	10	0	7	29	5	6	5	0	10	1	0	7

Les éléments V, Rb, Sb, Ce, Pb, U et le dénivelé contribuent pour 78% dans la détermination du facteur 1. Excepté V et U, et le dénivelé, ces éléments ne sont pas représentés dans les autres facteurs. V, Rb, Sb, Ce, Pb, U présentent une affinité particulière avec les points sommitaux de la vallée (figure 6).

Les éléments Al, Cr, Sn et Mn contribuent pour 92% dans la détermination du facteur 2. Ces éléments ne sont pas discriminés par les autres facteurs, excepté Mn (tableau 6).

Le facteur 3 explique la variance de Ba et Cd (64%). Cd et Ba présentent des coordonnées opposées. Enfin, le facteur 4 explique 47% de la variance pour Cu et le dénivelé. Les éléments V, Mn, Cd, Ba et U représentent également 43% de la variance totale dans F4. Ce facteur est intéressant car il discrimine les groupes d'éléments par rapport au dénivelé des versants est et ouest. En représentant les individus sur l'ACP (F1 et F4, figure 6) on observe :

(i) les éléments Ce, Sb et Pb qui présentent des concentrations toujours plus importantes du haut vers le fond de la vallée. Le site à 1730m en 2004 est particulier mais les particularités spatiales des autres sites ne sont pas discriminées par ces éléments.

(ii) les éléments Mn, Ba, V et U sont discriminés par les facteurs 1 et 4. V, U et Ba présentent un gradient de concentration décroissant sur le versant est vers le fond de la vallée en 2003.

(ii) les éléments Cu puis plus faiblement Mn expliquent les plus fortes concentrations des points sommitaux sur le versant ouest en 2003 et sur le versant est en 2004.

Toutefois, l'ACP ne prend pas en compte les erreurs analytiques et principalement la variabilité de l'échantillonnage. Le résultat le plus important qu'apporte l'ACP est que les éléments Ce, Sb et Pb sont représentatifs du bruit de fond car ils ne discriminent pas les sites d'échantillonnages de hautes altitudes.

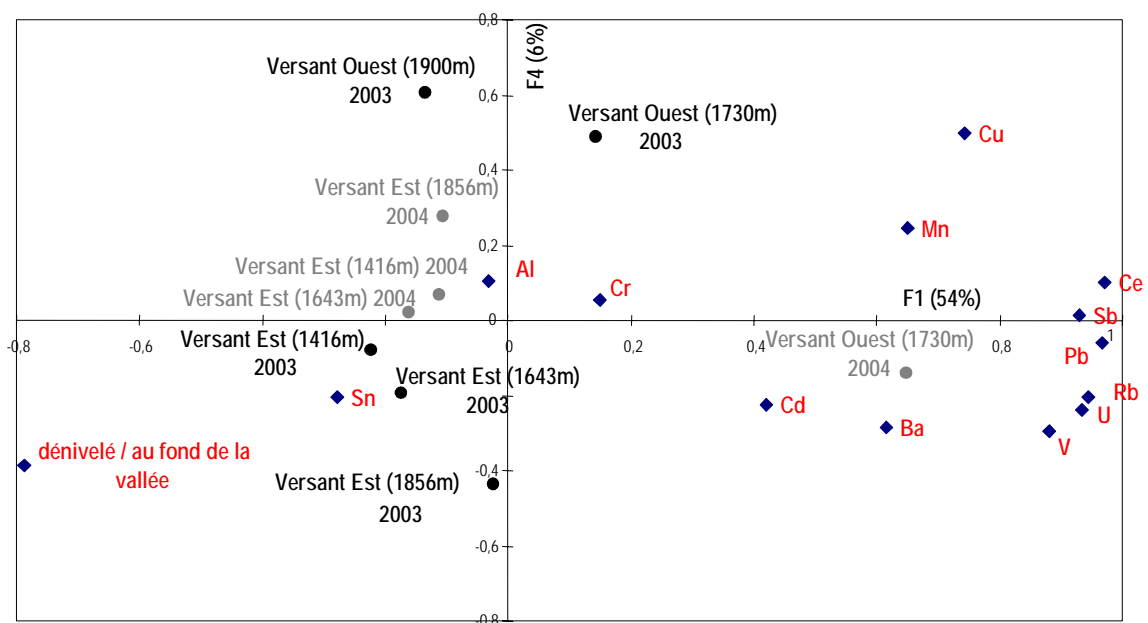


Figure 6 : Représentation de l'ACP de la concentration des ETM et du dénivelé par rapport au fond de la vallée sur les versants est et ouest de la haute vallée d'Aspe en 2003 et en 2004.

Ces premiers résultats montrent que les sites éloignés de toute contamination directe ne sont pas soumis à des dépôts atmosphériques homogènes. Il semble que des dépôts supplémentaires (Mn, Cu et V, U, Ba) apparaissent préférentiellement sur les versants de montagne et qu'ils soient issus (i) de l'écoulement atmosphérique de la vallée qui entraîne un déplacement des masses d'air préférentiellement sur un versant ou (ii) de la rencontre du flux des masses d'air avec un versant, les jours suivant l'évènement neigeux, de secteur nord-ouest en 2003 et de secteur nord-est en 2004 (partie I).

### II.2.1.3. Concentrations en fonction de l'altitude

D'une façon générale, les ETM ne montrent pas de diminution de concentrations dans les neiges en fonction de l'altitude. Veysseyre et al., 2001b, ont néanmoins montré un tel gradient sur des sites éloignés de toutes contaminations directes pour la majorité des éléments (Al, V, Mn, Cu, Zn, Cd, Sb, Ba, Pb et U). Cependant, Veysseyre et al., 2001b, observent un gradient altitudinal cinq fois plus important que dans cette étude. Les concentrations sur ces sites dits « éloignés » dans la vallée d'Aspe sont représentatives de la pollution du transport de fond.

### II.2.1.4. Comparaison avec le Massif des Alpes

Veysseyre et al., 2001b, ont enregistré deux évènements neigeux en 1998 dans les Alpes. Les concentrations des éléments Al, Mn, Sn, Sb, Ba, Pb, Cd et U de la vallée d'Aspe sont inférieures à celles mesurées dans les neiges fraîches des Alpes (tableau 7).

Les maxima de concentrations, dans les dépôts neigeux de la vallée d'Aspe, pour Al, Mn, Cd et Sn, sont environ 10 fois moins importants et pour V, Sb, Ba, Pb et U sont 2 à 4 fois moins élevés. Les minima de Al, Cd, Sn, Ba et U sont très largement inférieurs aux minima mesurés dans les Alpes. La vallée d'Aspe, dans les Pyrénées, est donc soumise à un dépôt neigeux d'éléments Al, Mn, Sn, Sb, Ba, Pb, Cd, V et U inférieurs à ceux des Alpes.

Plusieurs raisons peuvent être évoquées à ce bilan : (i) une diminution des émissions anthropiques mondiales/européennes entre 1998 et 2003/2004, (ii) une localisation géographique différente avec des sources anthropiques locales et régionales plus importantes dans les vallées alpines et (iii) une origine des trajectoires des masses d'air différente.

Dans les neiges fraîches des Pyrénées seuls Cu et Zn présentent des concentrations supérieures à celles des Alpes, respectivement de  $91 \pm 80$  pg/g et de  $477 \pm 359$  pg/g, et dans des gammes de concentrations similaires.

### II.2.1.5. Comparaison avec d'autres dépôts neigeux

Afin de caractériser les dépôts neigeux, les rangs de concentrations des ETM sont comparés aux mesures réalisées dans des neiges polaires, des carottes glacières et dans le manteau neigeux, répertoriés dans la bibliographie (tableau 7).

Les valeurs des ETM mesurés sont au moins d'un ordre de grandeur plus élevé que les concentrations dans les glaces de l'antarctique (Planchon et al., 2001). Les carottes de glaces de l'Arctique (Tao et al., 2001) et les neiges du Groenland (Barbante et al., 1997) présentent des rangs de concentrations qui comprennent les valeurs mesurées dans les neiges fraîches de la vallée. Le manteau neigeux du Canada (Simonetti et al., 2000a et 2000b) qui intègre les dépôts secs et humides, montrent des concentrations supérieures de Cd, Ba, Mn, Cu, Zn et des valeurs minimales de Rb, Pb et Al similaires aux valeurs maximales de cette étude.

Tableau 7: Gamme de valeurs des concentrations en pg/g dans les neiges et les glaces de la bibliographie.

Période	2003/2004	années 80	1990-1995	1967-1995	1997	1998
Site	Vallée Aspe (1) neige fraîche	Antarctique (2) carotte de glace	Groenland (3) neiges	Arctique (4) carotte de glace	Québec (5) pack neigeux	Alpes (6) neige fraîche
concentrations en pg/g						
U	0.08-4.62	0.005-0.21	0.21-15.4	0.1-6.6		0.9-9.1
Cd	2.1-7.4			0.9-24.4	49-115	6-60
Ce	3.0-16.2					
Sb	6-26		0.21-4.3			5.1-85
Sn	7-40					154-436
Rb	7-113				86-120	
V	20-94	0.1-1.2				4-189
Cr	23-95	0.3-5.2				
Ba	18-124	0.5-21			790-1 160	59-569
Mn	56-286	0.6-19.5			1 510-3 840	57-2 310
Pb	74-471	0.3-10.2		1.8-643	240-950	65-1 760
Cu	80-299	0.9-9.4	0.78-13.6	0.2-663.2	920-1 010	12-231
Zn	137-3 074 *		2.0-207	3.5-673.3	11 700-169 000	96-1 290
Al	860-4 600				3 400-10 200	4 050-187 000

\*: année 2004

(1) Cette étude (2) Planchon et al., 2001 (3) Barbante et al., 1997 (4) Tao et al., 2001 (5) Simonetti et al., 2000 (6) Veysseyre et al., 2001

#### II.2.1.5.1 Concentrations des éléments terrigènes : Al, Mn, Ba, Rb, Ce et U

Les faibles concentrations des éléments Al, Mn, Ba, Rb, U et Ce dans la vallée par rapport aux neiges des Alpes et du manteau neigeux du Canada (tableau 7) traduisent un faible apport minéral de particules atmosphériques. Le lessivage de l'atmosphère « washout » est négligeable puisque seuls les vingt derniers centimètres de la retombée neigeuse ont été prélevés. **Les neiges de la vallée d'Aspe sont donc issues du phénomène de « rain out ».** Elles sont composées essentiellement de la phase dissoute des ETM atmosphériques (Maria et Russel, 2005).

L'élément terrigène le moins abondant dans les neiges de la vallée est l'uranium avec une moyenne de  $0.8 \pm 1.6$  pg/g. Cette moyenne est comparable aux mesures réalisées dans les neiges du Groenland (Barbante et al., 1997) et elle est supérieure aux concentrations des carottes de glace en Antarctique (Planchon et al., 2001). Dans l'étude de Barbante et al., 1997, les concentrations en aluminium ( $7300 \pm 10700$  pg/g) expliquent les concentrations en uranium. **Comparé aux études réalisées dans les Alpes et les pôles (tableau 6), les dépôts en uranium dans la vallée d'Aspe ne montrent pas d'apports supplémentaires.**

Les éléments terrigènes Al, Mn, Ba, Rb, Ce et U, dans la vallée d'Aspe sont moins concentrés qu'au Canada, au Groenland et dans les Alpes (en France). La particularité des sites polaires est qu'ils enregistrent la pollution de fond, toutefois, ils sont soumis au flux de dépôts des masses d'air saisonniers. En été et au printemps, l'apport des particules atmosphériques est plus important car les masses d'air de l'Arctique de basses latitudes balayent les pays industrialisés, tandis qu'en hiver, le front polaire remonte (Barbante et al., 1997). En hiver et au printemps, l'Antarctique est sous l'influence anthropique des pays industrialisés de l'hémisphère nord (Tao et al., 2001). La mesure des ETM au printemps et en hiver dans ce type d'étude permet d'enregistrer la pollution de fond de nos latitudes. La mesure des ETM en hiver dans les neiges à nos latitudes permet également d'évaluer la pollution de fond (Barbante et al., 1999, Veyssyre et al., 2001a, 2001b).

#### *II.2.1.5.2 Le cadmium*

La valeur moyenne des concentrations en cadmium sur les sites éloignés de la vallée d'Aspe est de  $4.6 \pm 2.1$  pg/g ( $2.1-7.4$  pg/g). Cette valeur est comparable à celle mesurée par Tao et al., 2001, en Arctique. Les concentrations de Cd dans les neiges de la vallée sont strictement inférieures et sont plus homogènes que celles mesurées dans les neiges des Alpes en 1998 ( $22 \pm 15$  pg/g) (tableau 7).

**Les concentrations de Cd valident le fait que les neiges de la vallée caractérisent la pollution de fond et non un dépôt d'origine local.**

Dans un premier temps, on ne peut imputer cette diminution de concentration en cadmium, par rapport aux neiges alpines de 1998, à une diminution des émissions européennes dans l'atmosphère. Toutefois, ces émissions ont augmenté de 39% de 1983 à 1995 selon Pacyna et Pacyna, 2001. Mais, dans un deuxième temps, le CITEPA, 2005, a estimé qu'en France les émissions de Cd entre 1998 et 2003 ont diminué de 22%. Cette deuxième observation est confortée par des mesures réalisées en France qui indiquent une baisse des concentrations de 11% dans les précipitations de 2001 à 2002 (EMEP, 2004).

#### *II.2.1.5.3 Le zinc et le cuivre*

En Arctique, Tao et al., 2001, mesure des concentrations élevées de zinc et de cuivre, dans une carotte de glace, pour la période de 1967 à 1995 (tableau 7). Les valeurs maximales de Zn et de Cu sont mesurées pour

le printemps et l'hiver (influence hémisphère Nord) et correspondent aux rangs de concentrations que nous mesurons dans la vallée (tableau 7).

Le zinc et le cuivre sont dans le même rang de valeurs que dans les Alpes mais avec des moyennes plus élevées dans les Pyrénées (chapitre II.2.1.4). Ces valeurs dans les neiges fraîches françaises sont respectivement 100 fois et 5 fois moins concentrées que dans le manteau neigeux du Canada (Simonetti et al., 2000a). Cette différence est attribuée aux particules atmosphériques et non aux apports dissous.

Toutefois, entre 1990 et 1995 des concentrations strictement inférieures à notre étude ont été mesurées dans les neiges du Groenland (Barbante et al., 1997) avec des valeurs de Zn et de Cu moyennes respectivement de  $47 \pm 40$  pg/g et de  $4.6 \pm 3.0$  pg/g.

**Ces résultats montrent que les dépôts dissous dans la vallée sont enrichis en cuivre et en zinc. Ces apports sont liés à la situation géographique du site d'étude sous influence des émissions anthropiques de l'hémisphère nord et plus précisément du continent européen.**

#### *II.2.1.5.4 Le Vanadium, le chrome et l'antimoine*

Les concentrations de Cr et de V dans la vallée d'Aspe sont nettement plus élevées qu'en Antarctique (tableau 7). Au Mont Blanc, dans une carotte de neige, Van de Velde et al., 1999, ont mesuré des concentrations en chrome d'environ 200 pg/g pour ces deux dernières décennies. Ces valeurs sont supérieures à celles des dépôts neigeux de la vallée (59 pg/g).

**Les valeurs de Cr ( $59 \pm 21$  pg/g) et de V ( $45 \pm 23$  pg/g) indiquent que la vallée n'est pas soumise aux mêmes émissions anthropiques que le Massif des Alpes (Van de Velde et al., 1999; Veyseyre et al., 2001b).**

Dans les neiges du Mont-Blanc, entre 1989 et 1990, Van de Velde et al., 1999, ont également mesuré des concentrations en antimoine de 1.6 à 49 pg/g. Ces valeurs sont similaires à celles mesurées par Veyseyre et al., 2001b, ( $27 \pm 23$  pg/g) en 1998 et dans cette étude à ( $11 \pm 6$  pg/g).

**Les concentrations de Sb dans les dépôts neigeux européens sont inférieures à celles mesurées dans les neiges du Groenland de  $0.86 \pm 0.60$  pg/g (Barbante et al., 1997).**

#### *II.2.1.5.5 L'étain*

L'étain est un élément peu étudié dans les glaces et les neiges. Dans les Alpes (Veyseyre et al., 2001b), les concentrations ( $278 \pm 88$  pg/g) sont environ quatorze fois plus importantes que dans les Pyrénées ( $20 \pm 11$  pg/g).

Une étude de Monperrus et al., 2005, sur les formes chimiques de l'étain organique sur deux échantillons de neige de la Vallée d'Aspe en 2003 a montré que les concentrations en TBT étaient de 0.40 pg/g. Ceci représente environ 2% des concentrations de l'étain total dans les neiges. Le TBT est une forme chimique de l'étain issue uniquement des activités anthropiques. Le TBT est utilisé comme fongicide dans diverses applications industrielles.

Cet élément présent dans l'atmosphère est émis essentiellement que par la combustion du pétrole, du fioul et du charbon (Pacyna et Pacyna, 2001) et par l'incinération des déchets (Byrd et Andreae, 1982).

#### *II.2.1.5.6 Le plomb*

Le plomb dans la vallée d'Aspe et dans les Alpes (Veysseyre et al., 2001a) présente respectivement une concentration de  $156 \pm 125$  pg/g et de  $409 \pm 448$  pg/g. Les concentrations de la vallée sont également inférieures aux valeurs mesurées au Canada (Simonnetti et al., 2000a) et en Finlande (Reimann et al., 1996). Ce dernier a mesuré en 1992 des concentrations de 230 pg/g et de 720 pg/g respectivement dans des échantillons de neiges filtrées et totales.

Ces mesures réalisées à différentes échelles de temps et d'espace mettent en évidence la complexité d'interprétation des données. En effet, Simonnetti et al., 2000a et 2000b, supposent que le plomb est issu d'un mélange des masses d'air canadienne-USA et eurasienne, et, Reimann et al., 1996, mesure la pollution de fond de l'hémisphère nord. Néanmoins, des différences saisonnières et géographiques existent puisque Barbante et al., 1999, mesurent dans les neiges à l'est des Alpes des concentrations de 23 000 à 33 000 pg/g et dans les neiges à l'ouest des concentrations de 49 à 9339 pg/g. Les auteurs estiment que ces variations saisonnières sont le facteur principal qui contribue aux fluctuations de concentrations dans les dépôts.

**Toutefois, les neiges de la vallée sont peu concentrées en plomb et sont en accord avec les observateurs (chapitre A) qui enregistrent l'impact sur l'environnement de l'arrêt de l'utilisation du tétraéthyl plomb comme anti-détonnant dans les essences.**

**En conclusion**, les concentrations des éléments terrigènes montrent que les neiges sont composées essentiellement de la phase dissoute du dépôt atmosphérique. Les concentrations de Cd, Pb, Sb, Cr, et V valident que les neiges de la vallée caractérisent une pollution de fond (régionale, européenne, hémisphère nord ?) et non un dépôt d'origine local. Seuls le cuivre et le zinc indiquent que la vallée est soumise aux mêmes émissions anthropiques que le Massif des Alpes (Van de Velde et al., 1999; Veysseyre et al., 2001b).



## II.2.2. Recherche des sources : facteurs d'enrichissement et rapports élémentaires

Les concentrations des ETM mesurées dans les neiges de la vallée montrent que ce site de montagne est très faiblement soumis aux dépôts des ETM. Cependant, les faibles concentrations rencontrées ne sont pas synonymes d'apports naturels. Dans cette partie, la contribution des éléments anthropiques (facteur d'enrichissement) et leurs origines (rapport élémentaires : Zn/Cu, Sb/Cd, Sn/Cd, V/Cr et Sb/Cr) sont déterminées.

### II.2.2.1. Les facteurs d'enrichissement (FE)

Bien qu'il soit déconseillé, par Reimann et Caritat, 2005, d'utiliser les facteurs d'enrichissement car la composition de la croûte continentale présente de grandes variations selon la situation géographique, cet outil reste intéressant, pour comparer la contribution des sources anthropiques à la contribution naturelle minérale. Bien que les échantillons n'aient pas subi une attaque totale acide cet outil permet de comparer la contribution « anthropique » avec les autres études sur les dépôts neigeux qui traitent les échantillons comme dans cette étude (Barbante et al., 1997, Van de Velde et al., 1999, Simonetti et al., 2000a et 2000b, Planchon et al., 2001, Tao et al., 2001, Veysseyre et al., 2001a et 2001b). De plus, dans les dépôts neigeux du Canada, l'abondance des éléments métalliques dans les aliquots filtrés et non filtrés sont similaires (Simonetti et al., 2000b). Des éléments métalliques Cd, Zn, Ba, Cu, Mn, V, Pb, Cr, Fe et Al, contenus dans la fraction non filtrées de dépôts neigeux représentent 10 à 80% des dépôts totaux (Reimann et al., 1996). Les résultats de ces études et la masse des particules prélevées dans une campagne de prélèvement en 2002 dans la vallée d'Aspe (partie B) a permis de déterminer une masse de particules (<0.2µm) inférieure à 10<sup>-5</sup>g par échantillon de neige fraîche, ce qui permet d'envisager que la majorité des éléments métalliques est contenue dans la fraction acidifiée (Veysseyre, 2000).

Les FE sont calculés à partir des éléments minéraux : l'aluminium et le rubidium (chapitre II.1.2). Un facteur d'enrichissement est calculé de la manière suivante (chapitre A) :

$$FE(Y) X = \frac{(X_m/Y_m)}{(X_{ref}/Y_{ref})}$$

Où : X : concentration de l'élément dont on veut déterminer l'enrichissement.  
Y : concentration de l'élément de référence, ici Rb ou Al.  
m : mesuré dans l'échantillon  
ref : référence dans la croûte continentale de surface (Wedepohl, 1995)

Il est couramment admis que le  $FE < 10$  d'un élément signifie que celui-ci a une origine crustale. Le  $FE \gg 10$  suggère que la contribution de cet élément soit issue d'une autre source (activités humaines, volcans, marines et biologiques), et enfin les  $FE \gg 500$  dans les dépôts neigeux démontrent une forte contribution des activités humaines (Barbante et al., 1997, Simonetti et al., 2000a et 2000b, 2000b, Veysseyre et al., 2001b) . Sur la figure 7, les facteurs d'enrichissement par rapport aux éléments crustaux Al ( $FE_{Al}$ ) et Rb ( $FE_{Rb}$ ) sont calculés dans les échantillons de neige de la vallée d'Aspe pour les ETM mesurés en 2003 et en 2004. Les  $FE_{Al}$  et  $FE_{Rb}$

pour un ETM présentent des valeurs différentes qui révèlent la variabilité de la composition de la croûte continentale de surface. En effet, dans le calcul, la moyenne de la croûte continentale de surface est utilisée (Wedepohl, 1995). Les résultats de la figure 7 montreraient une abondance relative du rubidium plus élevée que celle de l'aluminium.

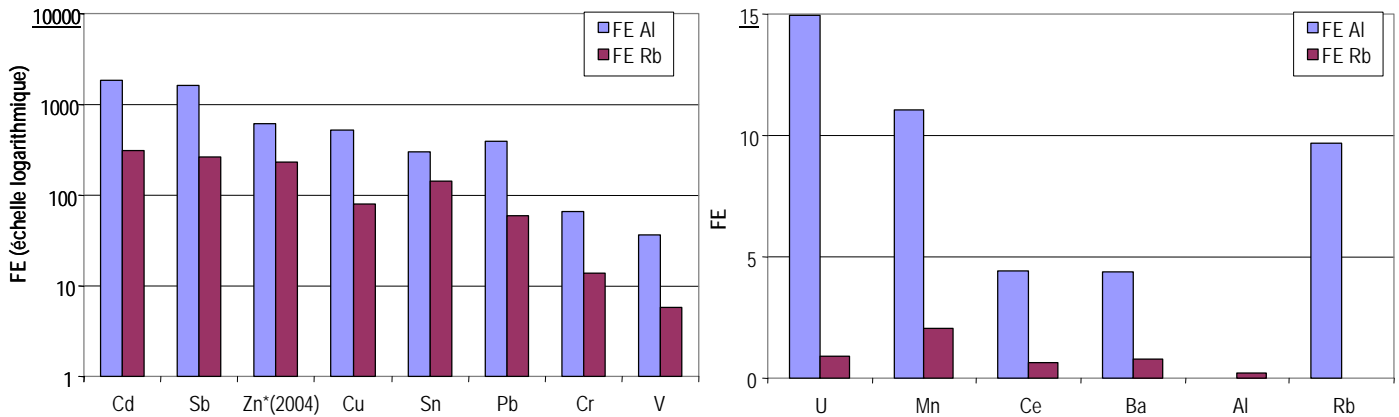


Figure 7 : Facteur d'enrichissement des ETM en fonction de Rb et de Al dans les échantillons de neige des sites éloignés de la Vallée d'Aspe 2003/2004.

#### II.2.2.1.1 Les éléments de référence Al et Rb

L'élément de référence Rb est faiblement enrichi par rapport à l'élément de référence Al (figure 7). La contribution « non crustale » du rubidium est plus importante que celle de l'aluminium. Il n'est pas possible de différencier les sources de Al de celles de Rb car, l'aluminium est émis par de nombreuses activités anthropiques et le rubidium est peu quantifié tant dans les émissions de poussières naturelles que dans les émissions liées aux activités humaines (chapitre II.1.2).

Cependant, cette différence peut s'expliquer par : (i) Rb serait plus mobilisable par les processus naturels que Al (ii) les sources des ETM seraient liées à celles de Rb (particule fine) (iii) les sources des ETM seraient liées à celles de Al (iv) la solubilité de Rb à pH= 2 serait plus importante que celle de Al.

Reimann et al., 1996, ont estimé que Al contenu dans la phase humide des neiges représente 8 à 12% de l'aluminium total. Tandis que pour Cr, Pb, V, Mn, Cu, Zn et Cd, la fraction dissoute représente respectivement 5-30%, 12-38%, 18-40%, 25-44%, 31-51%, 56-64% et 60-100%. Ces résultats confirmeraient l'hypothèse (iv), c'est à dire que dans le calcul des  $FE_{Al}(ETM)$  la solubilité des éléments n'est pas prise en compte et que, par exemple, l'élément Cd se voit environ huit fois plus présent dans la phase acido-soluble (chapitre B) que Al.

En prenant la valeur moyenne de la fraction soluble de Reimann et al., 1996, pour les éléments Cd, Zn, Cu, V, Pb, Mn, Cr, Al, la médiane des  $FE_{Al}(ETM)$  réels est recalculée dans les échantillons de la vallée d'Aspe (figure 8). Ainsi, les résultats se rapprochent significativement mieux des  $FE_{Rb}(ETM)$  calculés (figure 7) ce qui implique

une solubilité de Rb dans les neiges plus importante que celle de Al et montre que le rubidium est un élément pertinent pour l'étude des apports non crustaux des précipitations.

Des études sur les particules atmosphériques ont montré que la solubilité des éléments dépendait de l'origine crustale de la particule (alumino-silicates ou carbonates) et que l'origine minérale ou anthropique de tous les éléments était également un facteur à prendre en compte (Desboeufs et al., 2005). Toutefois, nous ne connaissons pas la solubilité des ETM dans les phases aqueuses des précipitations qui serait nécessaire à l'estimation et à la caractérisation des éléments apportés par les neiges. Néanmoins dans cette étude, les éléments acido-solubles sont majoritairement issus d'aérosols humides contenus dans les neiges fraîches et la fraction particulaire est quantitativement négligeable (partie B).

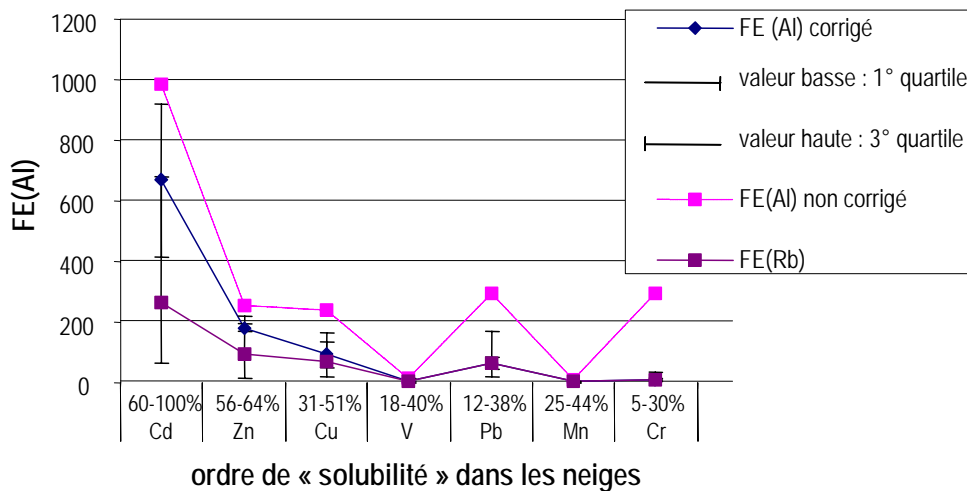


Figure 8 :  $FE_{Al}(ETM)$  corrigés de la « solubilité » des ETM dans les neiges selon Reimann et al., 1996.

### II.2.2.1.2 Estimation de l'apport non crustal dans la vallée d'Aspe

Malgré la mise en évidence des différences de solubilité des ETM dans les dépôts humides l'utilisation de Al et de Rb comme éléments de référence crustaux montrent des FE avec une même tendance (figure 7), c'est à dire que la contribution non crustale des éléments estimée suit l'ordre :

$$Cd > Sb > Zn > Cu > Sn - Pb >> Cr > V >> Mn - U - Ce - Ba$$

Les  $FE(ETM)$  des éléments Mn, U, Ce et Ba indiquent que les poussières minérales seraient une importante source de ces métaux. V et Cr sont faiblement enrichis. Sn, Pb et Cu sont modérément enrichis tandis que Zn, Cd et Sb montrent une contribution non crustale plus importante.

### *II.2.2.1.3 Comparaison des $FE_{AI}$ avec le Massif des Alpes*

Si on compare les  $FE_{AI}$ (ETM) calculés dans cette étude à ceux présentés par Veysseyre et al., 2001b, dans les Alpes, alors la vallée d'Aspe est soumise à la même contribution anthropique pour Cd, Sb et Sn. **Bien que les concentrations des éléments Cd et Sn soient au moins dix fois inférieures que dans les Alpes (chapitre II.1.4) leur origine anthropique dans les dépôts neigeux de la vallée d'Aspe ne fait aucun doute.**

**Les métaux Zn, Cu, Pb et V ont des  $FE_{AI}$  supérieurs d'un ordre de grandeur à ceux des Alpes.**

Zn dans les neiges en France reste modérément enrichi par rapport aux  $FE_{AI}$  (1093-47000) dans le manteau neigeux du Québec mais avec des  $FE_{AI}$  similaires pour Pb et Cu (Simonetti et al., 2000a).

### **II.2.2.2. Les rapports élémentaires de Zn, Cu, Sb, Cd, Sn, V et Cr**

#### *II.2.2.2.1 Le rapport Zn/Cu*

Le rapport élémentaire Zn/Cu dans les échantillons de la vallée d'Aspe est comparé aux émissions atmosphériques afin de déterminer la source de ces éléments (figure 9). En effet, le zinc et le cuivre présentent un enrichissement plus élevé que dans les Alpes (chapitres II.2.1.4 et II.2.2.1).

Les rapports d'émissions Zn/Cu des sources anthropiques françaises, européennes et mondiales montrent que les carottes glacières enregistrent des dépôts en zinc et en cuivre (Tao et al., 2001) représentatifs du mélange des émissions anthropiques dans les années 90 (Pacyna et Pacyna, 2001). Parallèlement, les rapports Zn/Cu dans les neiges des Alpes (Veysseyre et al., 2001b) et des Pyrénées (cette étude) coïncident avec le rapport des émissions de l'industrie des métaux non-ferreux en Europe (Pacyna et Pacyna, 2001) et des émissions des secteurs résidentiel/tertiaire et du traitement des déchets en France (CITEPA, 2005). Dans les neiges du Groenland, Barbante et al., 1997, mesurent un rapport Zn/Cu de 10.2, représentatif des particules de l'hémisphère Nord (chapitre II.2.1.5).

Dans la vallée, ces éléments peuvent trouver leur origine dans le transport de fond à grande échelle ou localement. Les sources locales potentielles peuvent être les émissions liées : au chauffage domestique dans les communes de la vallée et aux industries métallurgiques des vallées d'Aspe et d'Ossau et à Oloron Sainte-Marie ; ainsi qu'aux émissions industrielles et urbaines du piémont pyrénéen avec particulièrement l'incinérateur d'ordures ménagères de Lescar (UIOM) (chapitre A).

En France, le secteur du transport est responsable pour 81% des émissions du cuivre tandis que les UIOM représentent 34 % des émissions en zinc (CITEPA, 2005). Dans la vallée, le rapport de 7.1 est supérieur aux émissions anthropiques françaises (3.05) et européennes (3.45) ce qui indique (i) l'importance de la source

naturelle d'un élément (ii) la baisse des émissions anthropiques du zinc comme le CITEPA, 2005, l'a montré (chapitre A) (iii) une source anthropique non identifiée.

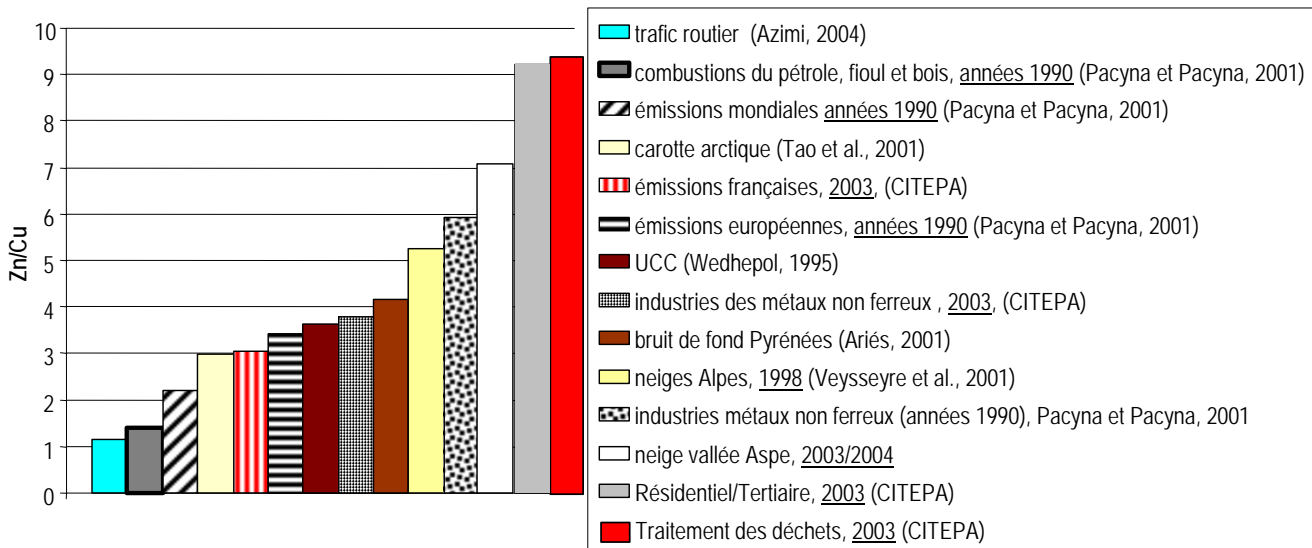


Figure 9 : Rapport Zn/Cu de différentes sources d'émissions et compartiments dans l'environnement.

#### II.2.2.2.2 Rapports Sb/Cd et Sn/Cd

Les émissions anthropiques de Sn et Sb sont principalement liées aux combustions des énergies fossiles (Pacyna et Pacyna, 2001). Les émissions liées aux traitements des déchets ne sont pas négligeables mais selon Pacyna et Pacyna, 2001, elles sont sous estimées. Quant au Cd, ses émissions anthropiques sont issues majoritairement de la métallurgie puis du traitement des déchets et enfin du secteur résidentiel (chauffage) (Pacyna et Pacyna, 2001, CITEPA, 2005). Les rapports Sb/Cd et Sn/Cd mesurés dans les neiges sont comparés aux émissions naturelles et anthropiques pour estimer quel secteur influence la qualité des retombées neigeuses, en supposant que Cd et Sb conservent ce rapport lié à la source au cours de leur transport dans l'atmosphère.

Dans le chapitre II.2.2.1, les facteurs d'enrichissement des éléments Sb, Cd et Sn sont comparables à ceux des Alpes, ce qui suggère un apport anthropique similaire. En 1998, les Alpes avaient un rapport Sb/Cd qui correspondait aux mélanges des émissions anthropiques européennes, aux combustions des énergies fossiles ainsi qu'aux émissions naturelles (figure 10). Tandis que dans notre étude, le rapport Sb/Cd se déplace vers les émissions des UIOM et des stations d'épurations (Azimi, 2004) (figure 10). Néanmoins les émissions de Sn et Sb par secteur d'activité présentent un manque d'information et ne permettent pas de caractériser leur source dans les dépôts neigeux. Cependant, le rapport Sn/Cd dans la vallée (4.3) montre des sources intermédiaires aux émissions liées à la combustion des énergies fossiles (7.3) et aux émissions européennes (2.38) (Pacyna et Pacyna, 2001).

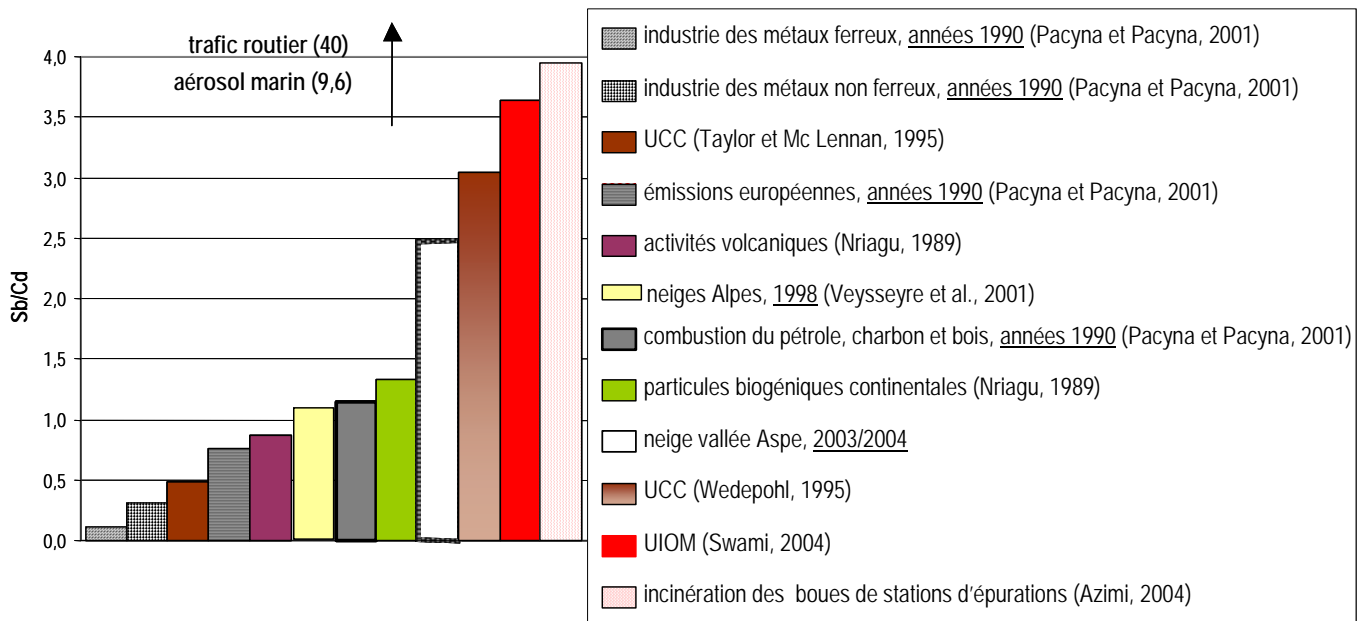


Figure 10 : Rapport Sb/Cd de différentes sources d'émissions et dans divers compartiments de l'environnement.

Les rapports élémentaires de Sn/Cd et de Sb/Cd dans la vallée d'Aspe et dans les Alpes sont différents du fait (i) d'une contribution locale anthropique différente ou (ii) d'une évolution des émissions anthropiques européennes ou mondiales. Ces rapports calculés dans les neiges sont loin des émissions du trafic routier dans le tunnel du Somport (chapitre F) avec des rapports Sn/Cd de 24 et Sb/Cd de 40.

### II.2.2.2.3 Rapports V/Cr et Cr/Sb

Le rapport V/Cr (0.9) dans la vallée se rapproche des émissions naturelles de 1.57 (Nriagu, 1989), du bruit de fond des Pyrénées de 2.1 (Ariès, 2001), des valeurs de la croûte continentale de 1.5 (Wedhepol, 1995). Il est très loin des émissions européennes (12.3) (Pacyna et Pacyna, 2001). Van de Velde et al., 1999 estiment que seul 21% du chrome est issu des émissions naturelles depuis les années 1960, et que, les industries du fer et de l'acier sont responsables pour 80% des émissions de Cr. Les concentrations et les facteurs d'enrichissements plus faibles pour Cr et pour V, par rapport aux vallées alpines et au Mont Blanc (chapitres II.2.1.4 et II.2.1.5), montrent que la vallée n'est pas soumise aux émissions des industries du fer et de l'acier et que ces éléments ont une origine naturelle (comme Zn/Cu, chapitre II.2.2.2.1).

L'antimoine mesuré dans les neiges alpines est issu pour 97% des émissions anthropiques avec 70% des émissions imputées aux sources de combustion (Van de Velde et al., 1999). Le rapport Cr/Sb est de 12.3 pour les émissions anthropiques européennes (Pacyna et Pacyna, 2001), de 113 dans la croûte continentale

(Wedhepol, 1995), de 22 dans les sédiments du lac Aumar des Pyrénées (Ariès, 2001) et 18.3 dans les émissions naturelles mondiales (Nriagu, 1989). Tandis que dans la vallée d'Aspe, la valeur de Cr/Sb est de 6. Ce rapport est alors caractéristique de la pollution de fond et est tout à fait cohérent avec la valeur de Reimann et al., 1996, qui mesurent un rapport de 6.7 dans une carotte de neige sur un site éloigné de toute contamination (Kola), contre un rapport de 20.8 sur un site pollué. Si, comme Van de Velde et al., 1999, nous faisons l'hypothèse que Sb est transporté depuis sa source sur de longue distance tandis que Cr est déposé proche de ses sources d'émissions (masse médiane de diamètre aérodynamique (MMAD)  $Sb_{(MMAD)} = 0.3\mu\text{m}$  et  $Cr_{(MMAD)} = 10\mu\text{m}$ ), il est alors évident que le rapport Cr/Sb diminue avec la distance à la source des zones de production.

**En conclusion**, le prélèvement des neiges fraîches sur les sites éloignés permet d'évaluer l'influence de la pollution de fond sur la qualité de l'air des Pyrénées occidentales. Les dépôts neigeux apportent à la vallée des éléments métalliques traces et ultra-traces principalement sous forme dissoute. Les concentrations des éléments U, Cd, Al, Pb sont très faibles et comparables aux concentrations mesurées dans les cercles polaires, tandis que les niveaux de concentrations des éléments Zn, Cu, V, Cr et Sb sont significativement plus élevés. Les éléments qui présentent des concentrations élevées à nos latitudes sont issus de la pollution globale des pays industrialisés. Comparé aux Alpes, la vallée d'Aspe est faiblement soumise aux dépôts des micro-polluants (ETM) excepté pour le zinc et le cuivre. Les concentrations du plomb et du cadmium montrent une diminution des émissions anthropiques globales. Toutefois, lorsqu'on utilise les facteurs d'enrichissements pour estimer l'apport non crustal contenu dans la fraction acido-solubles des dépôts neigeux totaux, le plomb atmosphérique montre sa source anthropique prépondérante. Le zinc et le cuivre sont plus enrichis dans les Pyrénées que dans les Alpes, leur source anthropique acido-soluble semble provenir des émissions de l'industrie manufacturière et des processus de combustions (chauffage et UIOM) de l'hémisphère Nord. Les éléments Cd, Sb et Sn, faiblement concentrés, se voient particulièrement enrichis dans les dépôts neigeux ( $FE_{Al}$ ). Cependant, des différences de solubilité entre l'élément de référence Al et les ETM, ainsi qu'une mise en solution partielle des ETM, biaisent le calcul des facteurs d'enrichissements ( $FE_{Al}$ ) et entraînent une erreur d'interprétation de l'apport non minérale. L'utilisation d'un élément de référence, aux propriétés de solubilité similaires aux ETM (comme le rubidium) s'avère apparemment plus judicieuse. Toutefois, les calculs des  $FE_{Al}(ETM)$  montrent que les apports anthropiques du cadmium, de l'antimoine et de l'étain constituent respectivement 98%, 55% et 93% des dépôts neigeux acido-solubles.

L'utilisation des rapports élémentaires a montré que la vallée d'Aspe était loin des sources d'émissions anthropiques et plus particulièrement des industries manufacturières contrairement aux Alpes (Zn/Cu et V/Cr). Toutefois, les rapports Zn/Cu et Sb/Cd coïncident avec les émissions locales du piémont pyrénéen des UIOM.

Tableau 8: Concentrations moyennes (pg/g) des ETM dans les neiges des sites intermédiaires et en bord de route en 2003 et 2004.

Concentrations en pg/g	Al	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Rb	Cd	Sn	Sb	Ba	Ce	Pb	U
<b>hiver 2003</b>														
Bergout	2 020 ± 23	60 ± 4	38 ± 0	89 ± 6	61 ± 28		19 ± 3	2 ± 4	18 ± 0	14 ± 4	181	6 ± 9	69 ± 5	0,53 ± 0,14
Casteret	867 ± 179	62 ± 2	39 ± 0	151 ± 113	83 ± 29		17 ± 0	2 ± 0	17 ± 1	14 ± 0	5	3 ± 1	64 ± 19	0,37 ± 0,1
Soulé	5 120 ± 1 415	67 ± 4	40 ± 9	192 ± 77	52 ± 1		17 ± 1	1 ± 0	16 ± 0	12 ± 0	<LOD	6 ± 4	60 ± 13	0,67 ± 0,35
Peyrenère	2 185 ± 681	52 ± 7	63 ± 7	237 ± 111	141 ± 4		17 ± 1	7 ± 0	26 ± 10	10 ± 3	125 ±	6 ± 1	136 ± 60	0,14 ± 0,06
montengou	5 934 ± 2 859	25 ± 2	392 ± 423	163 ± 1	202 ± 0		28 ± 18	6 ± 1	25 ± 6	11 ± 2	317 ± 199	15 ± 2	180 ± 1	0,53 ± 0,00
<b>site intermédiaire</b>	<b>3 225 ± 2 181</b>	<b>53 ± 16</b>	<b>115 ± 155</b>	<b>166 ± 54</b>	<b>108 ± 63</b>		<b>20 ± 5</b>	<b>4 ± 3</b>	<b>20 ± 5</b>	<b>12 ± 2</b>	<b>157 ± 129</b>	<b>7 ± 4</b>	<b>102 ± 54</b>	<b>0,40 ± 0,20</b>
Peillhou	1 306 ± 350	10 ± 0	72 ± 13	67 ± 1	118 ± 64		6 ± 1	4 ± 1	21 ± 1	4 ± 1	41 ± 4	2 ± 0	884 ± 536	<LOD
Forges d'Abel	2 044 ± 672	18 ± 5	66 ± 18	80 ± 45	161 ± 23		9 ± 2	10 ± 3	19 ± 8	6 ± 3	16	5 ± 4	96 ± 57	0,15
entrée tunnel	3 251 ± 2 168	19 ± 7	109 ± 63	90 ± 56	125 ± 31		19 ± 12	8 ± 2	20 ± 3	12 ± 5	25	5 ± 2	126 ± 41	0,14 ± 0,15
<b>site à proximité de la route</b>	<b>2 200 ± 982</b>	<b>16 ± 5</b>	<b>82 ± 23</b>	<b>79 ± 12</b>	<b>135 ± 23</b>		<b>11 ± 7</b>	<b>7 ± 3</b>	<b>20 ± 1</b>	<b>7 ± 4</b>	<b>27 ± 12</b>	<b>4 ± 1</b>	<b>369 ± 446</b>	<b>0,15 ± 0,01</b>
<b>site pollué (Borce route)</b>	<b>419 208</b>	<b>225 ± 15</b>	<b>372 ± 157</b>	<b>6 338 ± 1 594</b>	<b>1 165 ± 342</b>		<b>63 ± 11</b>	<b>9 ± 2</b>	<b>58 ± 3</b>	<b>78 ± 11</b>	<b>2 309 ± 1 438</b>	<b>269 ± 45</b>	<b>4 406 ± 1 367</b>	<b>&lt;LOD</b>
Concentrations en pg/g	Al	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Rb	Cd	Sn	Sb	Ba	Ce	Pb	U
<b>hiver 2004</b>														
Casteret	5 066 ± 296	79 ± 1	58 ± 4	849 ± 41	183 ± 4	543 ± 46	32 ± 1	5 ± 1	13 ± 1	37 ± 1	162 ± 11	45 ± 1	335 ± 6	1,01 ± 0,1
Bergout	2 345 ± 64	45 ± 1	250 ± 6	403 ± 6	183 ± 3	282 ± 32	11 ± 0	2 ± 0	14 ± 1	18 ± 1	122 ± 4	15 ± 1	172 ± 2	0,26 ± 0,1
Soulé	5 814 ± 2 407	68 ± 16	44 ± 5	943 ± 847	228 ± 109	761 ± 395	20 ± 7	6 ± 1	11 ± 1	29 ± 3	229 ± 127	25 ± 10	303 ± 72	0,97 ± 0,49
Peyrenère	1 332 ± 240	40 ± 7	55 ± 13	165 ± 47	363 ± 349	872 ± 474	14 ± 5	3 ± 1	11 ± 2	26 ± 7	101 ± 24	8 ± 1	178 ± 50	0,48 ± 0,18
montengou	1 736 ± 605	66 ± 1	41 ± 1	228 ± 79	170 ± 14	653 ± 157	17 ± 1	5 ± 0	17 ± 1	32 ± 0	113 ± 35	20 ± 0	291 ± 18	0,35 ± 0,01
<b>site intermédiaire</b>	<b>3 259 ± 2 041</b>	<b>60 ± 16</b>	<b>90 ± 90</b>	<b>517 ± 358</b>	<b>225 ± 80</b>	<b>622 ± 226</b>	<b>19 ± 8</b>	<b>4 ± 1</b>	<b>13 ± 2</b>	<b>29 ± 7</b>	<b>146 ± 52</b>	<b>22 ± 14</b>	<b>256 ± 76</b>	<b>0,6 ± 0,4</b>
Canfran estacion	5 190 ± 5 325	45 ± 16	47 ± 7	287 ± 209	105 ± 90	2 035 ± 2 441	14 ± 6	4 ± 2	11 ± 3	19 ± 4	143 ± 111	13 ± 7	185 ± 70	0,97 ± 0,32
Villanua	15 951 ± 7 337	73 ± 31	54 ± 13	1 518 ± 542	176 ± 91	2 758 ± 1 728	31 ± 13	6 ± 3	13 ± 11	27 ± 15	398 ± 15	58 ± 34	327 ± 107	1,42 ± 0,52
Peillhou	2 608 ± 660	51 ± 2	171 ± 160	354 ± 120	206 ± 103	1 085 ± 266	18 ± 2	4 ± 0	13 ± 1	23 ± 4	222 ± 66	15 ± 1	1 306 ± 289	0,66 ± 0,17
Forges d'Abel	2 620 ± 1 157	46 ± 1	40 ± 2	167 ± 94	82 ± 2	555 ± 403	12 ± 0	3 ± 0	6 ± 1	16 ± 1	199 ± 171	9 ± 2	232 ± 14	0,62 ± 0,1
Borce route	11 580 ± 382	83 ± 4	75 ± 17	1 075 ± 320	1 000 ± 888	1 219 ± 153	28 ± 6	7 ± 2	30 ± 6	44 ± 3	297 ± 36	28 ± 1	575 ± 15	2,21 ± 0,33
entrée tunnel	3 220 ± 625	57 ± 2	79 ± 2	302 ± 114	148 ± 33	694 ± 45	17 ± 1	4 ± 0	11 ± 0	19 ± 0	138 ± 39	10 ± 1	231 ± 8	0,96 ± 0,16
<b>site à proximité de la route</b>	<b>6 861 ± 5 604</b>	<b>59 ± 15</b>	<b>78 ± 48</b>	<b>617 ± 548</b>	<b>286 ± 352</b>	<b>1 391 ± 848</b>	<b>20 ± 8</b>	<b>5 ± 2</b>	<b>14 ± 8</b>	<b>25 ± 10</b>	<b>233 ± 100</b>	<b>22 ± 19</b>	<b>476 ± 430</b>	<b>1,1 ± 0,6</b>
Concentrations en pg/g	Al	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Rb	Cd	Sn	Sb	Ba	Ce	Pb	U
<b>2003/2004</b>														
Bergout bis 2003	10 518 ± 112	69 ± 9	49 ± 1	888 ± 11	246 ± 9		33 ± 9	5 ± 8	28 ± 7	22 ± 8	181 ± 10	45 ± 12	367 ± 12	1,27 ± 0,18
Bergout Bis 2004	49 763 ± 1 382	83 ± 2	136 ± 5	3 636 ± 38	138 ± 4	1 832 ± 124	34 ± 1	6 ± 1	8 ± 1	23 ± 1	313 ± 4	47 ± 1	277 ± 4	1,05 ± 0,1
Casteret 2004	65 209 ± 836	235 ± 4	109 ± 4	12 047 ± 93	490 ± 8	1 775 ± 98	92 ± 1	8 ± 1	10 ± 1	33 ± 1	549 ± 4	346 ± 7	744 ± 11	6,59 ± 0,3
<b>échantillons éliminés (chapitre 1)</b>	<b>41 830 ± 28 195</b>	<b>129 ± 92</b>	<b>98 ± 44</b>	<b>5 523 ± 5 814</b>	<b>291 ± 180</b>	<b>1 803 ± 40</b>	<b>53 ± 34</b>	<b>7 ± 1</b>	<b>16 ± 11</b>	<b>26 ± 6</b>	<b>348 ± 186</b>	<b>146 ± 173</b>	<b>463 ± 248</b>	<b>3,0 ± 3,1</b>

&lt;LOD: inférieur à limite de détection de la méthode (chapitre B)



## II.3. Contribution de la pollution locale en ETM par rapport à la pollution de fond

A fin d'évaluer et de caractériser les apports locaux des ETM, la distribution spatio-temporelle des concentrations et des facteurs d'enrichissements est étudiée en fonction des sites représentatifs de la pollution de fond (éloignés), des sites de la vallée (intermédiaires) et de ceux aux bords de la route (RN134), sur les évènements neigeux de 2003 et de 2004.

### II.3.1. Caractéristique de l'apport local par rapport à l'apport de fond

#### II.3.1.1. Les concentrations

La médiane et les moyennes arithmétiques des concentrations des ETM sur les sites éloignés et sur les autres sites de la vallée d'Aspe sont présentées dans le tableau 9 pour 2003/2004. En comparant les moyennes de concentrations sur ces deux sites seuls les éléments Mn, V, Ce, U, Sn, Ba et Sb, sont significativement différents pour  $p < 0.06$  (tableau 9). Les faibles probabilités associées aux moyennes de Zn, Cu, Rb, Cd, Cr, Pb et Al, sont associées à la variabilité des concentrations par type de site supérieure à 100%. Il est alors plus judicieux d'utiliser la médiane des concentrations. Ainsi, deux groupes se distinguent :

**Groupe 1 :** Eléments dont les concentrations sont similaires entre les deux types de sites : Cd, Sn, Cr et Zn.

**Groupe 2 :** Eléments en excès dans la vallée par rapport aux sites éloignés : Cu, Rb, Pb, Al, Mn, V, Ce, U, Ba, Sb.

Tableau 9 : Comparaison des concentrations (pg/g) des ETM dans les neiges des sites éloignés et des autres sites de la vallée d'Aspe 2003/2004. (Excepté Borce route 2003).

2003/2004	sites vallée Aspe (intermédiaires et aux bord de la RN134)		sites éloignés vallée Aspe (éloignés des contaminations anthropiques)		t-student échantillons indépendants sur les moyennes probabilité
	moyenne (pg/g)	médiane (pg/g)	moyenne (pg/g)	médiane (pg/g)	
Zn (2004)	1 042 ± 735	761	1 154 ± 1308	708	<0.83
Cu	199 ± 206	161	163 ± 86	111	<0.6
Rb	18 ± 7	17	25 ± 33	14	<0.45
Cd	4,7 ± 2,2	4,4	4,6 ± 2,1	5,1	<0.3
Cr	91 ± 90	58	59 ± 21	56	<0.23
Pb	303 ± 313	185	156 ± 125	111	<0.19
Al	4 221 ± 3 788	2620	2 178 ± 1102	1861	<0.097
Mn	387 ± 405	228	147 ± 73	126	<0.06
V	51 ± 21	52	45 ± 23	41	<0.03
Ce	15 ± 15	7	7 ± 4	5	<0.032
U	0,7 ± 0,5	0,6	0,8 ± 1,6	0,2	<0.022
Sn	16 ± 6	16	20 ± 11	18	<0.009
Ba	156 ± 111	138	69 ± 39	64	<0.006
Sb	20 ± 11	18	11 ± 6	10	<0.0015

### II.3.1.2. Les apports anthropiques

Les résultats des calculs des facteurs d'enrichissement  $FE_{Rb}$ (ETM) sur les sites intermédiaires et en bord de route sont présentés dans le tableau 10, où ils sont comparés avec les sites éloignés. Les facteurs d'enrichissements permettent d'estimer la contribution des apports acido-solubles non crustaux des ETM.

Les échantillons écartés de l'étude (chapitre II.1) montrent des  $FE_{Rb}$  inférieures aux autres échantillons de la vallée (excepté pour l'élément Mn).

Les FE de Borce route 2003 sont totalement différents suivant si l'on considère l'élément de référence Al ou Rb. En effet,  $FE_{Rb}$  (Al) a une valeur de 9.5 alors que sur les autres sites les  $FE_{Rb}$  (Al) sont inférieurs à 1. Les échantillons du site Borce Route 2003 n'ont donc pas la même origine que les éléments présents sur les autres sites d'échantillonnage de la vallée. Ce site serait donc soumis à des apports particuliers, éventuellement issus du dessalage des routes.

Tableau 10: Facteurs d'enrichissement moyens des ETM sur les sites de la vallée d'Aspe en 2003 et 2004.

$FE_{Rb}$	<i>échantillons éliminés (chapitre 1)</i>	<i>Borce route 2003</i>	Sites à proximité de la route 2003	Sites à proximité de la route 2004	Sites intermédiaires 2003	Sites intermédiaires 2004	Sites éloignés 2003/ 2004
Al	1,1	9,5	0,3	0,5	0,2	0,2	0,2
Cd	133	156	709	250	196	247	315
Sb	174	442	237	440	220	539	262
Pb	56	453	214	154	34	88	59
Cu	42	143	93	110	43	92	79
Zn	25			147		86	235
Sn	13	41	79	31	46	31	141
Cr	6	19	23	12	18	15	14
Mn	22	21	1	6	2	6	2
V	5	7	3	6	6	7	6
Ba	1	6	0	2	1	1	1
Ce	5	7	1	2	1	2	1
U	2	0	1	3	1	1	1

Les FE dans la vallée montrent que les éléments Al, Mn, V, Ba, Ce et U ont une origine crustale. Les éléments qui présentent une origine non crustale sont dans l'ordre décroissant :

$$Cd > Sb > Zn > Cu > Sn > Pb > Cr.$$

Cette hiérarchie d'enrichissement est différente des sites éloignés (figure 11).

Les éléments Sb et Cd présentent les  $FE_{Rb}$  les plus élevés (de 100 à 700) et Cr le plus faible (de 12 à 23). Les tendances des  $FE_{Rb}$  sont différentes selon l'année ou le type de site considéré (figure 11). Ainsi, les éléments Pb et Cd, et Sb ont les  $FE_{Rb}$  les plus élevés respectivement en bord de route pour 2003 et sur les sites intermédiaires de la vallée pour 2004.

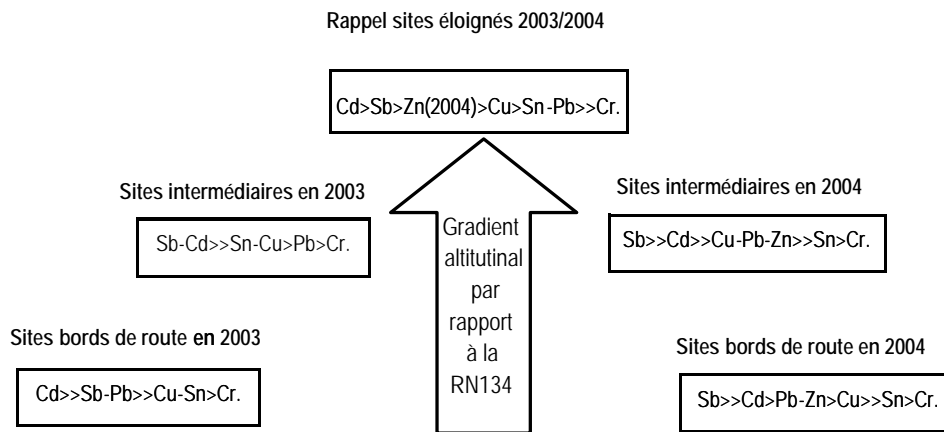


Figure 11 : Ordre des facteurs d'enrichissements sur les sites de la vallée en 2003 et 2004.

Dans le chapitre II.3.1.1 deux groupes d'éléments ont été définis à partir des médianes de concentrations :

**Groupe 1** : Eléments dont les concentrations sont similaires entre les types de sites : Cd, Sn, Cr et Zn.

Cette similitude des concentrations des éléments anthropiques traduirait un équilibre entre l'apport de la pollution de fond et l'atmosphère de la vallée pour Cd et pour Cr. Toutefois les FE des éléments Zn et Sn sont supérieurs sur les sites éloignés (tableau 9), ce qui indique alors des sources différentes des dépôts suivant la localisation des sites dans la vallée.

**Groupe 2** : Eléments en excès dans la vallée par rapport aux sites éloignés : Cu, Rb, Pb, Al, Mn, V, Ce, U, Ba, Sb.

Les concentrations des éléments terrigènes Al, Mn, V, Ba, Ce et U, sur les sites de la vallée traduisent un apport local de particules chargées en éléments anthropiques : Sb et Pb. Ces particules locales sont issues probablement de la mise en suspension éolienne. Seul Cu présente un enrichissement anthropique similaire entre les sites de la vallée et les sites éloignés. Ses concentrations plus élevées traduiraient une source locale ajoutée à l'apport de fond.

### II.3.2. Sources des ETM dans les dépôts neigeux de 2003

Les sites intermédiaires caractérisent la « respiration » locale de la vallée et les sites à proximité de la route (RN134) caractériseraient l'impact des émissions du trafic routier. Sur la figure 12, la médiane des concentrations en 2003 sur les quatre types sites (par rapport au dénivelé à la route) est représentée pour la basse et la haute vallée d'Aspe. Les sites de bords de route sont situés en haute vallée (chapitre B). De plus, les moyennes des facteurs d'enrichissements des ETM pour chaque type de site en basse et haute vallée d'Aspe sont présentées sur la figure 13 pour les évènements neigeux de 2003.

Les caractéristiques des concentrations et des FE permettent de définir la source et le dépôt des ETM.

### II.3.2.1. Les sites de bords de route

Les éléments Al, Cr, Mn, Rb, Ba, Ce, V, Sb et U présentent des concentrations moyennes plus élevées sur les sites intermédiaires que sur les sites en bord de route de la haute vallée d'Aspe (tableau 8). Ces éléments caractérisent en partie l'apport minéral excepté Sb (tableau 10). Et les éléments Mn, Rb, Sb, V et U présentent les concentrations les moins élevées au bord de la route (figure 12).

Les éléments anthropiques Cu, Pb et Cd sont plus concentrés en bord de route (tableau 8). Toutefois, ces échantillons de bord de route sont situés en haute vallée et ne montrent pas de différence significative avec les sites intermédiaires de la haute vallée (figure 12).

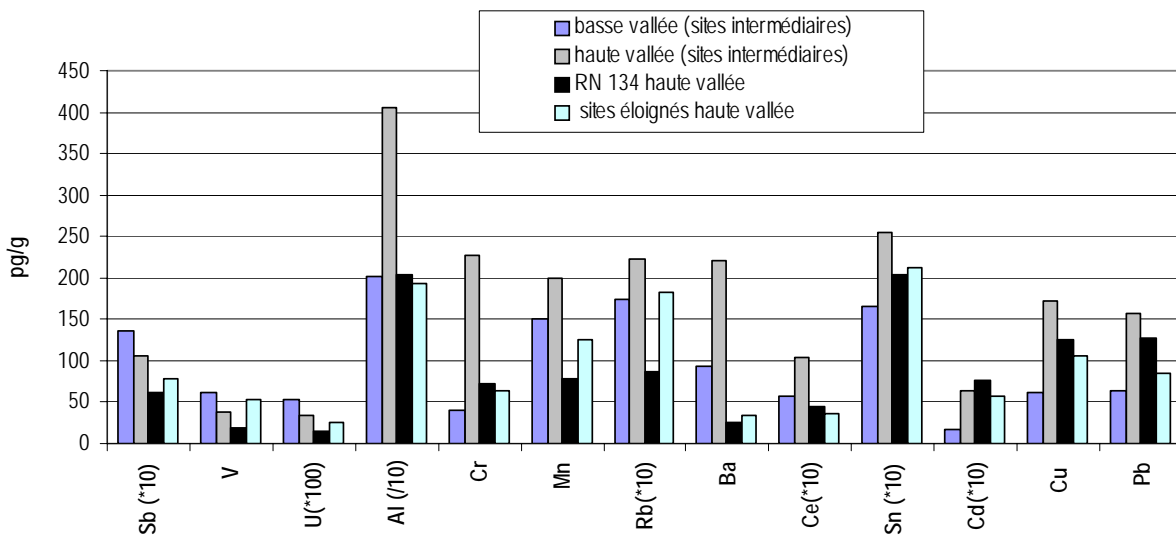


Figure 12 : Médiane (pg/g) des concentrations en ETM en 2003 sur les sites de la haute et basse vallée.

### II.3.2.2. La haute et la basse vallée

Les échantillons sont triés suivant leur localisation géographique (basse vallée et haute vallée) et suivant leur proximité par rapport à la RN 134 (figure 12).

Sur les sites dits intermédiaires Sb, V et U et Al, Mn, Rb, Ba, Ce, Cr, Cu, Sn et Pb sont respectivement plus abondants dans la basse et la haute vallée.

Les éléments Al, Mn, Rb, Ba, (Cr) et Ce caractérisent le dépôt local minéral en haute vallée. Ces particules locales présentent des concentrations particulièrement élevées en aluminium, baryum et chrome. Ceci traduit un apport de particules supplémentaires probablement issu du transport éolien prépondérant à cette altitude (chapitre II.1.2). Ces particules seraient le vecteur de transport des éléments anthropiques Cu, Pb, Sn et Cd . Enfin, la basse vallée est caractérisée par un apport minéral faible et par un apport plus important de V, U et Sb.

En générale, les concentrations des éléments terrigènes sur les sites éloignés et intermédiaires sont plus élevées qu'au bord de la route dans la haute vallée. Les apports en ETM peuvent s'expliquer par les flux synoptiques de secteur océanique les jours précédents l'évènement neigeux ou le transport éolien. Il est également intéressant de noter que la basse vallée se caractérise avec les Sb, U et V. Dans ce cas de figure, il n' y aurait pas eu de mélange des masses d'air entre la basse et la haute vallée et que les apports atmosphériques s'effectuent par le « haut » en haute vallée (figure 12).

### II.3.2.3. Estimation des sources des apports anthropiques dans la vallée 2003

Les moyennes des facteurs d'enrichissements des ETM ( $FE_{Rb}$ ) pour chaque type de site en basse et haute vallée d'Aspe sont présentées sur la figure 11 pour l'évènement neigeux de 2003.

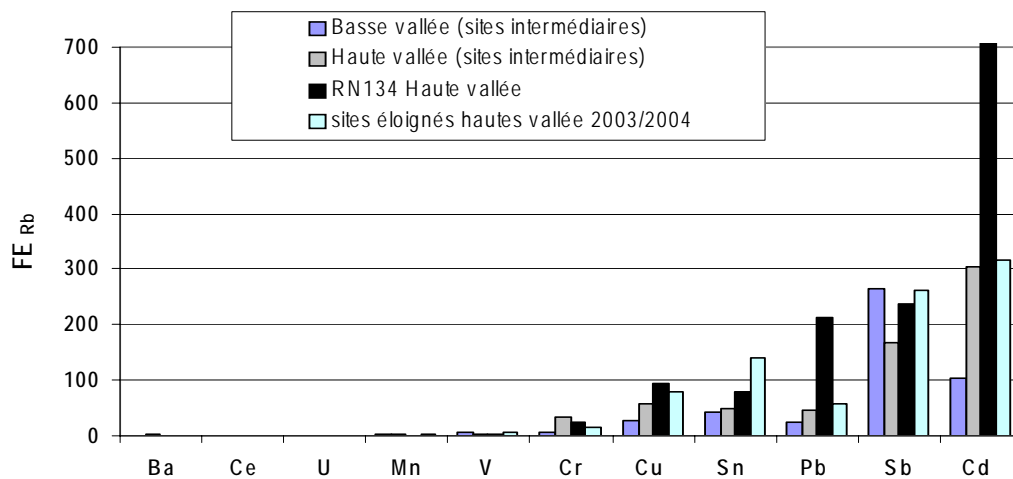


Figure 13:  $FE_{Rb}$  des ETM pour 2003 sur les sites de la vallée d'Aspe

Le trafic routier montre un faible impact des concentrations de Pb, Cu et Cd en bord de route. Néanmoins, les  $FE_{Rb}(Pb)$  et  $FE_{Rb}(Cd)$  à proximité de la route sont significatifs d'un apport anthropique qui n'est pas observé sur les autres sites (figure13).

La haute vallée se distingue de la basse vallée par une composante anthropique plus élevée pour Cd, Cu, Cr et Pb (figure 13). Ces éléments sont transportés par les processus de transport éolien ou par le flux atmosphérique local (chapitre II.3.2.2). Au contraire, dans la basse vallée, les éléments anthropiques Cd, Cu, Cr et Pb sont moins concentrés et moins enrichis. La basse vallée se caractérise par une source minérale de V et de U et les activités locales semblent émettre des sources anthropiques caractérisées par Sb.

Dans la vallée, les apports anthropiques de Sb sont plus importants dans les échantillons de neige dont les concentrations en éléments terrigènes sont les plus faibles (figures 12 et 13). Les apports de Sb s'effectueraient

donc par des dépôts dissous ou par le transport de particules ultra fines non minérales. **Sb trouve donc son origine dans les émissions locales des combustions.**

Sn présente des  $FE_{Rb}$  sur les sites éloignés plus importants que dans la vallée (figure 13), ces sources semblent liées aux apports neigeux avec des apports anthropiques sous forme dissoute caractéristiques de la pollution de fond.

**En 2003**, la haute vallée d'Aspe dans sa partie haute a été traversée par des véhicules seulement le jour de l'échantillonnage. Les éléments Pb et Cd sont toutefois significativement enrichis dans les dépôts neigeux à proximité de la route. Les faibles concentrations des éléments terrigènes (figure 12, tableau 7) rencontrées au bord de la route montrent l'influence du trafic routier avec des émissions sous forme de particules ultrafines ou gazeuses.

Cd, Cu, Cr, Pb et Sn présentent un enrichissement anthropique du haut de la vallée vers le bas. Ces éléments (excepté Sn) seraient issus d'une matrice minérale typique du bruit de fond des émissions industrielles du continent européen et du continent nord américain (chapitre I.3). Ce résultat confirme la conclusion du chapitre II.3.2.2, à savoir, qu'il n'y a pas eu de mélange des masses d'air dans la vallée d'Aspe durant et après l'évènement neigeux de 2003.

### II.3.3. Sources des ETM dans les dépôts neigeux de 2004

Les valeurs des concentrations en ETM sur chaque site de l'hiver 2004 sont rassemblées dans le tableau 8. Comme pour 2003, les facteurs d'enrichissements et la médiane des concentrations en 2004 sur les trois types sites (par rapport au dénivelé à la route) sont représentés pour la basse et la haute vallée d'Aspe respectivement sur les figures 14 et 15.

#### II.3.3.1. Les sites de bords de route

Alors qu'en 2003 les sites intermédiaires présentaient les concentrations les plus élevées, en 2004, la situation est totalement différente. En effet, les moyennes de concentrations de Rb, V, Cr, Mn, Rb, Cu, Cd, Sn, Sb et Ce se répartissent d'une façon homogène sur les sites de bord de route et intermédiaire de la vallée alors que les éléments Al, Zn, Pb, Ba et U sont plus concentrés en bord de route (tableau 8).

Les éléments Al, Zn, Pb, Ba, U et Mn au bord de la route présentent des valeurs de concentrations plus importantes que sur les sites intermédiaires de la haute vallée (figure 14). Les éléments minéraux (Al, Ba et Mn) caractérisent l'apport particulaire enrichis en éléments Zn, Pb et U (tableau 10, figure 15) et issu de la mise en suspension par le trafic routier.

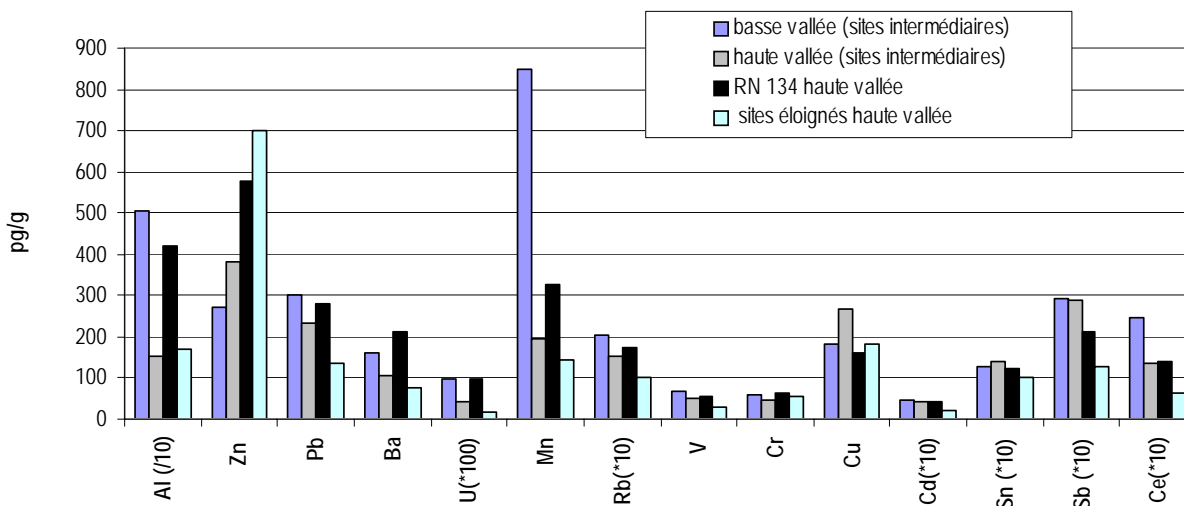


Figure 14: Médiane (pg/g) des concentrations en ETM en 2004 sur les sites de la haute et basse vallée.

### II.3.3.2. La haute et la basse vallée

Les éléments V, Cr et Cd présentent une distribution homogène des concentrations et des facteurs d'enrichissements sur l'ensemble des sites d'échantillonnage. Sn présente les mêmes caractéristiques exceptées sur les sites éloignés (comme en 2003). Ce résultat montre une source commune des dépôts dans la vallée.

Les plus fortes concentrations de Al, Mn et Ce sont mesurées sur les sites intermédiaires de la basse vallée montrant des apports minéraux supérieurs à la haute vallée (figure 14). Ces dépôts de particules sont également caractérisés par Pb, Ba, U et Rb. La basse vallée comme les sites en bord de route montrent les plus fortes concentrations en Al, Mn, Pb, Ba, U et Rb. Ce résultat suggère que la basse vallée soit soumise au même type de dépôt particulaire minéral qu'au bord de la route, et, que ces échantillons caractérisent le dépôt local. Vu les caractéristiques géomorphologiques de la basse vallée et la dynamique atmosphérique de la vallée (chapitre A) il semble que la remise en suspension des particules éoliennes soient limitées en altitude (environ 1060 m).

L'antimoine est le seul élément dont les concentrations sur les sites intermédiaires de la vallée sont les plus élevées, comme en 2003.

Enfin, l'élément Zn se caractérise avec des concentrations et des facteurs d'enrichissements plus élevés du haut de la vallée vers le bas.

### II.3.3.3. Estimation des sources des apports anthropiques dans la vallée 2004

Les éléments Al, Mn, Rb, Ba, U, Ce, Sb, et Pb sont plus concentrés dans la vallée que sur les sites éloignés de toute contamination, ce qui traduit un apport local (figure 14, chapitre II.3.3.2).

Les sites intermédiaires caractéristiques de la « respiration » locale de la vallée voient des concentrations et des facteurs d'enrichissements plus élevés d'antimoine (figures 14 et 15), et, comme en 2003, il est suggéré que ces apports soient liés aux combustions locales : combustions des énergies fossiles (chauffage).

La basse vallée enregistre des dépôts supplémentaires de la matrice minérale (Al, Mn, Rb, Ba, Pb et U) en bord de la route. Seul Pb présente une source anthropique significative en bord de route (figure 15). Ce résultat suggère la mise en suspension de particules locales dont l'influence est limitée par la géographie de la vallée (chapitre II.3.3.2).

Quand aux éléments V, Cr, Cd et Sn, leur apport dans la vallée est lié exclusivement aux dépôts neigeux et ils sont donc caractéristiques de la pollution de fond (figure 15, chapitre II.2.2) et des combustions (chapitre A). Le comportement de Zn est particulier (chapitre III.3.3.2) et comme Sn, leurs  $FE_{Rb}$  présentent un gradient altitudinal décroissant qui semble correspondre à une dilution du signal anthropique. Alors que Sn semble trouver sa source dans la fraction soluble des dépôts neigeux, la source de Zn est moins évidente et peut être assimilée aux conditions synoptiques après l'événement neigeux. Les masses d'air de secteur nord-est (partie I) suggèrent que le transport sur longue distance apporte une forte contamination en zinc liée aux activités des pays industrialisés européens (chapitre II.2.1.5.3). Au contraire les éléments anthropiques Cd et Cr montrent un équilibre entre l'apport local et de fond.

**En 2004**, les sites de bord de route présentent des apports anthropiques faibles, excepté pour Pb, comparés aux autres sites (figure 15). Les concentrations des éléments terrigènes élevées (figure 14) révèlent l'impact de la mise en suspension des particules par le trafic routier (chapitre II.3.3.2). Ces particules remobilisées présentent des concentrations en plomb significatives d'apport anthropique. A la différence de 2003, les apports du plomb correspondent à l'apport minéral, ils mettent en évidence la persistance du plomb dans l'environnement.

L'antimoine caractérise l'impact des combustions dans la vallée.

Les sources de V, Cd et Cr sont liées aux apports neigeux du transport de la pollution à grande échelle caractéristique d'aérosols solubles, caractéristiques de la pollution de fond. Ces éléments montrent le mélange des masses d'air vertical et la ventilation de la vallée. D'autre part, Sn et Zn présentent un enrichissement anthropique par le haut qui témoigne également de l'apport dissous (d'une matrice organique) qui se dilue dans l'apport minéral de la vallée.



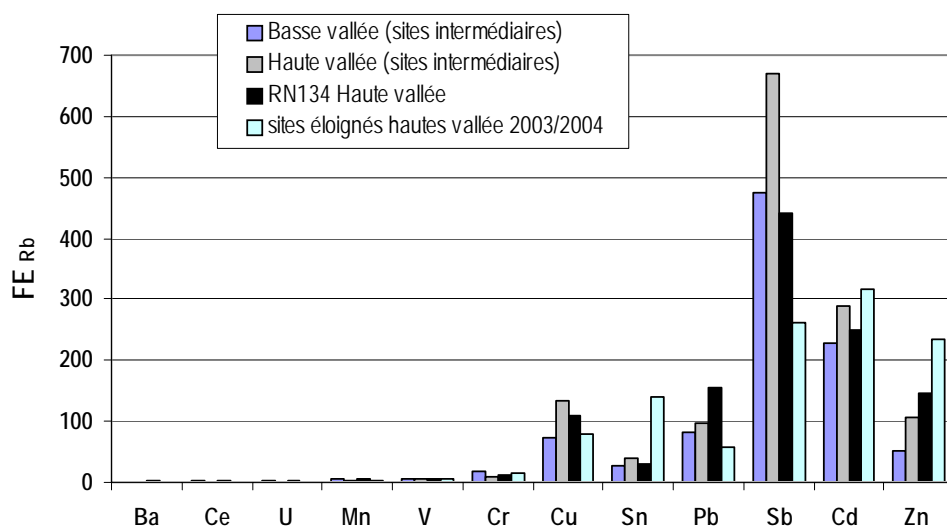


Figure 15:  $FE_{Rb}$  ETM pour 2004 sur les sites de la vallée d'Aspe

## Conclusion

L'étude des dépôts neigeux de la vallée en fonction de l'altitude permet de caractériser les apports locaux des ETM et de révéler l'influence de la dynamique atmosphérique sur la qualité de l'air de la vallée.

**Ainsi, en hiver 2003**, la composition élémentaire et les facteurs d'enrichissements des ETM diffèrent suivant la localisation géographique : basse vallée et haute vallée. Le transport éolien entraîne le dépôt de particules minérales dans la haute vallée qui n'est pas observé en basse vallée. Aussi, bien que le trafic routier soit faible, le plomb et le cadmium sont significatifs de la combustion des essences.

**Néanmoins, en 2004**, les sites de bord de route sont soumis à la mise en suspension de particules riches en plomb, attribuées à la présence du plomb des essences plombées avant 2000, encore présent dans l'environnement, et qui supplante les émissions actuelles.

La basse vallée, en 2003 et en 2004, est caractérisée par des dépôts anthropiques d'antimoine liés aux combustions du chauffage local.

En 2004, les masses d'air semblent s'être mélangées et le signal des ETM est plus homogène dans la vallée. Cependant, on observe que les points sommitaux sont soumis au transport de fond enrichi en étain et en zinc. Ceci montre la part anthropique d'une matrice non minérale contenue dans les dépôts neigeux. Ces apports de Sn et Zn caractérisent l'apport de fond des émissions anthropiques du continent européen.

Enfin, en 2003, les masses d'air dans la vallée ne se sont pas mélangées. Le transport éolien semble en partie responsable de l'apport minéral et l'apport anthropique peut trouver son origine dans les masses d'air de secteur nord-ouest.

## Partie III : Sources du plomb dans les dépôts neigeux de la vallée d'Aspe.

Les rapports isotopiques du plomb ont été déterminés dans tous les échantillons de neige prélevés dans la vallée d'Aspe en 2003 et en 2004. Cet outil permet de discriminer les sources du plomb émises dans l'atmosphère. Pour déterminer l'origine du plomb dans les échantillons les compositions isotopiques sont présentées en fonction des concentrations, des facteurs d'enrichissement du plomb, du contexte de la zone géographique et de la dynamique atmosphérique de l'étude (partie I).

### III.1. Les rapports isotopiques du plomb

#### III.1.1. Hiver 2003

Les rapports isotopiques du plomb mesurés dans les échantillons présentent des RSD 0.10-0.64%, 0.06-0.36% et 0.12-0.56% pour  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  respectivement. Les rapports sont présentés avec une probabilité supérieure à 95% de confiance (2s) dans le tableau 11. Le rapport moyen du 206/207 est  $1.150 \pm 0.010$  (1.137-1.180), du 208/207 est  $2.431 \pm 0.011$  (2.415-2.463) et du 208/206 est  $2.108 \pm 0.013$  (2.079-2.123).

Tableau 11: Rapports isotopiques du plomb dans les neiges prélevées durant l'hiver 2003.

Hiver 2003	206/207	2s	208/207	2s	208/206	2s
<i>Haute vallée</i>						
Col Mayou 2	1.155	0.007	2.440	0.009	2.108	0.010
Col Mayou 2 bis	1.144	0.005	2.430	0.006	2.109	0.008
Col Mayou 1	1.137	0.005	2.415	0.006	2.113	0.008
Col Mayou 1 bis	1.143	0.004	2.431	0.005	2.119	0.010
Peyrenère	1.147	0.005	2.422	0.006	2.099	0.007
Peyrenère Bis	1.146	0.004	2.432	0.004	2.119	0.006
Peilhou	1.180	0.002	2.463	0.002	2.084	0.003
Peilhou Bis	1.180	0.002	2.458	0.002	2.079	0.004
Entrée tunnel	1.153	0.003	2.435	0.004	2.104	0.006
Entrée tunnel bis	1.151	0.003	2.441	0.004	2.116	0.009
Forges d'Abel	1.152	0.002	2.427	0.003	2.113	0.007
Forges d'Abel bis	1.148	0.005	2.428	0.006	2.102	0.009
Montengou	1.142	0.004	2.423	0.004	2.116	0.007
Montengou Bis	1.144	0.003	2.427	0.003	2.119	0.008
Espéluquère	1.147	0.004	2.426	0.005	2.115	0.009
Espéluquère Bis	1.157	0.006	2.424	0.006	2.103	0.007
Cabane Grosse	1.146	0.004	2.430	0.004	2.123	0.009
Cabane Grosse Bis	1.149	0.006	2.430	0.007	2.123	0.008
Col de Couecq	1.152	0.004	2.435	0.005	2.110	0.005
Col de Couecq Bis	1.150	0.003	2.437	0.003	2.114	0.008
<i>Basse vallée</i>						
Bergout	1.145	0.004	2.435	0.005	2.120	0.012
Bergout Bis	1.139	0.002	2.415	0.002	2.109	0.006
Casteret	1.145	0.005	2.426	0.005	2.114	0.010
Casteret bis	1.149	0.005	2.419	0.006	2.099	0.008
Soulé	1.142	0.005	2.421	0.005	2.114	0.009
Soulé bis	1.148	0.004	2.431	0.004	2.110	0.007
Borce Route	1.161	0.001	2.436	0.001	2.081	0.003
Borce route Bis	1.160	0.002	2.434	0.002	2.080	0.002

## III.1.2. Hiver 2004

Les rapports isotopiques du plomb mesurés dans les échantillons présentent des RSD 0.17-0.71%, 0.13-0.47 % et 0.12-0.50% pour  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  respectivement. Les rapports isotopiques (2s) sont présentés dans le tableau 12. Le rapport moyen du 206/207 est  $1.149 \pm 0.011$  (1.1374-1.177), du 208/207 est  $2.425 \pm 0.013$  (2.401-2.454) et du 208/206 est  $2.110 \pm 0.011$  (2.082-2.128).

Tableau 12 : Rapports isotopiques du plomb dans les neiges prélevées durant l'hiver 2004.

Hiver 2004	206/207	2s	208/207	2s	208/206	2s
<i>Haute vallée</i>						
Col mayou 1	1.134	0.008	2.410	0.009	2.128	0.011
Col mayou 1 bis	1.141	0.004	2.419	0.008	2.120	0.005
Peyrenère	1.149	0.002	2.420	0.004	2.106	0.003
Peyrenère Bis	1.152	0.004	2.430	0.008	2.110	0.004
Peillhou	1.171	0.001	2.453	0.004	2.093	0.003
Peillhou Bis	1.168	0.003	2.454	0.003	2.098	0.004
Entrée tunnel	1.143	0.004	2.421	0.007	2.118	0.005
Entrée tunnel Bis	1.145	0.002	2.428	0.003	2.116	0.004
Forges d'abel	1.145	0.002	2.422	0.006	2.116	0.003
Forges d'abel Bis	1.147	0.002	2.427	0.006	2.121	0.005
Montengou	1.141	0.005	2.417	0.007	2.117	0.007
Montengou Bis	1.146	0.003	2.420	0.006	2.110	0.005
Espéluquère	1.150	0.006	2.419	0.007	2.104	0.009
Espéluquère bis	1.146	0.005	2.418	0.007	2.111	0.006
Cabanne grosse	1.136	0.006	2.412	0.010	2.123	0.008
Cabanne grosse bis	1.148	0.007	2.429	0.008	2.116	0.011
Col de couecq	1.140	0.004	2.401	0.011	2.114	0.007
Col de couecq bis	1.138	0.002	2.410	0.011	2.118	0.005
<i>Basse vallée</i>						
Bergout	1.164	0.003	2.432	0.004	2.088	0.007
Bergout Bis	1.145	0.003	2.422	0.007	2.116	0.004
Casteret	1.177	0.003	2.447	0.006	2.082	0.005
Casteret bis	1.148	0.003	2.427	0.004	2.113	0.005
Soulé	1.144	0.002	2.414	0.005	2.110	0.005
Soulé bis	1.138	0.003	2.409	0.008	2.122	0.005
Borce route	1.168	0.002	2.442	0.006	2.091	0.004
Borce route bis	1.160	0.004	2.434	0.006	2.100	0.004
<i>Espagne</i>						
Villanua	1.151	0.004	2.433	0.007	2.112	0.005
Villanua Bis	1.149	0.003	2.434	0.005	2.117	0.004
Canfran estacion	1.145	0.003	2.415	0.008	2.107	0.005
Canfran estacion Bis	1.143	0.004	2.430	0.009	2.118	0.009

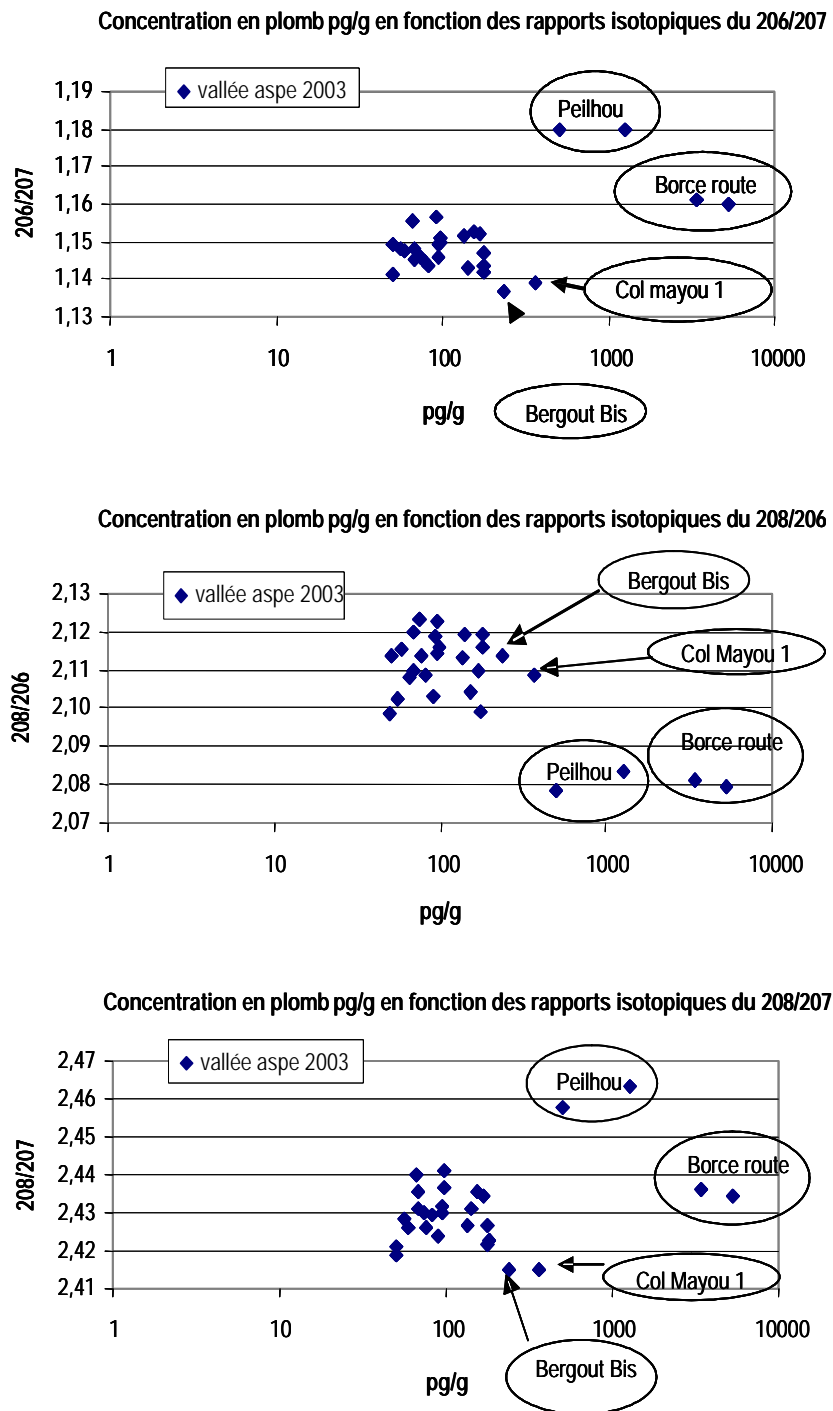


Figure 16: Concentration du plomb en (pg/g) en 2003 en fonction des rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/206 et 208/207.

### III.2.2. Concentrations et signatures isotopiques du plomb en 2004

Comme pour l'évènement neigeux de 2003, les rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/207 et 208/206 sont représentés en fonction des concentrations en plomb pour l'hiver 2004 dans les figures 17.

La plupart des échantillons (n=23) présente une concentration en plomb de  $242 \pm 136$  pg/g ( $103 \pm 45$  pg/g en 2003) avec des rapports isotopiques du plomb 206/207 de  $1.145 \pm 0.004$ , 208/206 de  $2.114 \pm 0.005$  et 208/207 de  $2.421 \pm 0.008$ .

Les résultats d'analyses du plomb des sites borce route et Peilhou présentés précédemment dans les tableaux 8, 11 et 12 sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

sites	années	206/207	2s	208/207	2s	208/206	2s	Pb (pg/g)	RSD %
Peilhou	2004	1,1797	0,0000	2,4605	0,0039	2,0812	0,0035	1306	22
Borce Route	2004	1,1605	0,0007	2,4352	0,0015	2,0805	0,0013	575	3
Peilhou	2003	1,1699	0,0020	2,4531	0,0007	2,0957	0,0038	884	61
Borce Route	2003	1,1640	0,0052	2,4381	0,0056	2,0957	0,0063	4406	47

Les sites de Borce route et Peilhou enregistrent, comme pour 2003, les concentrations les plus fortes avec un plomb plus radiogénique que les autres échantillons (figure 17, tableau 12). Les caractéristiques du plomb, résumés dans le tableau ci-dessous, montrent encore que ces sites sont soumis à la remise en suspension de particules locales riches en plomb avec une forte composante radiogénique. Néanmoins, les rapports isotopiques sont différents, de ceux de 2003, avec un plomb plus radiogénique en 2004.

La similitude des résultats, sur ces sites de bord de route, valide l'hypothèse du chapitre précédent qui attribue l'origine du plomb à la mise en suspension des particules du trafic routier issues du bruit de fond de la vallée.

Quant aux échantillons Casteret et Bergout Bis de rapports isotopiques radiogéniques significativement différents de leurs duplicats et similaires aux échantillons de Peilhou et Borce route (figure 16, tableau 8) ils confirment la conclusion, du chapitre I de la partie II, que des particules du sol ont été échantillonnées en basse vallée.

Les duplicats des sites Mayou 1 et Cabanne Grosse présentent des signatures et des concentrations en plomb différentes (annexe 1). Toutefois, les signatures isotopiques du plomb se recoupent dans l'erreur de mesure (figure 17, tableau 12). Comme pour 2003, il semble que le site Mayou 1 soit soumis à différents apports de plomb. Aussi, l'échantillon cabane Grosse qui se situe à la même altitude que Mayou 1, sur le versant opposé de la vallée, présente des signatures isotopiques identiques à l'échantillon col Mayou 1 (tableau 11). Vu les erreurs de mesures pour une probabilité supérieure à 95% de confiance il n'est pas possible de discriminer les

signatures du plomb. Cependant, les concentrations en plomb les plus élevées (234 pg/g et 723 pg/g) des duplicats à cette altitude correspondent aux rapports isotopiques 206/207 de 1.141-1.148, ce qui suggère un apport supplémentaire du plomb de particules éoliennes.

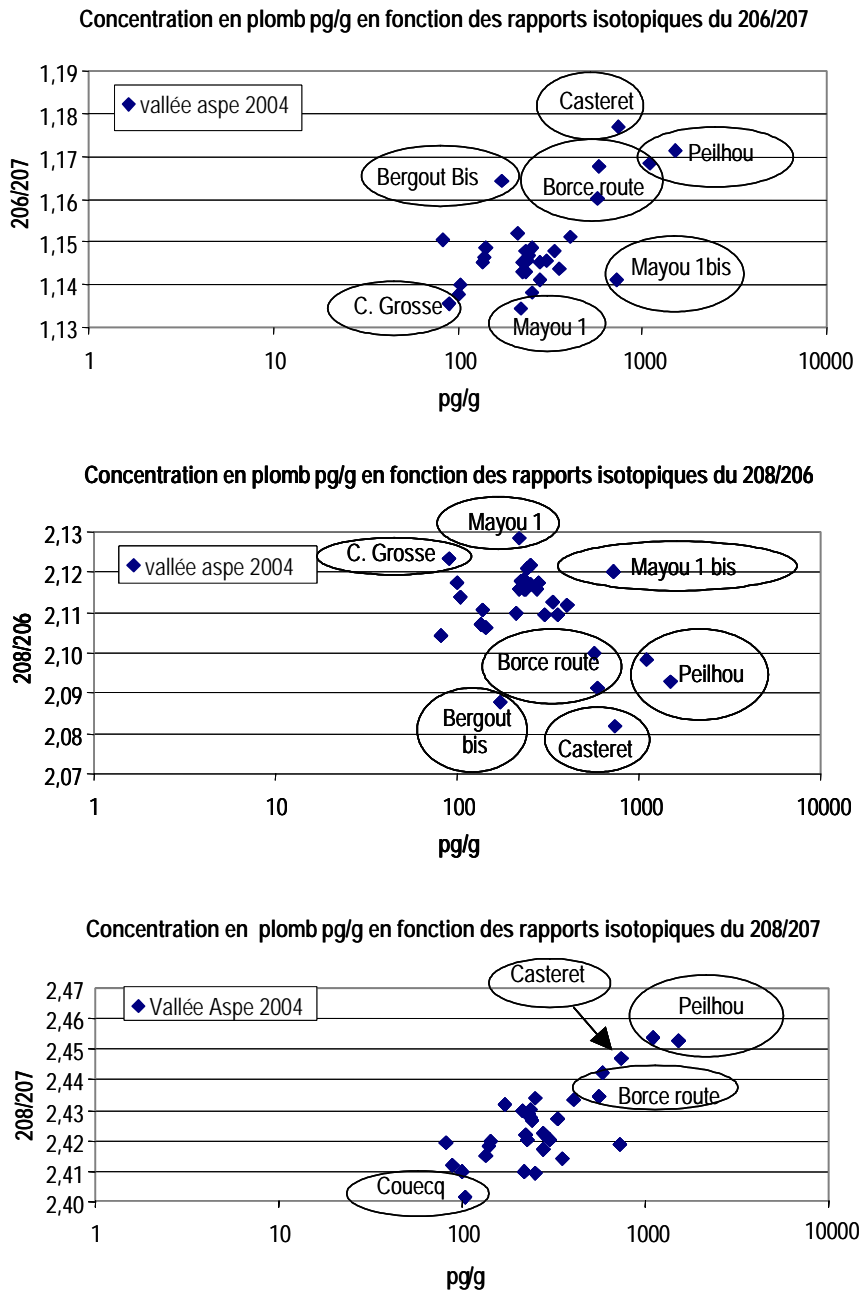


Figure 17: Concentration du plomb en (pg/g) en 2004 en fonction des rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/206 et 208/207.

**En conclusion**, les rapports isotopiques du plomb en fonction des concentrations en plomb ne présentent pas une relation linéaire caractéristique d'un mélange binaire du fait de la multiplicité des sources du plomb dans les échantillons de neige de la vallée d'Aspe.

### III.3. Répartition spatiale des signatures isotopiques du plomb

Les caractéristiques spatiales des sites, dans la vallée, et la distribution des signatures isotopiques du plomb permettent de déterminer les processus de dépôt qui contrôlent les apports du plomb (comme pour l'étude des ETM, partie II).

Les signatures isotopiques du plomb sur les sites éloignés sont moins radiogéniques en 2004 qu'en 2003 (tableau 13, figure 18). Et les sites intermédiaires voient des signatures homogènes 1.145 (2.113) entre 2003 et 2004 (tableau 13, figure 18). Le plomb mesuré à proximité de la route est moins radiogénique en 2004 qu'en 2003, toutefois les valeurs des rapports isotopiques se recoupent dans leurs intervalles d'erreur. Ces sites en bord de route sont hétérogènes tant dans leurs signatures isotopiques, que dans leurs concentrations et leurs facteurs d'enrichissement en plomb (tableau 13, figure 18).

Les signatures isotopiques du plomb ( $206/207$ ,  $208/207$  et  $208/206$ ) en fonction de la distance à la route dans la basse et la haute vallée sont présentées dans le tableau 13.

Tableau 13: Rapports isotopiques du plomb selon le type de site durant les hivers 2003 et 2004.

Hiver 2003	206/207 (s)	208/207 (s)	208/206 (s)	Pb (pg/g) (s)	FE <sub>Rb</sub> (Pb) (s)
site éloigné n=10	1,148 ± 0,006	2,430 ± 0,007	2,114 ± 0,007	111 ± 56	44 ± 14
site intermédiaire n=9	1,145 ± 0,003	2,426 ± 0,006	2,112 ± 0,008	105 ± 57	33 ± 13
site intermédiaire Basse vallée n=5	1,146 ± 0,003	2,427 ± 0,007	2,111 ± 0,008	63 ± 12	23 ± 1
site intermédiaire Haute vallée n=4	1,145 ± 0,002	2,426 ± 0,005	2,113 ± 0,010	158 ± 43	46 ± 6
site à proximité de la route n=8	1,160 ± 0,013	2,440 ± 0,013	2,095 ± 0,016	1378 ± 1979	384 ± 432
Hiver 2004	206/207 (s)	208/207 (s)	208/206 (s)	Pb (pg/g) (s)	FE <sub>Rb</sub> (Pb) (s)
site éloigné n=8	1,142 ± 0,006	2,415 ± 0,008	2,117 ± 0,008	211 ± 215	77 ± 50
site intermédiaire n=8	1,145 ± 0,004	2,420 ± 0,007	2,113 ± 0,005	269 ± 68	92 ± 18
site intermédiaire Basse vallée n= 4	1,144 ± 0,004	2,418 ± 0,008	2,115 ± 0,005	304 ± 48	83 ± 19
site intermédiaire Haute vallée n= 4	1,147 ± 0,005	2,422 ± 0,006	2,111 ± 0,005	234 ± 72	99 ± 22
site à proximité de la route n=12	1,153 ± 0,011	2,433 ± 0,012	2,109 ± 0,011	476 ± 421	161 ± 150

*n= nombre d'échantillons*

#### III.3.1. Les signatures du plomb en fonction du type de site

##### III.3.1.1. Les sites éloignés

Les sites éloignés de la vallée présentent un plomb moins radiogénique en 206/207 ( $p < 0.04$ ) et en 208/207 ( $p < 7.10^{-4}$ ) en 2004 par rapport à l'évènement neigeux de 2003. Les concentrations en plomb et les facteurs d'enrichissement sont plus élevés mais non significativement ( $p < 0.20$ ).

Cette évolution temporelle peut être associée (i) à des masses d'air de secteur océanique en 2003 et de signatures isotopiques :  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  respectivement de  $1.148 \pm 0.006$ ,  $2.114 \pm 0.007$  et  $2.430 \pm 0.007$ , et, en 2004, à des masses d'air du secteur continental européen respectivement de :  $1.142 \pm 0.006$ ,  $2.117 \pm 0.008$  et  $2.415 \pm 0.008$  ou (ii) à l'évolution mondiale des sources du plomb atmosphérique.



### III.3.1.2. Les sites intermédiaires

Les sites intermédiaires de la vallée présentent des signatures homogènes tant dans la basse vallée que dans la haute vallée pour 2003 et 2004 (tableau 13).

En 2003, les concentrations et les facteurs d'enrichissement sont significativement différents entre la basse et haute vallée ( $p < 0.006$ ) (chapitre II.3.1.2). Toutefois, les signatures du plomb sont similaires et l'apport du plomb plus important dans la haute vallée serait issu de la même source que celui mesuré dans la basse vallée. Néanmoins, les masses d'air dans la vallée ne semblent pas s'être mélangées (partie II, chapitre 3.2). Ce qui suppose que, suivant les conditions journalières climatologiques, les dépôts atmosphériques fluctuent en quantité mais pas dans leur origine.

En 2004, les apports du plomb sont similaires tant dans leur origine (signatures isotopiques et facteurs d'enrichissement) que dans leurs apports (concentration) (tableau 13).

### III.3.1.3. Les sites de bord de route

Les sites à proximité de la route ne sont pas soumis aux mêmes apports du plomb, on peut distinguer deux groupes (tableau 14) :

Tableau 14: Rapports isotopiques et concentrations du plomb des sites en bord de route durant les hivers 2003 et 2004.

	Hiver 2003				Hiver 2004			
	206/207 (2s)	208/207 (2s)	208/206 (2s)	Pb en pg/g (s)	206/207 (2s)	208/207 (2s)	208/206 (2s)	Pb en pg/g (s)
Peilhou	1,180 ± 0,002	2,463 ± 0,002	2,084 ± 0,003	1263 ± 14	1,171 ± 0,002	2,453 ± 0,008	2,093 ± 0,005	1511 ± 25
Peilhou Bis	1,180 ± 0,002	2,458 ± 0,002	2,079 ± 0,004	505 ± 6	1,168 ± 0,006	2,454 ± 0,006	2,098 ± 0,008	1102 ± 12
Borce Route	1,161 ± 0,001	2,436 ± 0,001	2,081 ± 0,003	3440 ± 2	1,160 ± 0,008	2,434 ± 0,012	2,100 ± 0,007	565 ± 11
Borce route Bis	1,160 ± 0,002	2,434 ± 0,002	2,080 ± 0,002	5373 ± 0	1,168 ± 0,004	2,442 ± 0,011	2,091 ± 0,007	586 ± 10
<b>Groupe 1</b>	<b>1,170 ± 0,011</b>	<b>2,448 ± 0,015</b>	<b>2,081 ± 0,002</b>	<b>2645 ± 2203</b>	<b>1,167 ± 0,005</b>	<b>2,446 ± 0,009</b>	<b>2,096 ± 0,004</b>	<b>941 ± 454</b>
Villanua					1,151 ± 0,008	2,433 ± 0,013	2,112 ± 0,01	403 ± 7
Villanua Bis					1,149 ± 0,006	2,434 ± 0,01	2,117 ± 0,008	251 ± 4
Canfran estacion					1,145 ± 0,005	2,415 ± 0,014	2,107 ± 0,009	136 ± 2
Canfran estacion Bis					1,143 ± 0,007	2,43 ± 0,017	2,118 ± 0,016	234 ± 5
entrée tunnel	1,153 ± 0,003	2,435 ± 0,004	2,104 ± 0,006	155 ± 2	1,143 ± 0,007	2,421 ± 0,012	2,118 ± 0,009	226 ± 4
entrée tunnel bis	1,151 ± 0,003	2,441 ± 0,004	2,116 ± 0,009	98 ± 2	1,145 ± 0,004	2,428 ± 0,006	2,116 ± 0,008	237 ± 5
Forges d'Abel	1,152 ± 0,002	2,427 ± 0,003	2,113 ± 0,007	136 ± 1	1,145 ± 0,004	2,422 ± 0,012	2,116 ± 0,006	222 ± 4
Forges d'Abel bis	1,148 ± 0,005	2,428 ± 0,006	2,102 ± 0,009	56 ± 1	1,147 ± 0,004	2,427 ± 0,011	2,121 ± 0,01	241 ± 6
<b>Groupe 2</b>	<b>1,151 ± 0,002</b>	<b>2,433 ± 0,007</b>	<b>2,109 ± 0,007</b>	<b>111 ± 44</b>	<b>1,146 ± 0,003</b>	<b>2,426 ± 0,007</b>	<b>2,116 ± 0,004</b>	<b>244 ± 74</b>

#### Groupe 1 : (sites de Peilhou et Borce route) :

Les signatures  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  sont radiogéniques avec respectivement 1.167-1.170 et 2.081-2.096. Ces valeurs correspondent aux signatures du plomb mesurées dans le tunnel du Somport la nuit dans les PM<sub>2.5</sub> et les poussières de route respectivement de  $1.191 \pm 0.016$  et  $1.164 \pm 0.009$  (chapitre F).

Ces sites se situent dans l'axe de la vallée et semblent soumis à la remise en suspension de particules issues du bruit de fond de la vallée.

**Groupe 2 : (sites de Villanua, Canfran estacion, entrée tunnel et Forges d'Abel) :**

(i) en 2003, les signatures  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , respectivement de  $1.151 \pm 0.002$  et  $2.109 \pm 0.007$ , se présentent sur une droite de mélange entre les signatures du plomb des sites éloignés (tableau 13) et des sites de bord de routes du groupe 1 (tableau 14). Ces sites présentent des concentrations en plomb de  $111 \pm 44$  pg/g qui ne diffèrent pas du plomb mesuré sur les sites éloignés et intermédiaires (tableau 13).

(ii) en 2004, les signatures  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , respectivement de  $1.146 \pm 0.003$  et de  $2.116 \pm 0.004$ , et les concentrations du plomb  $244 \pm 74$  pg/g à proximité de la route sont équivalentes aux sites intermédiaires (tableau 13) suggérant une source commune du plomb et une influence du plomb issu du trafic routier nulle.

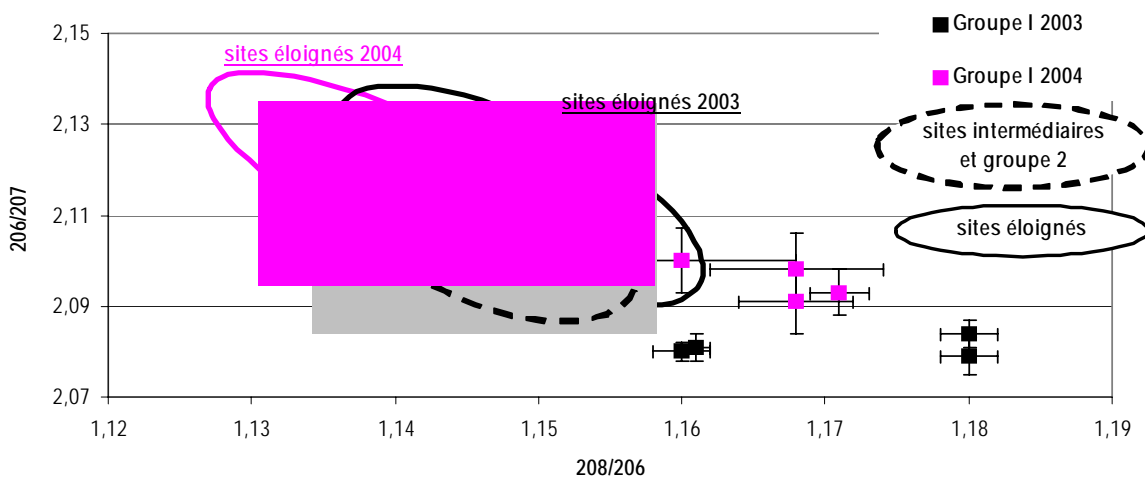


Figure 18: Signatures isotopiques du plomb,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en fonction du  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , dans les neiges en 2003 et 2004 en fonction du type de site (voir texte, chapitre III.3.1).

### III.3.2. Caractéristiques du plomb en bord de route

Dans les chapitres II.3.2 et II.3.3, les concentrations en plomb en bord de route ont été attribuées à la conséquence du trafic routier (directe et indirecte) et les FE ont montré un apport anthropique très marqué. Dans le chapitre précédent, les signatures du plomb en 2003 et en 2004 des sites à proximité de la route ont permis de distinguer deux groupes (tableau 14).

#### III.3.2.1. Hiver 2003

Les sites de Peillhou et Borce route du **groupe 1** sont caractérisés par des concentrations et des facteurs d'enrichissement en plomb très importants (tableau 14, figure 19). Ces résultats suggèrent que les sources du

plomb ne sont pas minérales mais cette composante radiogénique est issue **d'une source anthropique inconnue**. Ce plomb peut être issu de l'entretien des routes (dessalage), des travaux effectués à l'entrée du tunnel, des additifs utilisés dans l'agriculture (Roy et Négrel, 2001, chapitre A) ou encore de l'origine crustale mesurée dans l'étude du tunnel du Somport (chapitre F, partie I).

Quant aux échantillons du **groupe 2**, situés avant l'entrée du tunnel, ils montrent des  $FE_{Rb}(Pb)$  inférieurs au groupe 1 (figure 19) et des concentrations dans le même rang de valeurs que les sites de la haute vallée (tableau 13). Le plomb du groupe 2, en  $^{206}Pb/^{207}Pb$  ( $^{208}Pb/^{206}Pb$ ) de 1.151 (2.109), témoigne d'une source plus radiogénique que le plomb mesuré sur les autres sites de la haute vallée (tableau 8). Les sites de bord de route du groupe 2 sont caractérisés par des apports en plomb similaires à la haute vallée mais avec une composante naturelle plus importante. **Ces différences spatiales du plomb témoignent encore qu'en 2003 les masses d'air ne se sont pas mélangées (chapitre II. 3.2).**

### III.3.2.2. Hiver 2004

Le plomb en 2004 au bord des routes est issu de l'apport minéral particulière. Par ailleurs, les facteurs d'enrichissements plus élevés s'expliquent par la persistance dans l'environnement du plomb émis par les essences plombées antérieures à 2000 (chapitre II.3.3).

En 2004 les signatures en bord de route présentent le schéma suivant :

**Groupe 1** : les sites sont caractérisés par des concentrations en plomb de 565-1510  $\mu g/g$  avec des  $FE_{Rb}(Pb)$  témoignant d'une source anthropique et des signatures très radiogéniques similaires à l'hiver 2003 (tableau 14, figure 19).

**Groupe 2** : les sites sont caractérisés par des concentrations en plomb de 136-403  $\mu g/g$  et des  $FE_{Rb}(Pb)$  similaires aux sites éloignés et intermédiaires de la vallée comme en 2003 (tableau 13, figure 19). Contrairement à 2003, les signatures du groupe 2 en  $^{206}Pb/^{207}Pb$  ( $^{208}Pb/^{206}Pb$ ) de 1.146 (2.116) sont similaires aux sites intermédiaires 1.145 (2.113) (tableaux 13 et 14, figure 19).

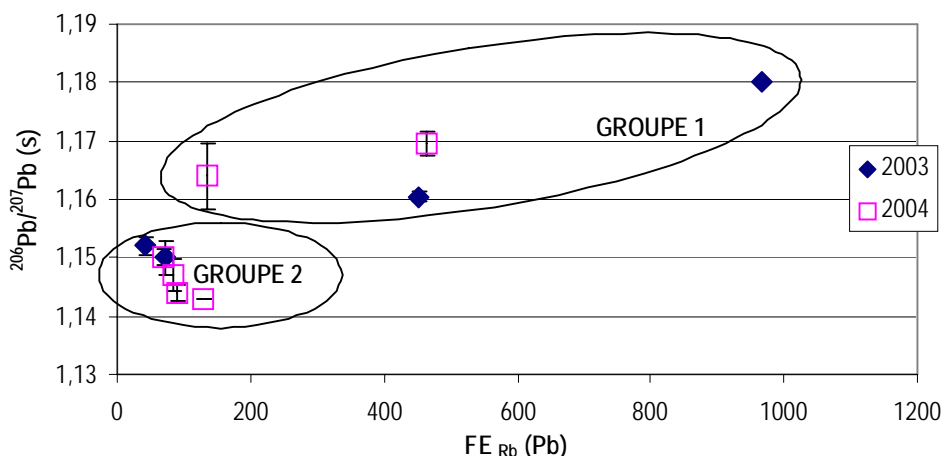


Figure 19: Rapports isotopiques 206/207 en fonction des facteurs d'enrichissement du plomb des sites en bord de route.

Comme en 2003, les signatures les plus radiogéniques, les concentrations et les FE les plus forts ont été mesurés sur les sites du groupe 1 Peilhou et Borce route. Il paraît alors évident que le plomb mesuré sur ces sites est issu d'un apport local. Cependant, son origine, naturelle ou anthropique, est encore inconnue. Des signatures radiogéniques du plomb dans l'environnement ont été mesurées dans les dépôts humides du continent Nord Américain avec un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1.165-1.201 (Simonetti et al., 2000b et 2000c; Desjardins et al., 2004), dans les poussières du Sahara avec un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1.199 (Grousset et al., 1994) et dans des émissions industrielles avec un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1.18-1.22 (Véron et al., 1999). Seules les mesures présentées par Roy et Négrel, 2001, dans les additifs carbonatés et les fertilisants utilisés par l'agriculture possèdent une composition isotopique radiogénique en  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) de 1.16-1.50 (1.16-2.03) qui répondent plus à la réalité de la Vallée d'Aspe. Néanmoins, les mesures de Roy et Négrel, 2001, présentent des valeurs très étendues et il n'existe pas de référence sur les matériaux de construction pour définir cette source. Le calcul des facteurs d'enrichissement n'est peut être pas adapté aux dépôts humides (chapitre II.2.2.1.1). Par ailleurs, la source radiogénique du plomb mesuré dans la vallée peut être simplement issue de la mise en suspension des particules éoliennes locales très radiogéniques en  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) de  $1.191 \pm 0.016$  ( $2.095 \pm 0.027$ ) (figure 20 et chapitre F).

Quant aux échantillons du deuxième groupe (tableau 14, figure 19), leurs concentrations, leurs  $\text{FE}_{\text{Rb}}$  et leurs signatures isotopiques présentent des valeurs similaires aux sites intermédiaires de la vallée d'Aspe. La vallée d'Aspe est alors caractérisée par du plomb plus radiogénique que le plomb issu de la pollution de fond. Durant l'hiver 2004 les masses d'air de la vallée semblent s'être mélangées (partie II.3) et avoir ainsi entraîné un dépôt homogène du plomb.

### III.4. Origine du plomb dans les neiges de la vallée d'Aspe

Les signatures du plomb mesurées dans les dépôts de la vallée d'Aspe sont comparées avec les signatures du plomb des émissions anthropiques et des mesures réalisées dans différents compartiments environnementaux (chapitre A). Les rapports isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en fonction du  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  sont présentés dans la figure 20. En considérant que le plomb mesuré sur les sites éloignés de la vallée est significatif de la pollution de fond, les apports en plomb de cette pollution sont caractérisés pour 2003 et pour 2004.

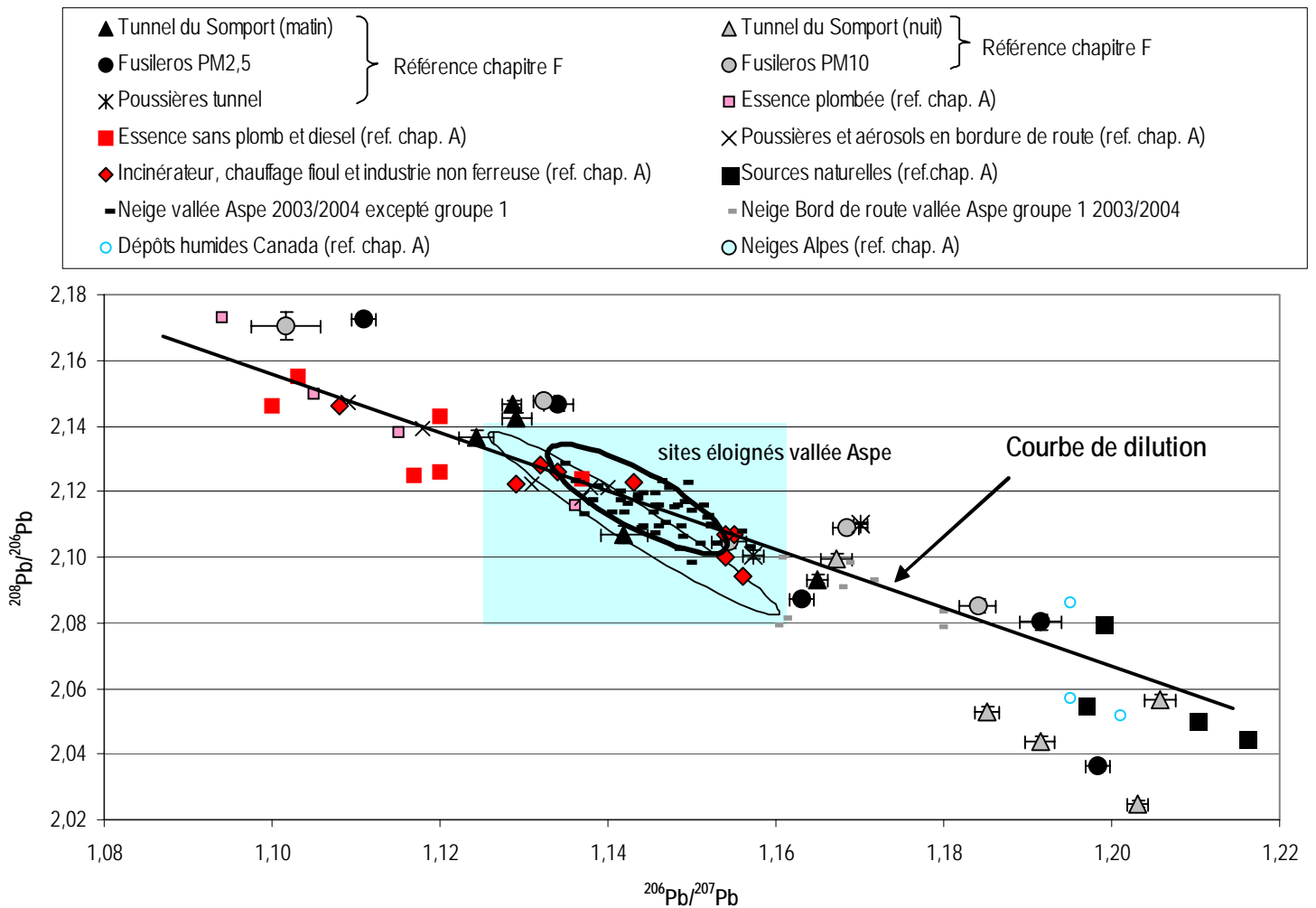


Figure 20: Rapports isotopiques du plomb  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en fonction du  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  des neiges de la vallée d'Aspe, des Alpes et du Canada, des sources industrielles, naturelles, des essences, et des poussières de route (chapitres A et F).

Le plomb dans les échantillons de neiges de la vallée d'Aspe a une composition isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  respectivement de  $1.145 \pm 0.007$ ,  $2.423 \pm 0.011$  et  $2.115 \pm 0.007$ .

Ces valeurs mesurées dans la vallée d'Aspe sont comparables aux valeurs mesurées par Veysseyre et al., 2001a, dans les neiges fraîches des Alpes en 1999 avec des valeurs moyennes de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de  $1.145 \pm 0.006$  (figure 20) mais avec un rapport  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de  $2.417 \pm 0.007$  moins radiogénique. Dans cette étude, les auteurs suggèrent une influence des sources industrielles et du transport des masses d'air à grande échelle. Les signatures isotopiques dans la vallée correspondent également à des émissions anthropiques industrielles du secteur métallurgiques, des incinérateurs et du chauffage domestique (figure 20).

Néanmoins, nous avons vu qu'en 2003 les masses d'air étaient principalement issues du secteur océanique (partie I). Si on considère que ces mouvements sont liés à ceux du Gulf stream, il est alors évident de mesurer des signatures plus radiogéniques en 2003 qu'en 2004. En effet, la composition du plomb du continent nord américain est radiogénique (Simonetti et al., 2000b et 2000c, Desjardins et al., 2004) (figure 20). Toutefois, les masses d'air qui ont balayé le secteur océanique et le secteur Ouest de la France, ont enregistré une partie du

plomb atmosphérique français. Dans ce cas, en 2004, les échantillons de neiges qui enregistrent un plomb moins radiogénique et similaire à celui des Alpes en 208/207 ( $2.415 \pm 0.008$ ) (Veyseyre et al., 2001a) est caractéristique de la pollution de fond du continent européen (partie I).

Des mesures sur des sites ruraux européens entre 1995 et 1997 (chapitre A) montrent des signatures similaires à celles de la vallée. Les auteurs (Chiarada et Cupelin, 2002, Flament et al., 2002) présumant une contribution actuelle des sources industrielles en France plus importante depuis la diminution de l'utilisation des essences plombées. Toutefois, les émissions du plomb des automobiles ne sont pas négligeables puisque, d'une part la teneur en plomb est limitée à 5mg/L et que le parc automobile ne cesse d'augmenter en Europe, et, d'autre part que l'utilisation du plomb comme additif dans les essences est encore largement utilisé en Afrique. De plus, les mesures réalisées dans les essences sans plomb et le diesel montrent qu'une composante relativement non radiogénique est toujours émise dans l'atmosphère. D'ailleurs, ce signal semble toujours observé aux bords des routes (figure 20). Les mesures réalisées dans le tunnel du Somport et à sa sortie (chapitre F, figure 19) montrent également que le plomb émis par le trafic comporte une composante peu radiogénique en  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) de  $1.138 \pm 0.017$  ( $2.125 \pm 0.024$ ).

Aussi, le plomb issu des activités de la métallurgie, particulièrement de l'industrie de l'acier (CITEPA, 2005), est responsable à 60 % des émissions du plomb (Flament et al., 2002). Dans le nord de la France, les minerais utilisés par une industrie sont particulièrement radiogéniques. Cette usine possède le triste record des émissions particulières en France avec 6000t/an (Véron et al., 1999). Néanmoins, son impact dans la vallée d'Aspe n'est pas enregistré. Quant à l'industrie des métaux non ferreux, elle possède des compositions isotopiques du plomb qui peuvent avoir un impact sur la pollution de fond de la vallée (Véron et al., 1999, Franssens et al., 2004).

**En conclusion**, la pollution de fond se caractérise par le mélange des sources du plomb à l'atmosphère sur une droite de dilution des rapports isotopiques du plomb, de pente -0.98569 pour  $R=0.974$  et  $p<10^{-4}$  (figure 20). Cette droite définit les sources de la pollution de fond que la vallée enregistre : (i) un plomb peu radiogénique issu des industries manufacturières européennes (hors métaux ferreux), du chauffage domestique et du secteur automobile et (ii) un plomb plus radiogénique des incinérateurs européens, de la pollution de fond du secteur Nord américain en 2003 et des émissions naturelles du plomb.

## III.2. Les rapports isotopiques en fonction des concentrations du plomb

Dans cette partie, les relations entre les rapports isotopiques et les concentrations du plomb, dans les échantillons de neige, sont déterminées. En effet, s'il existe une relation linéaire du type  $y=ax+b$  entre les concentrations et les rapports isotopiques du plomb sur la série d'échantillons, alors, les sources du plomb seront issues d'un simple mélange de dilution entre le plomb naturel et la source anthropique.

### III.2.1. Concentrations et signatures isotopiques du plomb en 2003

Dans les figures 16, les rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/207 et 208/206, sont représentés en fonction des concentrations en plomb mesurées dans les neiges fraîches de la vallée Aspe en 2003.

**La plupart des échantillons (n=22) ont des concentrations de  $103 \pm 45$  pg/g avec des rapports isotopiques 206/207 de  $1.148 \pm 0.004$ , 208/206 de  $2.112 \pm 0.007$  et 208/207 de  $2.430 \pm 0.006$ .**

Les sites de *Borce route* et *Peilhou* enregistrent les concentrations en plomb les plus fortes avec un plomb plus radiogénique qui diffère des autres échantillons (figure 16, tableau 11). Ces sites à proximité de la route sont donc soumis à un dépôt de particules locales riches en plomb. Toutefois, ce plomb n'est pas lié à la source non radiogénique du trafic routier (chapitre A) mais à la mise en suspension de particules par le transport routier. Il semble que ces sites soumis à la remobilisation des particules aient (i) une origine naturelle locale (radiogénique) issue du bruit de fond de la vallée de composition isotopique en 206/207 (208/206) de  $1.191 \pm 0.016$  ( $2.055 \pm 0.0025$ ) (chapitre F) ou (ii) du mélange de particules anthropiques-naturelles issues du dessalage des routes (Hautala et al., 1995) ou (ii) issues des activités agricoles (Roy et Négrel, 2001).

Quant aux échantillons Col Mayou 1 et Bergout bis, ils présentent des concentrations en plomb supérieures aux autres échantillons respectivement de 237 pg/g et de 367 pg/g. Leurs rapports isotopiques sont moins radiogéniques que leurs duplicats de prélèvement mais ils se recoupent dans l'erreur de mesure (tableau 11). Ces résultats confirment les conclusions, du chapitre 1 de la partie II, pour l'échantillon Bergout bis qui a été écarté de l'étude des ETM. Néanmoins, pour le site Col Mayou (1 et 1bis) les concentrations en ETM ne présentent pas d'anomalie : les résultats sont issus de mesures effectuées en duplicat sur deux analyses réalisées à un an d'intervalle et avec une RSD maximale pour la mesure du manganèse et du plomb de 4%.

## Conclusion

Le prélèvement de neiges fraîches permet de caractériser les apports de fond et les apports locaux des éléments métalliques traces et ultra-traces (ETM) en zone de montagne. La détermination des concentrations, des facteurs d'enrichissement et des rapports élémentaires des ETM, ainsi que les rapports isotopiques du plomb, en fonction de la variabilité spatiale des sites d'échantillonnage a montré que la vallée d'Aspe était faiblement enrichie en ETM, et que ce site de montagne, était témoin des sources anthropiques atmosphériques de l'hémisphère nord. Dans sa partie haute, la vallée est soumise exclusivement au transport de fond et à la mise en suspension de particules crustales éoliennes. Dans sa partie basse, la vallée est soumise à la source locale du chauffage domestique et/ou à l'influence des UIOM du piémont pyrénéen. Les conditions synoptiques, de nord-ouest en 2003 et de nord-est en 2004, sont mises en évidence par une composition différente des dépôts neigeux sur les sites éloignés et également par leur impact sur l'écoulement local des masses d'air et donc sur les dépôts neigeux. En ce qui concerne l'influence du trafic routier, très faible, les mesures réalisées en bord de route n'ont pu évaluer son impact.

La pollution de fond sur les Pyrénées occidentales a pu être définie à partir de l'étude des sites éloignés. Les dépôts neigeux apportent à la vallée des ETM principalement sous forme dissoute. Les concentrations des éléments U, Cd, Al, Pb sont très faibles et comparables aux concentrations mesurées dans les cercles polaires. Les niveaux de concentrations des éléments Zn, Cu, V, Cr et Sb sont significativement plus élevés. Le transport des masses d'air à grande échelle entraîne un enrichissement des dépôts en antimoine, cadmium, zinc, cuivre, étain et plomb, que l'on associe aux émissions des pays industrialisés. Les concentrations de cadmium et de plomb mesurées témoignent de la baisse des émissions européennes et mondiales.

Le zinc et le cuivre sont plus enrichis dans les Pyrénées que dans les Alpes. Les rapports Zn/Cu et V/Cr montrent que, contrairement aux Alpes, la vallée d'Aspe est éloignée des émissions de l'industrie manufacturière. Les rapports Zn/Cu et Sb/Cd coïncident avec des émissions plus locales liées à l'UIOM du piémont.

Les signatures isotopiques du plomb sont moins radiogéniques en situation de flux de nord-est qu'en situation de nord-ouest. Elles discriminent la pollution de fond du continent européen industrialisé et celle issue en partie du domaine océanique.

Les conditions synoptiques de flux de nord associées à des vents forts influencent l'écoulement dans la vallée et les situations de blocage dans la basse vallée.

Ainsi, en 2003, alors que le flux synoptique alimente la partie haute de la vallée, les vents forts entraînent la mise en suspension et le dépôt de particules minérales (figure 21). Les écoulements locaux sont alors bloqués à environ 1000m. Ces écoulements locaux sont caractérisés par un dépôt homogène de l'antimoine certainement issu du chauffage domestique des villages de la basse vallée. Les signatures isotopiques du



plomb mettent en évidence que le plomb mesuré est issu du mélange du bruit de fond géochimique de la vallée d'Aspe et du dépôt neigeux de la pollution de fond.

En 2004, la situation est différente, les points sommitaux sont toujours soumis au flux synoptique mais les parties basse et haute de la vallée subissent un écoulement local qui permet le mélange des masses d'air (figure 21). Les neiges de 2004 montrent toujours des apports locaux enrichis en antimoine et une source du plomb plus radiogénique que la pollution de fond. Dans la vallée, le plomb atmosphérique a une origine crustale.

Cependant, deux sites en bord de routes présentent des résultats particuliers pour 2003 et 2004 : le plomb est très radiogénique et les facteurs d'enrichissement sont très élevés. Ce résultat montre (i) que le calcul des facteurs d'enrichissement dans la fraction acido-soluble des dépôts neigeux n'est pas adapté à ce type d'étude (ii) qu'une source anthropique locale est radiogénique (ii) que l'apport minéral des roches de la vallée est particulièrement enrichi en plomb. Dans le cas (i) les échantillons n'ont pas subi d'attaque totale acide (minéralisation totale des ETM) et les différences de solubilité entre l'élément de référence Al et les ETM biaisent le calcul des facteurs d'enrichissement ( $FE_{Al}$ ). L'utilisation du rubidium comme élément de référence s'avère apparemment plus judicieuse.

Le prélèvement et la décontamination du matériel ont révélé des erreurs de protocole. Certains sites se sont avérés soumis à un dépôt de particules supplémentaires. Des duplicats de prélèvement ont présenté des écarts à la moyenne de concentration supérieure à 100%. Une contamination en zinc, du protocole de nettoyage, aurait nécessité le suivi qualité de l'eau ultra pure à chaque vaisselle, utile à ce type d'étude. La représentativité de l'échantillonnage s'est avérée satisfaisante sur l'ensemble des prélèvements et la sélection des échantillons a permis l'étude des dépôts essentiellement humides ( $<0.2\mu m$ ).

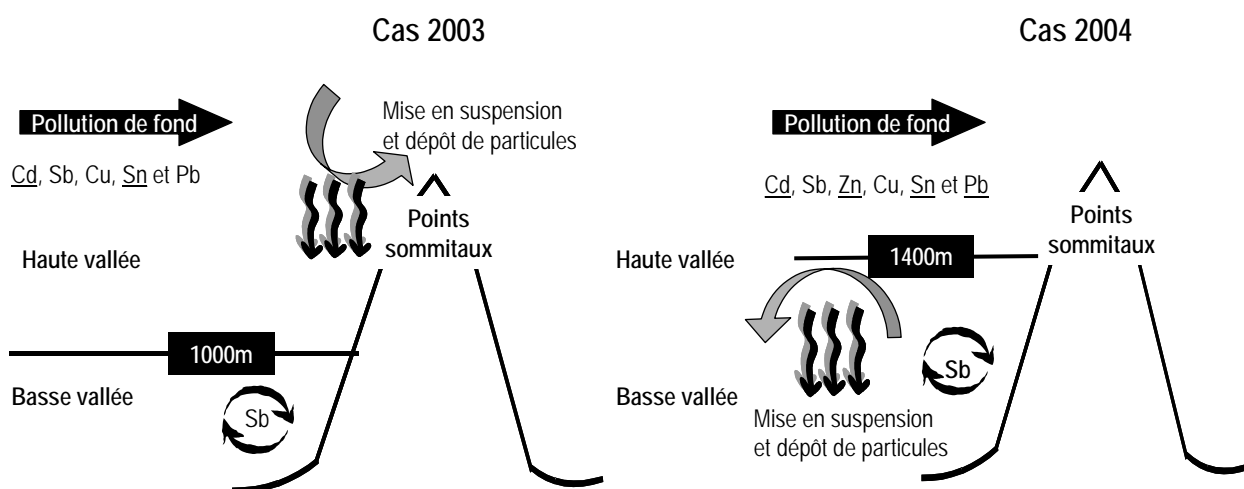


Figure 21 : Représentation schématique des apports anthropiques des ETM dans les neiges de la vallée d'Aspe en 2003 et 2004.

# **Evolutions temporelles et spatiales des dépôts humides dans la vallée d'Aspe**



## Résumé

Cette partie, est consacrée à l'étude de la variabilité des ETM dans les dépôts humides de la vallée d'Aspe en fonction des paramètres hydrologiques et des conditions synoptiques. Les conditions synoptiques correspondent aux conditions affectant le transport et la dispersion des éléments. Les flux sont globalement de secteur ouest avec quelques situations du sud et d'est. L'étude des écoulements de masses d'air permet de déterminer l'impact du transport à grande échelle sur les émissions locales dans la vallée et d'identifier la pollution transfrontière de la pollution locale.

Le but de cette étude est (i) de documenter les gammes de concentration des ETM dans les dépôts humides des Pyrénées occidentales et de l'Europe méridionale, (ii) de définir les sources atmosphériques des ETM dans une vallée de montagne et (iii) de caractériser les variations spatio-temporelles des dépôts dans la vallée d'Aspe.

Pour cela, des dépôts humides ont été prélevés dans la basse et la haute vallée d'Aspe, de mars 2003 à juillet 2004, avec un pas de temps de 14 jours (chapitre B.2). Les concentrations en ETM (Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U) ainsi que les rapports isotopiques du plomb ont été déterminés dans la fraction acido-soluble dans 68 prélèvements de dépôts atmosphériques (chapitre C).

La vallée d'Aspe présente des niveaux de concentrations et des rapports isotopiques du plomb d'un site de fond caractéristique de l'hémisphère nord. L'apport minéral est la source prépondérante locale et l'apport anthropique humide caractérise la pollution du transport de fond à grande échelle et du piémont des Pyrénées. Les prélèvements effectués en basse vallée permettent de caractériser l'impact des émissions locales sur la pollution de fond, elle-même déterminée à partir de la collecte d'échantillons en haute vallée d'Aspe. Les périodes particulières de concentrations plus élevées, de pH acide, et de rapports isotopiques du plomb distincts font l'objet d'une étude plus précise. Des apports de poussières minérales enrichies en polluants caractérisent les flux de sud et d'ouest. Tandis que les flux de nord se caractérisent par des aérosols enrichis en ETM plus solubles. Ces flux de nord entraînent fréquemment des situations de blocage des masses d'air dans la vallée et permettent d'évaluer la source anthropique du piémont pyrénéen.

Les rapports isotopiques du plomb, traceurs sources des émissions atmosphériques, permettent d'identifier les sources actuelles du plomb dans l'environnement. L'étude de la variabilité saisonnière et spatiale de cet outil permet de caractériser le transport des masses d'air à grande échelle et les émissions locales.

## Table des matières chapitre E

<b>PARTIE I : CARACTERISTIQUES HYDROLOGIQUES DES DEPOTS, DE LA ZONE ET DE LA PERIODE D'ECHANTILLONNAGE.....</b>	<b>196</b>
I.1. RAPPEL SUR LES CONDITIONS SYNOPTIQUES .....	196
I.2. LES PARAMETRES HYDROLOGIQUES .....	197
I.2.1. Taux de précipitations .....	197
I.2.2. Le pH dans les dépôts humides .....	198
I.2.3. pH et conductivité.....	200
<b>PARTIE II : CONCENTRATIONS DES ETM DANS LES DEPOTS HUMIDES.....</b>	<b>202</b>
II.1. NIVEAUX ET AMPLITUDES DES CONCENTRATIONS DANS LA VALLEE D'ASPE .....	202
II.1.1. Concentrations des éléments dans la vallée d'Aspe.....	202
II.1.2. Comparaison avec d'autres études .....	204
II.2. RELATIONS ENTRE LES CONCENTRATIONS DES ETM ET LES PRECIPITATIONS .....	209
II.3. INFLUENCES DES CONDITIONS CLIMATOLOGIQUES GLOBALES SUR LE DEPOT DES ETM.....	211
II.3.1. Variabilité interannuelle (printemps 2003-2004) .....	213
II.3.2. Période estivale – périodes particulières.....	217
II.3.3. Période automnale – hivernale .....	220
II.4. BILAN DES APPORTS ATMOSPHERIQUES DES ETM DANS LA VALLEE D'ASPE .....	222
II.4.1. Les flux de dépôts annuels et saisonniers dans la Vallée d'Aspe .....	222
II.4.2. Comparaison des flux de dépôts avec ceux observés dans le monde et en France .....	224
<b>PARTIE III : SIGNATURES ELEMENTAIRES DES ETM ET COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DU PLOMB DANS LES DEPOTS HUMIDES .....</b>	<b>228</b>
III.1. CONTRIBUTIONS ANTHROPIQUE ET NATURELLE.....	228
III.1.1. Détermination des sources des éléments dans la vallée .....	228
III.1.2. Comparaison des valeurs des facteurs d'enrichissements avec la bibliographie.....	230
III.1.3. Identification des sources anthropiques à l'aide des rapports élémentaires de Sb, Cd, Zn, Cu, Pb, Mn, Al, Rb et Ba .....	233
III.2. COMPOSITION ISOTOPIQUE DU PLOMB DANS LES DEPOTS HUMIDES.....	237
III.2.1. Situation des signatures isotopiques en France et dans la vallée d'Aspe.....	237
III.2.2. Compositions isotopiques du plomb dans les dépôts de la vallée.....	237
III.2.3. Rapports isotopiques, concentrations en plomb et $FE_{(Rb)}Pb$ dans la vallée d'Aspe.....	240
III.2.4. Variabilité spatio-temporelle du plomb dans la vallée d'Aspe .....	242
III.2.5. Origine du plomb dans les dépôts - Bilan isotopique .....	245
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>248</b>

## Liste des Tableaux chapitre E

Tableau 1 : pH, conductivité et équivalence en masse des échantillons des dépôts humides prélevés en 2003-2004.	198
Tableau 2: Valeurs de pH et de la conductivité dans les dépôts humides de la vallée d'Aspe et dans le monde.	199
Tableau 3 : Concentrations et amplitudes de concentrations des ETM dans les dépôts humides de la vallée d'Aspe 2003/2004.	202
Tableau 4: Comparaison des concentrations des ETM dans les dépôts humides de la vallée d'Aspe avec la bibliographie.	205
Tableau 5: Pente $\beta$ et corrélation ( $R$ ) de la relation des concentrations en ETM en fonction des précipitations.	210
Tableau 6 : Comparaison des flux de dépôts moyens ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ ) dans la vallée d'Aspe avec la bibliographie.	225
Tableau 7: Facteurs d'enrichissements des ETM dans la vallée d'Aspe par rapport à Rb dans la croûte continentale de surface (Wedephol, 1995).	229
Tableau 8: Comparaison des $FE_{Al}$ avec d'autres études	230
Tableau 9: Rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/207 et 208/206 dans les dépôts humides de la vallée d'Aspe 2003/2004.	238

## Liste des figures chapitre E

Figure 1 : Taux de précipitation (mm) sur les sites de Sarrance (Basse vallée) et de Peilhou (Haute vallée) en 2003/2004.	197
Figure 2 : Représentation du pH en fonction de la conductivité dans la haute vallée (Peilhou, A) et la basse vallée (Sarrance, B).	200
Figure 3 : Exemple de la relation entre les concentrations des ETM et le taux de précipitation (mm) pour Cu, Rb, Zn et Mn.	209
Figure 4 : Evolution temporelle à Sarrance et à Peilhou des concentrations (ng/L) en Al, Zn et Mn.	212
Figure 5 : Evolution temporelle à Sarrance et à Peilhou des concentrations (ng/L) en Cu, Ce et Ba.	214
Figure 6 : Evolution temporelle à Sarrance et Peilhou des concentrations (ng/L) en Pb, Rb et Cr.	216
Figure 7 : Evolution temporelle à Sarrance et Peilhou des concentrations (ng/L) en V, Sb et Sn.	219
Figure 8 : Evolution temporelle à Sarrance et Peilhou des concentrations (ng/L) en Cd et U.	221
Figure 9: Flux annuels des ETM dans les dépôts humides et secs de la Vallée d'Aspe.	222
Figure 10 : Flux saisonniers des ETM dans les dépôts humides de la basse (Sarrance) et la haute vallée (Peilhou) d'Aspe.	223
Figure 11: Comparaison des flux annuels de dépôts humides des ETM avec la Région parisienne.	226
Figure 12 : Facteur d'enrichissement de Cd, Pb, Zn, Sb et Cu dans les dépôts humides en haute et en basse vallée d'Aspe.	230
Figure 13 : Rapports élémentaires de Cu/Sb en fonction de Cd/Sb dans les dépôts de la haute et basse vallée d'Aspe.	234
Figure 14: Rapports élémentaires Zn/Pb en fonction de Zn/Cu dans les dépôts de la haute et basse vallée d'Aspe.	235
Figure 15: Rapports élémentaires Ba/Rb en fonction de Mn/Al dans les dépôts de la haute et basse vallée d'Aspe.	236
Figure 16 : Compositions isotopiques du plomb dans les précipitations françaises.	237
Figure 17: Evolution des rapports isotopiques du plomb 206/207 et du trafic routier à Sarrance et à Peilhou.	239
Figure 18 : Evolutions des concentrations du plomb, des facteurs d'enrichissements ( $FE_{Rb}(Pb)$ ) et du rapport isotopique 206/207 à Peilhou et à Sarrance.	241
Figure 19 : Variations temporelles des rapports isotopiques du plomb 206/207 à Peilhou et à Sarrance.	241
Figure 20 : Rapports isotopiques 206/207 en haute vallée Aspe (Peilhou, Somport) et en basse vallée (Sarrance) (A) et variations saisonnières (B) en fonction du plomb 208/206.	244
Figure 21 : Facteur d'enrichissement, rapport isotopique 206/207 et concentration (entre parenthèse) du plomb à Sarrance et à Peilhou selon les variations saisonnières.	244
Figure 22 : Contribution du plomb atmosphérique (ng/L) par secteurs d'émissions : naturel(C), trafic routier (A) et industriel (B).	247

## Partie I : Caractéristiques hydrologiques des dépôts, de la zone et de la période d'échantillonnage

Cette partie présente les périodes d'échantillonnage des dépôts, les caractéristiques de la zone d'étude ainsi que les paramètres hydrologiques. L'étude de la fraction acido-soluble à pH=2 des dépôts humides et secs, fraction nommée dépôts humides dans tout ce qui suit, a été réalisée du 14/03/2003 au 30/07/2004. Ce qui totalise 35 périodes d'échantillonnage qui intègrent 14 jours. Pour simplifier la lecture de ce travail, les périodes de prélèvement sont numérotées de 1 à 35 pour les sites de Peilhou (P) et de Sarrance (S) :

Tableau : Notation des périodes de prélèvement des dépôts humides.

période de prélèvement				période de prélèvement			
date de début	date de fin	Sarrance	Peilhou	date de début	date de fin	Sarrance	Peilhou
14/03/2003	28/03/2003	s1	p1	07/11/2003	21/11/2003	s18	p18
28/03/2003	11/04/2003	s2	p2	21/11/2003	05/12/2003	s19	p19
11/04/2003	25/04/2003	s3	p3	05/12/2003	19/12/2003	s20	p20
25/04/2003	09/05/2003	s4	p4	19/12/2003	03/01/2004	s21	p21
09/05/2003	23/05/2003	s5	p5	03/01/2004	16/01/2004	s22	p22
23/05/2003	06/06/2003	s6	p6	16/01/2004	30/01/2004	s23	p23
06/06/2003	20/06/2003	s7	p7	30/01/2004	13/02/2004	s24	p24
20/06/2003	04/07/2003	s8	p8	13/02/2004	27/02/2004	s25	p25
04/07/2003	18/07/2003	s9	p9	27/02/2004	25/03/2004	s26	p26
18/07/2003	01/08/2003	s10	p10	25/03/04/2004	08/04/2004	s27	p27
01/08/2003	14/08/2003	s11	p11	08/04/2004	22/04/2004	s28	p28
14/08/2003	29/08/2003	s12	p12	22/04/2004	06/05/2004	s29	p29
29/08/2003	12/09/2003	s13	p13	06/05/2004	20/05/2004	s30	p30
12/09/2003	26/09/2003	s14	p14	20/05/2004	03/06/2004	s31	p31
26/09/2003	10/10/2003	s15	p15	03/06/2004	18/06/2004	s32	p32
10/10/2003	24/10/2003	s16	p16	18/06/2004	01/07/2004	s33	p33
24/10/2003	07/11/2003	s17	p17	01/07/2004	15/07/2004	s34	p34
				15/07/2004	30/07/2004	s35	p35

### I.1. Rappel sur les conditions synoptiques

Les flux synoptiques sont globalement de secteur ouest sur la période d'étude. L'origine des masses d'air est marquée par les composantes nord et est au début du printemps 2003. Elles sont remplacées par les composantes sud et ouest jusqu'en septembre 2003 avec une exception pour la période 11 pour laquelle les flux viennent du secteur est. Ensuite, au début de l'automne, les masses d'air viennent plutôt de l'ouest, avec jusqu'en décembre, une augmentation de la composante est qui favorise les flux de sud. Au début de l'hiver les flux sont de nord-ouest avec une composante du sud qui augmente pour faire place à des flux d'ouest en février, mars et avril 2004. Les flux d'ouest perdurent au printemps 2004 avec une composante sud qui ne cessent d'augmenter jusqu'à la fin du mois de juillet 2004. Toutefois en mai 2004 pour les périodes 30, 31 et 32, le flux synoptique est de nord-est suivi de flux de secteur nord-ouest.

## I.2. Les paramètres hydrologiques

### I.2.1. Taux de précipitations

Les taux de précipitation ont été évalués à partir de l'équivalence en eau (chapitre B). Les collecteurs d'eaux de pluie sur les périodes de prélèvement (en moyenne de 14 jours) ont enregistré des taux de précipitations pp(mm) de 1mm à 103mm du 14/03/2003 au 30/07/2004. La période 26 (27/02-25/03/04) intègre vingt six jours de prélèvement.

Sur la figure 1 est représenté le taux de précipitation pour chaque période de prélèvement. Sur le site de Peilhou, un dysfonctionnement du système n'a pas permis la collecte des eaux de pluie pour la période 20, et les prélèvements S11 et P24 n'ont pas enregistré de précipitations.

Les taux de précipitations compris entre 100 et 103mm témoignent de la limite maximale du préleveur du LCABIE (chapitre B. 3). Ces maxima ont été relevés sur les périodes 17, 19, 21, 23 et 34 à Peilhou et 19, 21, 23, 29 et 30 à Sarrance, c'est-à-dire principalement en automne et en hiver. Au regard de la figure 1, on observe que la vallée subit localement des phénomènes météorologiques différents, c'est-à-dire que lorsqu'il pleut en haute vallée il ne pleut pas nécessairement dans la basse vallée et inversement.

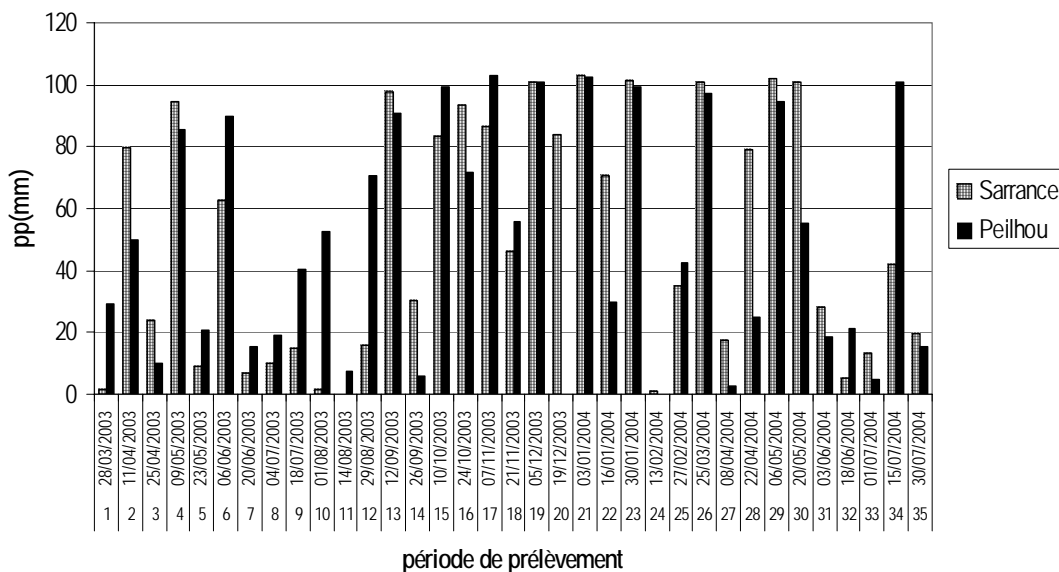


Figure 1 : Taux de précipitation (mm) sur les sites de Sarrance (Basse vallée) et de Peilhou (Haute vallée) en 2003/2004.

Les maxima de précipitations ont été relevés sur des périodes automnales et hivernales à Peilhou et à Sarrance ainsi que durant la période estivale à Peilhou (34) et durant le mois de mai à Sarrance (29 et 30). En été, le site de Sarrance est soumis à 25% de pluies stratiformes (averses) contre 50% à Peilhou. D'une façon générale, bien que le taux moyen des précipitations soit équivalent, le régime des précipitations de la basse vallée et de la haute vallée d'Aspe se différencie et n'est pas homogène.



Tableau 1 : pH, conductivité et équivalence en masse des échantillons des dépôts humides prélevés en 2003-2004.

Date de prélèvement	Période Sarrance	masse en g	pH	X 25°C (µS/cm)	Période Peilhou	masse en g	pH	X 25°C (µS/cm)
		± 2g	± 0.1	± 0.1		± 2g	± 0.1	± 0.1
28/03/2003	S1	18	4,6	90	P1	288	5,9	39
11/04/2003	S2	792	4,4	46	P2	496	4,2	44
25/04/2003	S3	236	6,9	75	P3	102	4,1	56
09/05/2003	S4	940	6,4	22	P4	850	4	61
23/05/2003	S5	88	4,4	55	P5	204	4,7	19
06/06/2003	S6	624	7,3	404	P6	892	5	16
20/06/2003	S7	70	6,4	86	P7	152	6,2	30
04/07/2003	S8	102	4,5	80	P8	190	6,6	41
18/07/2003	S9	150	7,2	78	P9	400	6,6	51
01/08/2003	S10	18	3,7	171	P10	522	4,6	29
14/08/2003	S11	Pas de dépôt humide			P11	76	4,3	47
29/08/2003	S12	156	4,6	72	P12	702	4,9	26
12/09/2003	S13	973	3,8	92	P13	900	4,9	23
26/09/2003	S14	302	3,8	nd	P14	60	nd	37
10/10/2003	S15	826	4,6	20	P15	984	4,7	17
24/10/2003	S16	928	6	19	P16	714	5,7	17
07/11/2003	S17	860	6,5	28	P17	1023	6,4	26
21/11/2003	S18	460	4,7	31	P18	552	4,7	19
05/12/2003	S19	1000	4,6	16	P19	1000	3,3	352
19/12/2003	S20	834	4,3	13	P20	Problème collecteur		
03/01/2004	S21	1026	5	28	P21	1016	3,6	28
16/01/2004	S22	700	3,9	48	P22	298	3,9	45
30/01/2004	S23	1008	3,8	21	P23	989	4,3	75
13/02/2004	S24	12	nd	nd	P24	Pas de dépôt humide		
27/02/2004	S25	350	3,4	136	P25	424	3,8	150
25/03/2004	S26	1003	4,3	624	P26	965	2,8	578
08/04/2004	S27	176	3,9	35	P27	26	3,2	219
22/04/2004	S28	788	4,5	nd	P28	250	4	nd
06/05/2004	S29	1015	3,5	156	P29	938	3,3	66
20/05/2004	S30	1000	4,6	23	P30	551	3,5	222
03/06/2004	S31	280	4,3	49	P31	184	4,4	42
18/06/2004	S32	54	3,5	211	P32	212	3,9	27
01/07/2004	S33	132	3,6	184	P33	46	3,2	512
15/07/2004	S34	418	4,6	39	P34	1000	5,2	16
30/07/2004	S35	194	2,8	984	P35	154	4,3	50

nd: non déterminé

Le pH et la conductivité mesurés dans les dépôts humides de la vallée d'Aspe sont présentés dans le tableau 1 et sont comparés avec d'autres études (Takeda et al., 2000, Roy et Négrel, 2001, Vasquez et al., 2003, EMEP, 2004, Caritat et al., 2005, cette étude chapitre D) dans le tableau 2.

### I.2.2. Le pH dans les dépôts humides

Le pH dans les dépôts humides de la vallée d'Aspe présente une valeur moyenne de  $4.7 \pm 1.2$  et de  $4.5 \pm 1.0$  dans la basse et la haute vallée, respectivement. Ces valeurs correspondent aux pH mesurés au Japon (Takeda et al., 2000) et dans le massif central en France (Roy et Négrel, 2001), ainsi qu'aux pH mesurés dans les neiges fraîches de la vallée durant les hivers 2003 et 2004 (tableau 2).

Dans les dépôts humides de la vallée, les valeurs de pH sont comprises entre 2.8 et 7.3, ce qui montre une fluctuation de la qualité des précipitations. Les valeurs les plus fortes correspondent à des événements météorologiques globaux de flux d'ouest avec une forte composante sud (chapitre B). Ces valeurs élevées ont été mesurées du 23/05/03 au 18/07/03 et du 24/10/03 au 11/11/03 dans la basse et haute vallée. Le pH à Sarrance atteint des valeurs supérieures à 7.3 alors qu'à Peilhou le maximum est de 6.6. Vasquez et al., 2003, ont montré qu'au nord-ouest de l'Espagne, les valeurs de pH étaient élevées avec l'influence du domaine océanique. Tandis que Freydier et al., 2002, attribuent des mesures de pH supérieures à 6 à l'influence

anthropique et Guerzoni et al., 1997, aux poussières sahariennes. Les valeurs de pH élevées à Sarrance correspondraient à des émissions anthropiques. Les pH de 2.8 démontrent de pluies acides. Les valeurs de pH les plus faibles correspondent essentiellement aux périodes hivernales et à quelques périodes printanières et estivales en 2004 qui sont globalement issues des masses d'air venant de l'ouest avec une forte composante nord (chapitre B). Il n'existe aucune relation entre les précipitations et le pH.

La station d'EMEP à Iraty présente des valeurs de pH supérieures à celles observées dans la vallée (tableau 2). La station d'Iraty se situe à 1300m d'altitude et dans le même département que la vallée d'Aspe. Ces données EMEP, 2004, sont journalières et expliquent peut être des transformations au sein de notre échantillon (Chapitre A), néanmoins la réactivité de la matière organique devrait entraîner une augmentation de pH. Toutefois, les données aberrantes d'EMEP ont été retirées de la liste des données selon leurs critères d'EMEP. Les données EMEP, 2004, ont montré que les événements pluvieux correspondaient, pour l'année 2000, dans 71.3 % des cas à des flux d'ouest et dans 28.7% des cas à des flux de sud. Les flux de sud sont les principaux responsables des concentrations importantes en sulfates, nitrates, ammonium et calcium et les faibles valeurs de pH sont issues du secteur nord-nord/ouest (EMEP, 2004). Cette relation entre le flux synoptique et les concentrations en ions majeurs observée par EMEP, 2004, est en accord avec nos mesures de pH : des valeurs de pH plutôt acides lors des flux de nord-ouest et des pH plus neutres lorsque l'on est sous influence du secteur sud. De plus, selon EMEP, 2004, le Sud de la France n'est pas soumis aux fortes émissions anthropiques de l'Europe comme le centre et le nord de la France. Les valeurs de pH mesurées dans les précipitations montrent l'influence des oxydes d'azotes ( $\text{NO}_x$ ) et du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) issus des émissions naturelles et anthropiques du bassin méditerranéen et de l'Afrique du Nord. Ils suggèrent que les sulfates d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) et les nitrates d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) seraient transportés par les aérosols.

Tableau 2: Valeurs de pH et de la conductivité dans les dépôts humides de la vallée d'Aspe et dans le monde.

Matrice	Localisation	pH	gamme de valeurs	X en $\mu\text{s/cm}$	gamme de valeurs	Références
Neige fraîche	Vallée Aspe	4.6 $\pm$ 0.4	3.8 - 5.7			Cette étude, 2003
Neige fraîche	Vallée Aspe	4.1 $\pm$ 0.2	3.9 - 4.6	11.9 $\pm$ 7	6.2 - 33.3	Cette étude, 2004
Dépôts acido-solubles	Basse Vallée Aspe	4.7 $\pm$ 1.2	2.8 - 7.3	127 $\pm$ 203	13 - 984	Cette étude, 2003 - 2004
Dépôts acido-solubles	Haute Vallée Aspe	4.5 $\pm$ 1,0	2.8 - 6.6	93 $\pm$ 140	16-578	Cette étude, 2003 - 2004
Dépôts humides	Iraty, Pyrénées (France) 2003		4.11-7.39			EMEP, 2004
Dépôts acido-solubles	NW Espagne	6.6	6.0 - 7.1	68 $\pm$	26 - 164	Vasquez et al., 2003
Dépôts humides	Massif central France	5.2 $\pm$ 0.7	4.3 - 6.1	18.5 $\pm$ 14	5 - 52	Roy et Négrel, 2001
Dépôts humides	Japon	4.6	3.6 - 5.9			Takeda et al., 2000
Dépôts humides	Afrique équatoriale		4.1-7.3			Frydier et al., 2002

D'une façon générale, les pH élevés (6.3 - 7.3) correspondent à des flux d'ouest et de sud caractérisés par des apports océaniques et des poussières sahariennes ; les pH très acides apparaissent principalement lorsque les flux sont de secteur nord/nord-ouest et en hiver.

### I.2.3. pH et conductivité

La conductivité dans les dépôts humides (tableau 1) est de  $127 \pm 203 \mu\text{S/cm}$  et de  $93 \pm 140 \mu\text{S/cm}$  dans la basse et haute vallée, respectivement. Elle montre des valeurs fluctuantes et plus élevées que dans la littérature et que dans les neiges de la vallée (tableau 2). Une conductivité élevée correspond à un apport de particules. Et comparée à l'étude de Roy et Négrel, 2001, dans la phase humide des précipitations les valeurs de cette étude (dépôts totaux acido-solubles) sont strictement plus élevées. Toutefois, les dépôts secs et humides au nord-ouest de l'Espagne (Vasquez et al., 2003) n'enregistrent pas de valeurs aussi élevées que dans cette étude. Ce résultat suggère un apport de poussière minérale typique en zone de montagne. La conductivité est épisodiquement plus élevée à Sarrance qu'à Peillhou (tableau 2).

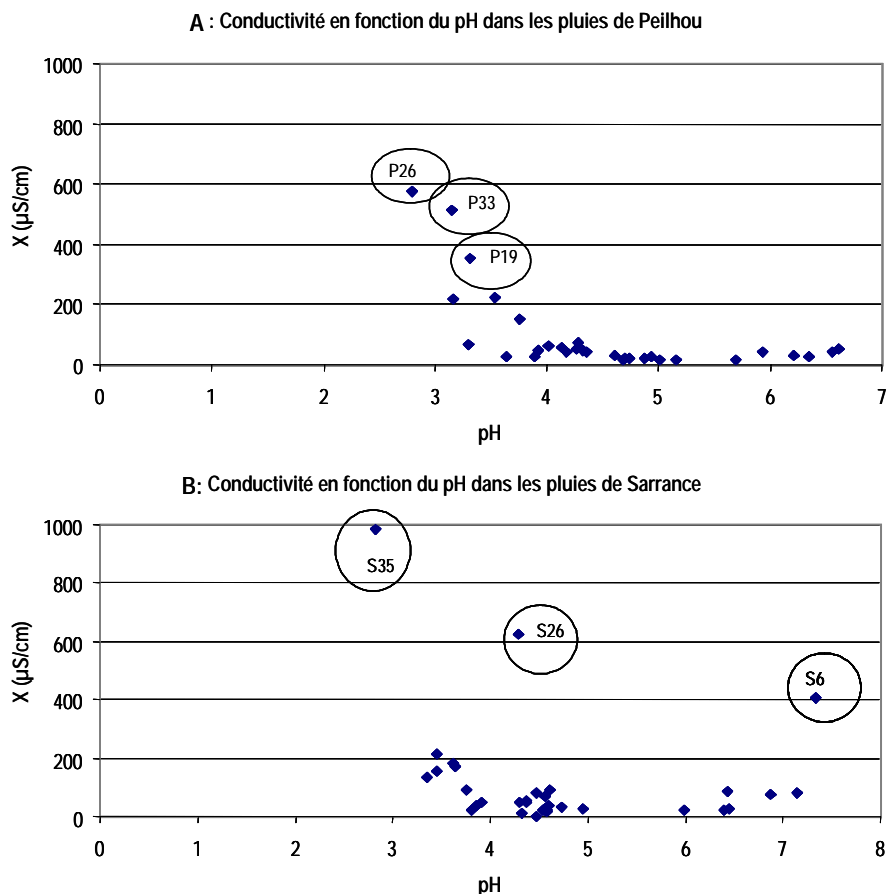


Figure 2 : Représentation du pH en fonction de la conductivité dans la haute vallée (Peillhou, A) et la basse vallée (Sarrance, B).

Dans cette étude, les valeurs maximales de la conductivité sont généralement associées aux pH faibles et sont consécutives au flux de nord-nord/ouest et éventuellement à un apport anthropique.

La conductivité est représentée en fonction du pH à Peilhou et à Sarrance dans les figures 2A et 2B. On distingue une tendance générale avec une décroissance de la conductivité lorsque le pH augmente. Les épisodes pluvieux de pH acide ou de conductivité élevée ne caractérisent pas des événements à l'échelle de la vallée mais des phénomènes locaux dans la basse ou la haute vallée, avec des apports chargés en particules sur les épisodes P19, P33, S6 et S35. La période 26 correspond à un prélèvement de un mois, ce qui peut expliquer une conductivité élevée. Les valeurs élevées de la conductivité apparaissent en haute vallée pour des pH faibles, comme S35 en basse vallée, ceci montrerait l'impact d'aérosols de pollution. En basse vallée, S6 semble issu d'apports particuliers locaux calcaires naturels ou anthropiques.

**En conclusion**, le taux de précipitation, le pH et la conductivité dans les dépôts humides se différencient en fonction de la situation géographique des sites de la basse vallée (Sarrance) et de la haute vallée (Peilhou). Les sources des masses d'air, l'apport des carbonates et des apports anthropiques semblent jouer un rôle dans la qualité des dépôts humides (pH, conductivité).

## Partie II : Concentrations des ETM dans les dépôts humides

Le but de cette partie est de documenter les concentrations des ETM dans les dépôts humides de la vallée par rapport aux données bibliographiques et d'estimer les sources d'ETM dans les écosystèmes de la vallée d'Aspe. La variabilité des concentrations en ETM est discutée en terme de processus de dépôts humide et sec. L'origine des ETM, locale ou issue du transport à grande échelle, est explicitée en fonction des variations saisonnières et de l'influence des masses d'air. Ces dernières sont le facteur prépondérant dans ce type de milieu montagnard. Le dernier chapitre est consacré aux flux des ETM dans les dépôts humides.

### II.1. Niveaux et amplitudes des concentrations dans la vallée d'Aspe

#### II.1.1. Concentrations des éléments dans la vallée d'Aspe

La présence d'ETM dans les échantillons résulte des dépôts atmosphériques humides et secs et les concentrations sont de l'ordre du ng/L(U) au 10<sup>2</sup>µg/L(AI). Les concentrations en ETM mesurées durant la période d'étude sont présentées dans le tableau 3, pour la vallée d'Aspe, la basse et la haute vallée avec les valeurs minimales et maximales.

Tableau 3 : Concentrations et amplitudes de concentrations des ETM dans les dépôts humides de la vallée d'Aspe 2003/2004.

2003/2004	vallée Aspe en ng/L		Sarrance en ng/L			Sarrance	Peilhou en ng/L			Peilhou
	médiane	moyenne	moyenne	min	max	amplitude	moyenne	min	max	amplitude
Al	12064	24 763 ± 33 545	28 698 ± 41 729	1 606	168 552	105	20 582 ± 21 699	1 069	91 865	86
Zn	5981	13 478 ± 24 826	14 069 ± 17 018	2 886	68 787	24	12 770 ± 32 185	2 215	166 201	75
Mn	2761	5 153 ± 7 216	5 874 ± 9 207	321	40 030	125	4 409 ± 4 341	76	15 832	208
Ba	1066	1 488 ± 1 452	1 955 ± 2 740	204	12 841	63	778 ± 777	207	3 563	17
Cu	595	1 345 ± 2 052	1 541 ± 1 676	77	8 179	107	1 433 ± 1 194	106	4 564	43
Pb	349	550 ± 759	514 ± 806	38	3 744	100	225 ± 251	44	1 317	30
V	253	384 ± 408	495 ± 461	53	1 860	35	606 ± 982	88	5 176	59
Rb	187	369 ± 609	401 ± 443	38	1 607	43	366 ± 373	22	1 967	88
Cr	78	158 ± 440	117 ± 104	27	445	17	200 ± 621	30	3 643	121
Sb	61	93 ± 134	109 ± 171	5	925	172	75 ± 71	6	312	51
Ce	52	215 ± 971	93 ± 123	4	483	117	341 ± 1 377	3	7 849	3 087
Sn	41	63 ± 105	70 ± 134	16	533	33	49 ± 29	25	115	5
Cd	19	34 ± 38	42 ± 46	5	209	45	24 ± 25	3	114	47
U	2,5	5 ± 12	4 ± 4	0	17	70	6 ± 16	1	90	140

La valeur moyenne des concentration de tous les ETM dans les dépôts humides est systématiquement et significativement plus élevée que la médiane. Ceci suggère l'absence de distribution normale autour de la

**moyenne et souligne l'impact d'évènements particuliers de concentrations extrêmement plus élevées qui se détachent du bruit de fond.**

Il faut également signaler que dans certains échantillons, les concentrations étaient inférieures à la limite de détection de la méthode (LDm, chapitre C). Sur 68 prélèvements, les ETM dont les concentrations sont inférieures à la LDm sont respectivement pour Peilhou et pour Sarrance : Sn (23 et 21), Rb (7 et 8), Zn (7 et 4), Cu (4 et 7), U (2 et 5), Pb (2 et 2). Enfin, Sb et Ba présentent des concentrations <LDm dans 3 et 1 échantillons seulement à Sarrance. Ces échantillons sont principalement issus des périodes 15 (26/09 - 10/10/2003), 19 (21/11 - 05/12/2003), 21 (05 - 19/12/2003) et 23 (16 - 31/01/2004) sur les sites de basse et haute vallée. Ces périodes correspondent à des évènements pluvieux importants (de 73 à 103mm) qui ont eut lieu en automne/hiver.

Les ETM montrent donc des gammes de concentrations très étendues dans la basse et la haute vallée (tableau 3). Dans le but de voir quels éléments présentent une homogénéité ou une variabilité importante, il faut tenir compte de l'amplitude du rapport concentration maximale/minimale. Les éléments avec des amplitudes de concentrations importantes sont caractéristiques d'évènements particuliers.

Les amplitudes de concentration les plus importantes sont observées pour Ce, Mn et U à Peilhou (tableau 3). Ces métaux sont présents dans l'atmosphère principalement par les processus d'érosion de la matière minérale (Reimann et Caritat, 1998, Pacyna et Pacyna, 2001). V, Zn et Cr ne montrent pas des niveaux d'amplitude aussi importants mais ils sont particulièrement supérieurs en haute vallée. Les éléments Ce, Mn, U, V, Zn et Cr constitueraient donc l'apport minéral. Ba, Rb, Cu, Sb et Sn montrent des amplitudes plus importantes à Sarrance et présentent donc des apports épisodiques particuliers. Les autres éléments Al, Pb, Cd présentent des similitudes dans leurs amplitudes de concentrations entre la basse vallée et la haute vallée, ce qui laisse supposer un apport « homogène ».

Les plus faibles amplitudes ont été obtenues pour Sn, Cd, Pb, Cu et Zn, ce qui montre un « équilibre » entre les apports de fond et locaux et déterminent une source prépondérante dans les processus de dépôt.

Les amplitudes de concentration des éléments comme Ce, Mn et U montrent que la matrice minérale serait responsable des évènements particuliers en haute vallée et que cet apport minéral serait le vecteur de transport de Zn, V et Cr. A la différence des éléments Al, Ba, Rb, Sb, Sn et Cu qui caractérisent l'apport supplémentaire du bruit de fond de la basse vallée, Pb et Cd présentent un apport plus homogène avec des concentrations mesurées qui révèlent l'impact prépondérant de la pollution de fond.

### II.1.2. Comparaison avec d'autres études

Les concentrations des ETM mesurées dans les dépôts de la vallée d'Aspe ont été comparées aux données bibliographiques qui, dans l'ensemble, n'évoquent que les dépôts humides excepté Berg et al., 1994, qui prélèvent à la fois les dépôts secs et humides et mesurent la fraction acido-soluble (tableau 4). Les valeurs du tableau 4 présentent les maxima de concentrations qui sont typiques d'évènement particulier ainsi que les valeurs minimales qui correspondent essentiellement aux limites de la méthode analytique. Les médianes et les moyennes des concentrations sont discutées car elles caractérisent le niveau moyen de la qualité de l'air des zones. Ces zones sont caractérisées par des influences urbaines, océaniques et rurales. Pour la France, les résultats de cette étude ont été comparés à plusieurs sites. Tout d'abord, deux sites français de caractéristiques différentes, un site urbain (Paris, Roy, 1996) et un site montagneux (Massif central, Roy et Négrel, 2001). Puis des sites localisés dans d'autres régions du monde ont été comparés avec les résultats que nous avons obtenus pour la vallée d'Aspe. Il s'agit d'un site d'Europe du nord (Norvège) éloigné de toute contamination directe sous influence océanique (Berg et al., 1994), d'une étude réalisée en Afrique équatoriale pour laquelle le site sélectionné est soumis aux particules du Sahara et aux sources naturelles et anthropiques biogéniques (Freydier et al., 2002). Enfin, dans le Pacifique sud, un site éloigné de toute contamination au large des côtes a été choisi (Halstead et al., 2002) ainsi qu'un site correspondant à un transect localisé dans une zone rurale entre deux sites urbains (Takeda et al., 2000).

Les ETM dans les dépôts de la vallée d'Aspe, comme les autres sites d'études répertoriés dans le tableau 4, sont plus enrichis que dans le pacifique sud (Halstead et al., 2000) du fait de son éloignement de sources fixes émettrices et de l'hémisphère nord. En général, la Norvège (Berg et al., 1994) et l'Afrique équatoriale (Freydier et al., 2002) qui sont éloignés de toute contamination, présentent des dépôts humides moins chargés en ETM que la vallée d'Aspe. En Afrique, les fortes concentrations de Al, Mn, Rb et Ba sont dues à l'influence des poussières du Sahara et à la source biogénique (naturelle et combustion de biomasse). Des sites ruraux au Japon (Takeda et al., 2000) et en France (Massif central ; Roy et Négrel, 2001), montrent des concentrations en métaux lourds (Pb, V et Cd) plus importantes. Quant aux dépôts humides urbains parisiens (Roy, 1996), ils montrent des concentrations plus élevées et des valeurs minimales strictement supérieures à celles de la vallée. Les concentrations de Zn mesurées dans les dépôts humides de la vallée présentent les plus fortes concentrations du tableau 4 excepté en zone urbaine (Roy, 1996).

Tableau 4: Comparaison des concentrations des ETM dans les dépôts humides de la vallée d'Aspe avec celles issues de la bibliographie.

Localisation	France			Europe du nord	Afrique	Pacifique	
	zone urbaine	Massif montagneux		zone rurale sous influence océanique	zone forêt équatoriale	zones rurale et urbaine	zone océanique
Type échantillon	Paris	Massif central	Pyrénées occidentales	Norvège (Karvatn)	Afrique équatoriale (Nsimi)	Japon	Nouvelles Zélande
	Dépôt humide	Dépôt humide	Dépôts totaux	Dépôts totaux	Dépôt humide	Dépôt humide	Dépôt humide
Période d'étude	fraction totale	fraction soluble	fraction acido-soluble	fraction acido-soluble	fraction soluble	fraction soluble	fraction acido-soluble
	Printemps 1993	1994-1995	2003-2004	1989-1990	1998	1995-1997	1994-1995
auteur	Roy, 1996.	Roy et Négrel, 2001	cette étude	Berg et al., 1994	Freydier et al., 2002	Takeda et al., 2000	Halstead et al., 2000
Al	µg/L	124 - 234	1.07 - 169 (12)		0.5 - 96 (2.9)	0.24 - 142	
Mn	µg/L	5.2 - 12.2	0.08 - 40.0 (2.8)	0.02 - 34 (0.37)	<DL - 30 (1.2)	0.16 - 29.4	0.01 - 0.24 (0.073)*
Cu	µg/L	6.5 - 16.9	0.20 - 25.0 (2.1)	0.20 - 12.8 (0.6)	<0.01 - 4.6 (0.16)	0.08 - 10.4	<0.001 - 0.05 (0.013)*
Zn	µg/L	23.4 - 235	1.0 - 54.0 (8.7)	2.2 - 166 (6.0)	0.02 - 39 (1.2)	<DL - 9.3 (1.0)	0.71 - 5.6
Pb	µg/L	10.1 - 30.5	1.30 - 465 (14)	0.053 - 5.90 (0.35)	0.16 - 3.8 (0,29)	0.014 - 0.91 (0.067)	0.02 - 5.15
V	ng/L	710 - 1 540	22 - 1 967 (253)	<10 - 4 000 (320)	<DL - 600 (16)	10 - 2120	
Cr	ng/L	630 - 2 170	27 - 3 643 (78)	<10 - 590 (230)	<DL - 490 (45)		
Rb	ng/L	290 - 1 290	170 - 1 200 (315)	38 - 3 744 (187)	<10 - 3 600 (80)	20 - 1 600 (120)	
Cd	ng/L	170 - 650	70 - 1 000 (240)	3 - 209 (19)	<10 - 450 (50)	6 - 1 230	<0.02 - 1.33 (0.36)*
Sn	ng/L		16 - 533 (41)				
Sb	ng/L		<30 - 330 (100)	5 - 925 (61)	<10 - 370 (20)		
Ba	ng/L	7 200 - 12 040	77 - 8 179 (1 066)	<10 - 3 500 (170)	<DL - 9 800 (140)	10 - 8 390	
Ce	ng/L	230 - 340	3 - 7 849 (52)		<DL - 96 (3)		
U	ng/L	10 - 70	3 - 209 (2.5)	<10 - 50 (<10)	<1 - 20 (<DL)		

<DL : inférieur à la limite de détection ; ( ) : valeurs médianes, ( )\* : moyenne des concentrations pondérée par le volume (vwm).

### II.1.2.1. Les éléments minéraux : Al, Ce, U Mn, Rb et Ba

L'aluminium est un composant principal de la croûte continentale et il est présent dans l'atmosphère par le processus d'altération des roches. Bien qu'ils puissent être issu d'une source anthropique (Reiman et Caritat, 2001, Pakkanen et al., 2001b) son suivi permet d'évaluer le dépôt des particules crustales (chapitre A).

Mis à part l'étude réalisée à Paris (Roy, 1996), les valeurs moyennes et médianes de Al dans la vallée d'Aspe sont les plus élevées du tableau 4. La vallée d'Aspe est donc soumise à des dépôts humides de Al plus faibles que dans la zone urbaine parisienne (émissions anthropiques industrielles), mais présente des concentrations plus importantes que dans les sites sélectionnés d'Afrique (émissions des poussières du Sahara, Freydier et al., 2002) et du Japon (Takeda et al., 2000) (tableau 4). Les concentrations de Al dans la vallée représentent environ 1/6 de la fraction totale des dépôts parisiens (Roy, 1996) et environ 4 fois celles de la fraction soluble des dépôts des sites du Japon et de l'Afrique. L'aluminium est déposé majoritairement sous forme insoluble



(90%) (chapitre A). Les concentrations élevées de Al dans cette étude confirment l'importance du dépôt sec minérale et d'une fraction soluble éventuellement issu des apports longues distances (Jickells, 1999).

Les concentrations en U et Ce sont significativement plus élevées que dans le site d'Afrique (Freydier et al., 2002) mais strictement inférieures à celles observées en zone urbaine parisienne (Roy, 1996). U et Ce évoluent avec Al sur les séries d'échantillons ( $R > 0.71$ ,  $p < 5 \cdot 10^{-5}$ ), leur origine minérale est donc liée.

### ***Influences terrigène ou anthropique ? Le manganèse, le rubidium et le baryum :***

Dans cette étude, le manganèse (excepté pour le cas S8 figure 4) montre une gamme de concentrations similaire à celle observée pour les sites de Norvège, d'Afrique et du Japon mais avec des valeurs médianes plus élevées (tableau 4). Le rubidium et le baryum présentent, également, des gammes de concentrations similaires et toujours des valeurs médianes plus élevées que celles issues de la bibliographie (tableau 4) excepté pour le Massif Central. Le prélèvement et le conditionnement de l'étude de Berg et al., 1994, est identique au notre et montre des résultats de Mn, Rb et Ba sept, deux et six fois moins importants respectivement que dans nos échantillons.

Comme Al, les éléments Mn, Rb et Ba présentent donc des concentrations supérieures aux sites ruraux de l'hémisphère Sud et d'Europe du Nord, ce qui confirme que ces éléments ont une origine minérale. Toutefois, Berg et al., 1994, Freydier et al., 2002, et Reimann et Caritat, 2004, ont montré qu'une proportion non négligeable de ces éléments (Mn, Rb et Ba) était émise par des sources biogéniques (naturelle ou combustion de la biomasse) et par la combustion du gasoil des automobiles diesel ((Ba), Berg et al., 1994).

Dans le cas où le rubidium, le baryum et le manganèse ont une origine exclusivement terrestre (processus d'érosion), leur présence dans l'atmosphère dépend essentiellement des conditions du vent et des saisons. Leur mesure est alors un outil pertinent pour l'étude des sources naturelles, l'altération des roches et l'émission des particules naturelles dans l'atmosphère (Takeda et al., 2000). En effet, Mn, Rb et Ba sont utilisés comme éléments de référence minéral (Simonetti et al., 2000c, Roy et Négrel, 2001, Veysseyre et al., 2001a, Reimann et Caritat, 2005).

### **II.1.2.2. Les concentrations significatives en zinc, en cuivre et en antimoine**

La vallée d'Aspe présente des niveaux de zinc dans les dépôts humides particulièrement élevés (tableau 4). Ces concentrations sont tout de même inférieures à celles mesurées à Paris, où le zinc est issu des émissions anthropiques manufacturières (Roy, 1996), et elles sont similaires à celles trouvées dans le massif Central (Roy et Négrel, 2001). Ces études (Roy et Négrel, 2001, cette étude) montrent que les sites ruraux de moyenne montagne en France sont soumis à une pollution de fond nationale homogène ou bien qu'ils sont marqués par l'importance de la source biogénique (naturelle ou combustion de la biomasse, Freydier et al., 2002). Toutefois, le zinc mesuré dans la fraction acido-soluble des dépôts humides et secs est non négligeable (Morselli et al.,

2003, chapitre A). D'autre part, les concentrations en zinc dans les neiges de la vallée (chapitre D) montrent des apports supérieurs à ceux observés dans les vallées alpines qui sont soumises à une forte contribution anthropique industrielle (Veysseyre et al., 2001b).

Ces résultats montrent qu'un milieu montagnard comme la vallée d'Aspe est soumis à des dépôts particulièrement riches en zinc éventuellement issus d'une matrice carbonatée apportée par le transport à grande échelle (industrielle ou biogénique) (Desboeufs et al., 2005).

Sb présente des gammes et des moyennes de concentrations similaires au site rural du Massif central (Roy et Négrel, 2001) et inférieures au site de la Norvège (Berg et al., 1994). Ce résultat montre l'importance de la pollution de fond sur le territoire national ou une évolution des émissions de l'antimoine en Europe.

Les gammes de concentrations du cuivre sont très élevées en zone urbaine du fait de la pollution atmosphérique (Roy, 1996). Les concentrations plus élevées de Cu (2.1 µg/L) dans le massif central que dans la vallée (1.35 µg/L) s'expliqueraient par l'utilisation de fertilisant dans l'agriculture (Roy et Négrel, 2001). Au Japon, certains épisodes pluvieux montrent une forte influence de la pollution atmosphérique asiatique. Néanmoins, les concentrations moyennes de Cu (0.62 µg/L) sont strictement inférieures à celles de la vallée d'Aspe. Dans la vallée, le cuivre présente des concentrations et des valeurs maximales strictement plus élevées que dans le site de Norvège (Berg et al., 1994).

### II.1.2.3. Les concentrations modérées de Cr, V, Sn, Pb et Cu

Les concentrations des éléments Cr et V sont strictement inférieures à la pollution atmosphérique urbaine et industrielle (Roy, 1996). Pour la vallée d'Aspe, les concentrations sont strictement plus élevées que celles mesurées en Afrique (Feydier et al., 2002) et moins élevées qu'en Norvège (Berg et al., 1994). La vallée d'Aspe est donc soumise à des dépôts de V et de Cr faiblement concentrés et qui pourraient être contrôlés par les apports de fond et par des propriétés de solubilité plus faibles que les éléments Cu, Zn et Cd (Desboeufs et al., 2005).

Pour l'étain dans les dépôts humides, nous ne disposons pas d'élément de comparaison dans la bibliographie excepté dans les études sur les dépôts neigeux de Veysseyre et al., 2001b, et de cette étude chapitre D. Les concentrations mesurées dans les dépôts humides de  $63 \pm 105$  ng/L sont supérieures aux dépôts neigeux de la vallée de  $20 \pm 11$  ng/L et strictement inférieurs aux Alpes ( $278 \pm 88$  ng/L).

#### *Le plomb et le cadmium dans les zones rurales et vierges :*

Les échantillons de la vallée ont des concentrations en plomb et cadmium moins élevées que ceux du massif central (Roy et Négrel, 2001). La plus grande différence est observée pour le plomb avec une concentration moyenne de 50.2 µg/L cent fois plus importante que dans la Vallée d'Aspe ( $0.55 \pm 0.76$  µg/L). La diminution

des concentrations atmosphériques du plomb a déjà été observée dans les dépôts neigeux de la vallée (chapitre D).

Dans le site du Japon, les concentrations en plomb de 1.24 µg/L (Takeda et al., 2000) sont trois fois plus importantes que celles de la vallée d'Aspe, son origine est associée à l'influence de la pollution asiatique. Au contraire, pour les sites de Norvège (médiane : 0.29 µg/L) et d'Afrique équatoriale (médiane : 0.067 µg/L), les concentrations du plomb sont inférieures à celles de la vallée d'Aspe (médiane : 0.35 µg/L). En Norvège, le plomb est issu de la pollution de fond et en Afrique équatoriale il est issu de la végétation et des émissions anthropiques.

Le cadmium présente une concentration ( $34 \pm 38$  ng/L) et des gammes de valeurs dans la vallée strictement plus faibles que dans les autres études, excepté dans le pacifique sud où les niveaux de concentrations sont similaires à ceux des neiges de l'Antarctique (Halstead et al., 2000, tableau 4).

Ces valeurs de plomb et de cadmium ont également été comparées aux mesures réalisées dans les précipitations d'Europe de l'ouest en 2002 (EMEP, 2004). Les gammes de concentrations en plomb de 0.5 à 1.5 µg/L et en cadmium de <30 à 50 ng/L (EMEP, 2004) sont cohérentes avec les mesures de cette étude.

Les données du tableau 2 montrent que le plomb est anormalement enrichi dans les pluies du Massif Central. Rappelons que cet élément est principalement présent dans les dépôts secs car il a une solubilité faible (Roy, 1996, Guerzoni et al., 1997, Morselli et al., 2003) sauf s'il est émis par des sources biogéniques (Freydier et al., 2002) et par les émissions anthropiques européennes (Guerzoni et al., 1997). Il apparaît néanmoins faiblement enrichi dans les dépôts de la vallée comparé aux données du tableau 4 et il montre des concentrations similaires à celles de Berg et al., 1994 mesurées sur le site le moins pollué de Norvège.

En conclusion,

Cette étude présente les niveaux de concentration des éléments présents dans la fraction acido-soluble des dépôts. De ce point de vue, la vallée d'Aspe a des dépôts concentrés majoritairement en zinc, puis en cuivre et en antimoine, mais significativement moins élevés qu'en zone urbaine et industrielle et que dans le Massif Central.

Le plomb, le cadmium, le vanadium, le chrome et l'étain présentent des concentrations peu élevées caractéristiques d'un milieu non soumis aux émissions anthropiques directes. Les éléments Al, Mn, Ce, U, Ba et Rb, révèlent un apport minéral non négligeable dans les échantillons.

## II.2. Relations entre les concentrations des ETM et les précipitations

Des relations entre le volume des précipitations et les concentrations en ETM ont été rapportées par Takeda et al., 2000, pour définir les processus de dépôt des éléments.

Nous avons utilisé et appliqué cette représentation logarithmique des concentrations en ETM et du volume des précipitations aux données obtenues dans cette étude. La figure 3 montre une relation linéaire pour chaque élément. Cette relation peut être décrite par :  $C_{ETM} = C_0 \times P^{-\beta}$  où  $C_{ETM}$  est la concentration de l'élément,  $P$  est le volume des précipitations (en mm) et  $C_0$  et  $\beta$  sont des constantes (Takeda et al., 2000). Dans le tableau 5, la pente  $\beta$  et le coefficient de relation  $R$  sont présentés pour les ETM de cette étude (excepté Sn (chapitre II.1.1) et U (dont les gammes de concentrations ne permettent pas une représentation logarithmique)). Les valeurs de  $\beta$  obtenues ont été comparées à celles de Takeda et al., 2000. Selon l'élément considéré, la pente est différente. Mn, Ce, Ba, V et Sb ont un coefficient  $\beta$  compris entre 0.95 et 1.14, ce qui est plus élevé que Zn, Cr, Cd, Pb et Cu qui ont un coefficient  $\beta$  compris entre 0.29 et 0.48.

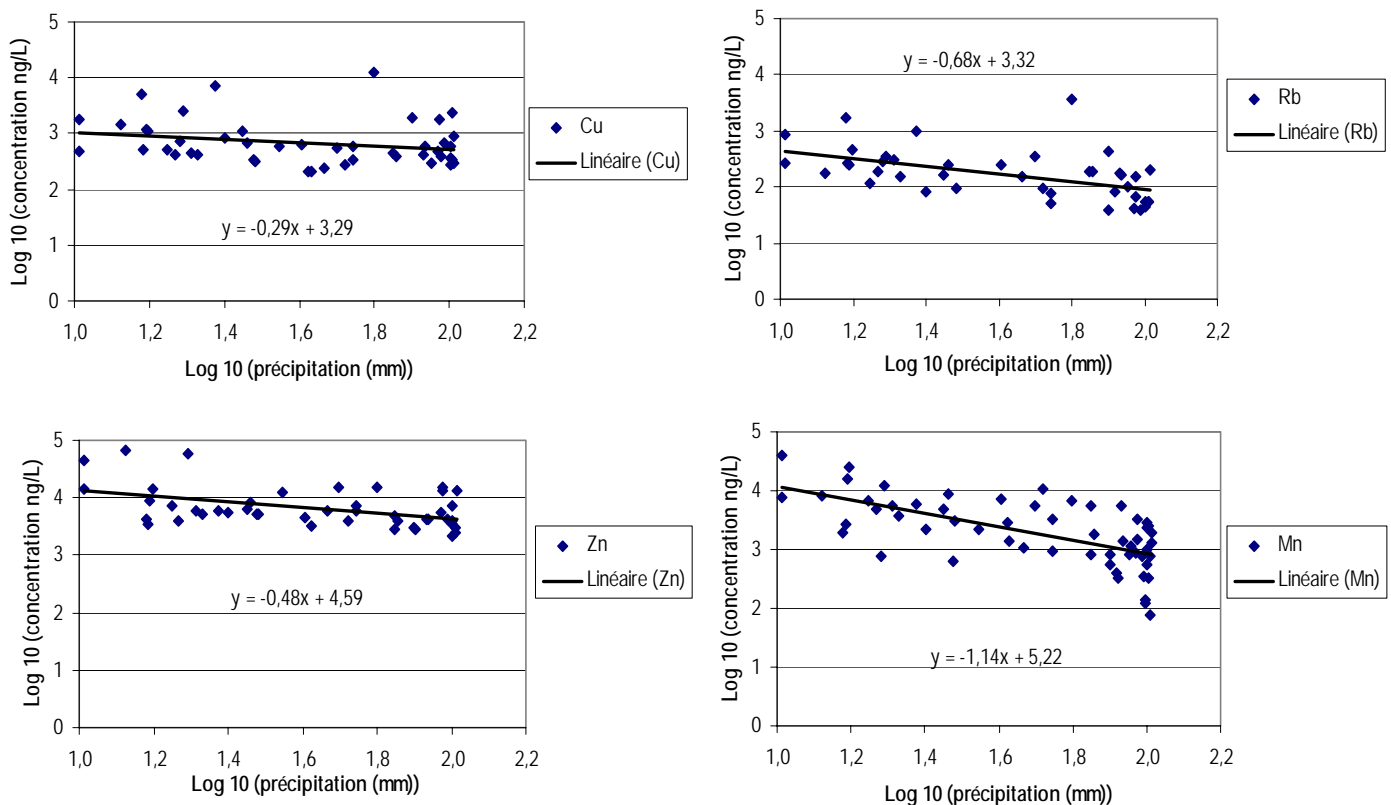


Figure 3 : Exemple de la relation entre les concentrations des ETM et le taux de précipitation (mm) pour Cu, Rb, Zn et Mn.

En général, il est considéré que les éléments dont la pente  $\beta$  est proche de l'unité sont lessivés par les précipitations dès les premières minutes de l'épisode et les premiers millimètres d'eau de pluie sont plus concentrés que par la suite (Roy, 1996, Helmers et Schrems, 1997). En effet, les premiers moments d'un

événement pluvieux entraînent un lessivage de l'atmosphère (appelé « wash out ») qui dépose les aérosols présents entre le nuage et le sol. Ce phénomène de collision prépondérant en début d'événement pluvieux dépend du diamètre des particules mais aussi des gouttelettes (pluies stratiformes ou convectives) (Brana et al., 2003, Desbœufs, 2004).

Dans la vallée, le dépôt humide correspondant au « wash out » serait donc prépondérant pour les éléments Mn, Ce, Ba, V et Sb tandis que le « rain out » qui résulte de la capture des particules par les gouttelettes d'eau nuageuse serait le processus prépondérant de dépôt des autres espèces. Toutefois, dans cette étude la fraction acido-soluble du dépôt sec est contenue dans le dépôt humides et le coefficient  $\beta$  peut être représentatif de cet apport supplémentaire dans les eaux de pluie que Takeda et al., 2000, ne mesurent pas. Dans la vallée, les éléments Mn, Ba et V présentent des valeurs de  $\beta$  supérieures à celles de Takeda et al., 2000, (tableau 5), qui correspondrait à la fraction acido-soluble du dépôt sec. La solubilité de Mn, V et Sb dans les dépôts est supérieure à 60 % (Golomb et al., 1997, Freydier et al., 2002, Morselli et al., 2003) et elle explique que la concentration de ces éléments est conditionnée par le pH des eaux de pluie.

Tableau 5: Pente  $\beta$  et corrélation (R) de la relation des concentrations en ETM en fonction des précipitations.

	pente ( $\beta$ )	R	Probabilité	( $\beta$ ) Takeda et al., 2000
Mn	1.14	0.65	7,E-09	0.74
Ce	1.00	0.41	8,E-02	
Ba	0.98	0.65	5,E-09	0.81
V	0.97	0.66	2,E-09	0.48
Sb	0.95	0.68	9,E-10	
Al	0.88	0.58	7,E-07	0.87
Rb	0.68	0.51	3,E-04	
Zn	0.48	0.49	3,E-01	0.65
Cr	0.46	0.57	1,E-06	
Cd	0.44	0.34	8,E-03	0.65
Pb	0.38	0.28	3,E-02	0.69
Cu	0.29	0.23	1,E-01	0.62

Dans les cas où la pente  $\beta$  est plus faible, la concentration de l'élément n'est pas contrôlée par la dilution des précipitations mais par d'autres facteurs, tels que (i) une faible efficacité de lessivage pour des particules de diamètre inférieur au micromètre caractéristiques du transport de fond (Desjardins et al., 2004), (ii) un apport supplémentaire de l'élément considéré ou une modification de la concentration de l'élément en fonction du pH de l'échantillon et donc de sa solubilité (Takeda et al., 2000).

Le cas de pente  $\beta$  faible se présente pour les éléments Zn, Cr, Cd, Pb et Cu dont les valeurs sont inférieures à celles de Takeda et al., 2000, tableau 5. Les corrélations (R) et les faibles probabilités associées ( $p > 0.03$ ) à cette relation mettent en évidence que les apports de Zn, Pb et Cu sont contrôlés par divers processus avec des épisodes d'apport supplémentaire local. Tandis que pour Cr et Cd, avec une

**probabilité significative, l'apport de fond est majoritaire par rapport à la source locale** et indique des aérosols inférieurs au micromètre.

Les concentrations de Al et Rb présentent des valeurs de pente  $\beta$  et des corrélations (R et p) avec les précipitations intermédiaires aux deux cas précédents. Ces éléments transportés par les poussières peuvent trouver leur origine dans les apports de fond et dans la mise en suspension de particules locales.

Les paramètres chimiques de pH et de conductivité ne présentent pas de relations évidentes avec les concentrations des éléments.

Dans la basse vallée, les valeurs de concentrations montrent une distribution bimodale en fonction du pH entre 2.8 à 5 et de 6 à 7.3. Pour des pH inférieurs à 5 toute la gamme de concentration des éléments est représentée, et, pour des pH supérieurs à 6 les concentrations sont faibles. Seul le cuivre présente des concentrations élevées pour des pH supérieurs à 6. En haute vallée, les pH se distribuent entre des valeurs de 2.8 et 6.6 et les concentrations des éléments les plus élevées ont été observées pour des pH inférieurs à 4.3.

Les concentrations en fonction de la conductivité ont une distribution bimodale. Les valeurs de concentrations des éléments sont homogènes dans les deux modes.

### **II.3. Influences des conditions climatologiques globales sur le dépôt des ETM**

L'objectif de ce chapitre est de définir l'impact des conditions météorologiques sur la qualité des dépôts humides.

Cette étude présente l'évolution spatiale entre la basse vallée (Sarrance) et la haute vallée (Peillhou) ainsi que l'évolution temporelle du 14/03/03 au 30/07/04 des concentrations en ETM dans les dépôts humides. La variabilité temporelle est estimée en fonction des saisons. Une étude conjointe des variabilités spatiales saisonnières et des conditions synoptiques (et de l'écoulement de la vallée, lorsqu'il est connu) est réalisée afin de définir l'impact des conditions météorologiques sur la qualité des dépôts humides.

Les résultats ont montré que certaines périodes de prélèvement présentent des caractéristiques de concentrations différentes de la tendance générale. Ainsi quatre périodes (8,14, 32 et 33) se détachent très largement du bruit de fond et correspondent à des épisodes pluvieux de précipitations inférieures à 31 mm. Il faut préciser que les échantillons qui ont des volumes faibles (28 prélèvements) ne sont pas systématiquement concentrés en ETM.

Quel que soit l'élément considéré, les concentrations les moins élevées sont celles obtenues en automne/hiver de la période 15 à 26 (figures 4 à 8). En été, les différences spatiales prédominent. Les concentrations pour Ba, Cd, V, Sb, Pb, Cu, Rb, (Mn) et Zn sont en général plus élevées à Sarrance. Quant aux éléments terrigènes (Al, Ce, Cr, (Mn), et U), ils ne présentent pas d'affinité particulière avec un site, et leurs concentrations semblent évoluer parallèlement sur chaque site.

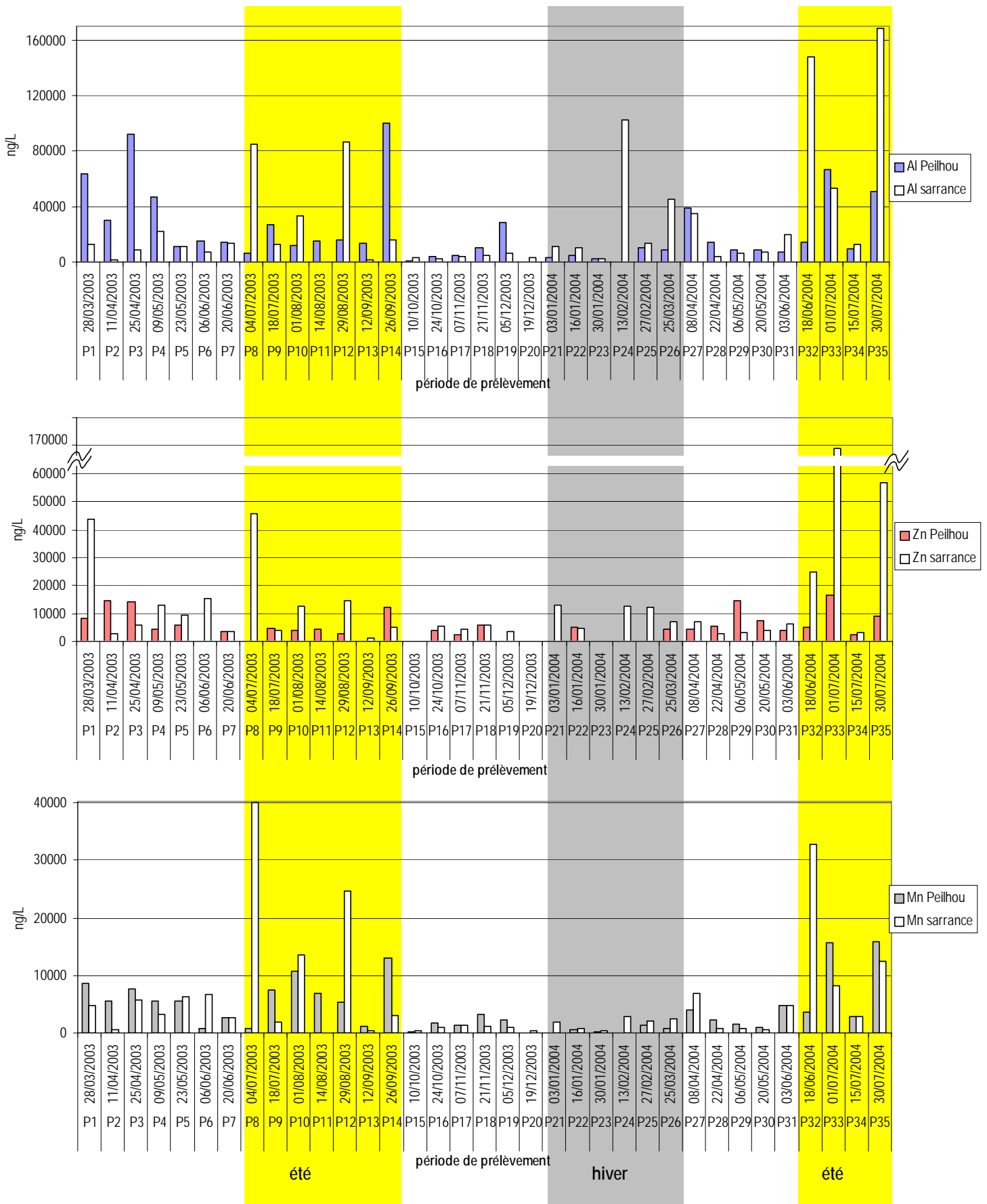


Figure 4 : Evolution temporelle des concentrations (ng/L) en Al, Zn et Mn à Sarrance et à Peilhou.

### II.3.1. Variabilité interannuelle (printemps 2003-2004)

L'évolution annuelle des dépôts peut être comparée de avril à juin en 2003 et en 2004 (périodes 2 à 7 et 27 à 31) (figures 4, 6, 7, 7, 8). La période 32 (03-18/06/2004) qui est particulière est traitée dans le chapitre suivant II.3.2.

Les éléments Al, Mn, Ce et Cr sont prépondérants dans la vallée en 2003 et sur le site de Peillhou, avec des concentrations de 22.4 µg/L, 5.5 µg/L, 118 ng/L et 96 ng/L, respectivement. Ba et Rb ont des concentrations toujours plus élevées sur le site de Sarrance avec des valeurs maximales en 2003 de 1 450 ng/l et 41 ng/L, respectivement. Les éléments Pb, V et U sont aussi plus concentrés en 2003 sur le site de Peillhou avec 518 ng/L, 408 ng/L et 4.8 ng/L respectivement mais en 2004, les concentrations sont plus importantes sur le site de Sarrance. Le comportement de Zn, Cu, Sb, Sn et Cd est contraire avec des valeurs maximales à Sarrance en 2004 (7.7 µg/L, 1.3 µg/L, 87 ng/L, 48 ng/L et 41 ng/L, respectivement) et des concentrations plus élevées sur le site de Peillhou en 2003.

#### *Éléments associés dans les dépôts printaniers :*

A partir de ces constatations, en 2003, les apports des poussières minérales, caractérisés par Al, Mn, Ce et Cr, sont significatifs dans toute la vallée par rapport à 2004. Quelle que soit l'année, ils sont majoritaires dans la haute vallée. L'apport minéral semble donc être le vecteur de transport principal des ETM dans la haute vallée. Quant aux éléments Ba et Rb, ils caractérisent la basse vallée au printemps. La source commune de Ba et de Rb est principalement l'émission issue des combustions biogéniques (Freydier et al., 2002). Toutefois, les concentrations de ces deux éléments dans les dépôts analysés dans cette étude ne semblent pas corrélées. Alors qu'on observe une évolution parallèle de Ba entre la basse et haute vallée ( $R=0.67$ ,  $p<0.01$ ), Rb ne montre pas de corrélation ( $R=-0.06$ ,  $p<0.89$ ). Ces résultats montrent que le baryum est probablement issu d'une source diffuse du piémont pyrénéen ou locale homogène et que le rubidium serait issu d'une source locale propre à la basse vallée.

Zn, Cu, Sb, Sn et Cd constituent un groupe d'éléments particuliers qui montrent des enrichissements de concentrations significatifs dans les dépôts de la basse vallée en 2004 non liés aux apports de Al, Mn, Ce, Cr, Ba et Rb. Ce groupe, non lié aux phases minérales crustales et biogènes, semble trouver son origine dans des apports anthropiques solubles.

Les éléments Pb, U et V semblent liés aux apports minéraux (haute vallée, 2003) et aux apports solubles (basse vallée en 2004). Les sources anthropiques de Pb et de V peuvent entraîner des dépôts sous forme soluble (Morselli et al., 2003).



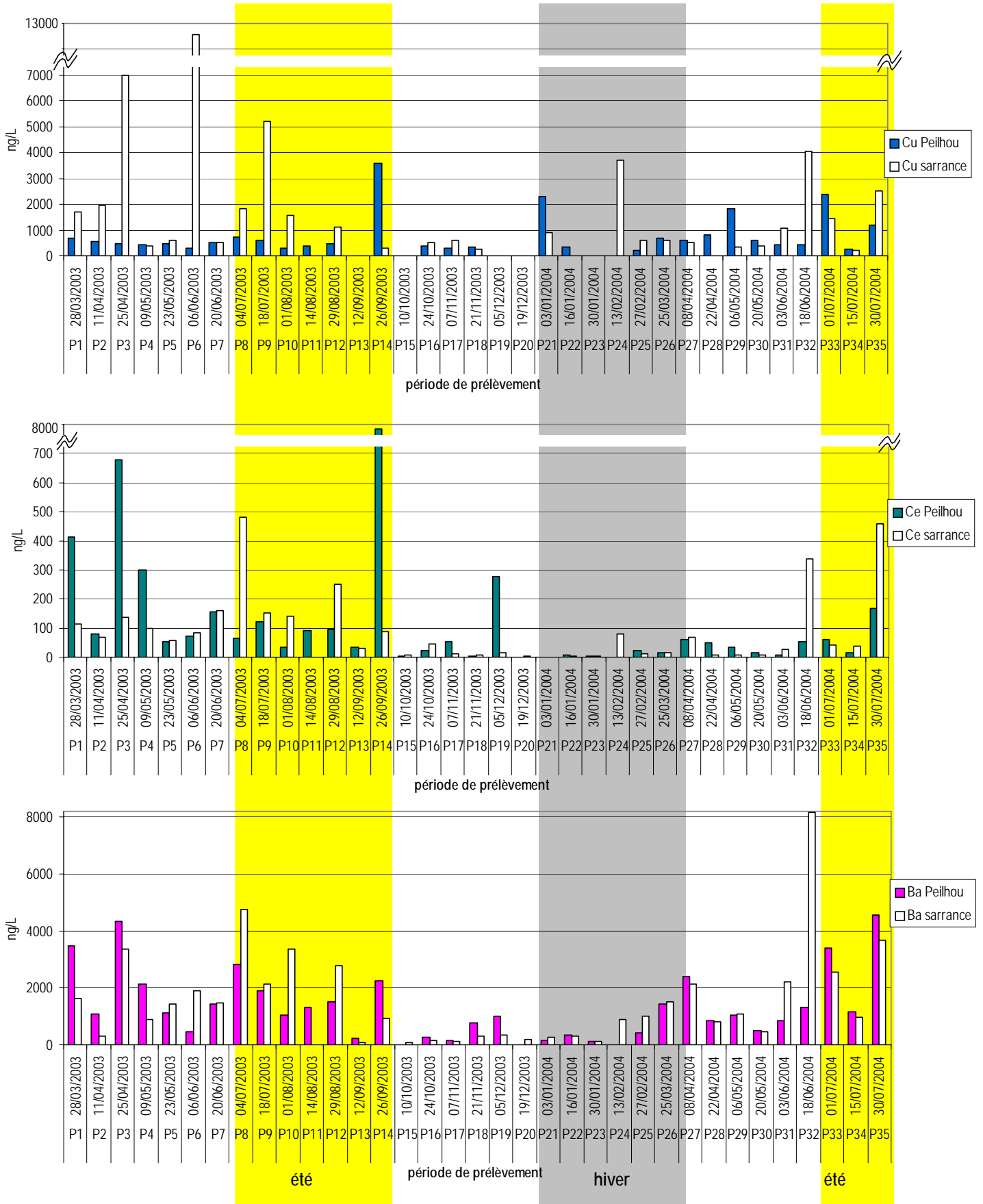


Figure 5 : Evolution temporelle des concentrations (ng/L) en Cu, Ce et Ba à Sarrance et à Peilhou.

***Influence des conditions météorologiques globales et/ou locales ?***

L'origine des masses d'air au printemps 2003 est différente de celle du printemps 2004. **Ainsi en 2003**, les conditions synoptiques sont majoritaires de secteur ouest avec une forte prédominance du sud et des vents forts de 2.5 m/s à 3.6 m/s mesurés à Peilhou, et des vents moyens plus modérés de 1.4 m/s à 1.9 m/s à Sarrance. Les vents forts du sud (chapitre B) entraînent (i) des situations de fœhn avec des écoulements du versant espagnol qui s'infiltrent dans la vallée d'Aspe ou (ii) des situations de blocages entre la basse vallée et la haute vallée.

Les vents de fortes intensités en 2003, expliquent les fortes concentrations de Al, Mn, Ce et Cr dans la haute vallée (érosion des roches et des sols et remobilisation éolienne de particules). Le type d'écoulement (ii) explique les fortes concentrations de Zn, Cu, Sb, Sn et Cd, mesurées en basse vallée au printemps 2003. Toutefois les vents de sud sont reconnus pour être fortement chargés en particules atmosphériques (Almeida et al., 2005, Querol et al., 2005) et leurs apports dans la vallée peuvent entraîner d'important dépôts en ETM.

En 2003, les dépôts de la basse et de la haute vallée semblent se différencier par des situations météorologiques différentes avec des flux de sud et ouest. **Les flux de sud ou les vents de fortes intensités expliquent les dépôts des ETM plus concentrés dans la haute vallée que dans la basse vallée.** À Peilhou, des pH de  $4.7 \pm 0.8$  pourraient correspondre à la dissolution des particules éoliennes riches en calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) (Négre et Roy, 1998), tandis qu'à Sarrance le pH moins acide de  $6.0 \pm 1.3$  caractériserait la contribution anthropique locale (Freydier et al., 2002).

**En 2004**, les flux de nord et d'ouest s'alternent avec des vents de 2.3 m/s à 2.9 m/s moins forts qu'en 2003. Sur les périodes 28 à 31, les situations de blocage entre la basse et la haute vallée représentent 67%, les situations de mélange 25% et les situations de fœhn (vent de sud) 8% (Ramis et Benech, 2005). Bien que les situations de blocage soient prépondérantes, les conditions synoptiques de nord mettent en évidence la qualité de dépôts acides (pH=4.2 en moyenne dans la basse et haute vallée) et des concentrations en ETM plus homogènes dans la vallée qu'en situation de sud (pour 2003). **Il semble que les situations de mélange et de fœhn ont une incidence moindre que les situations de blocage en basse vallée sur les concentrations des ETM Zn, Cu, Sb, Sn, Cd, Pb, U et V dans les dépôts. Le dépôt soluble de ces ETM, non lié à la phase crustale, est donc plus important avec les flux de nord et met en évidence l'impact des émissions locales (naturelles ou anthropiques).**

Ces périodes printanières se caractérisent d'une façon générale par une importante source minérale dans la haute vallée. La variabilité interannuelle est marquée par des conditions synoptiques différentes (sud/ouest et nord/ouest).

Les situations de blocage dans la basse vallée entraînent des concentrations plus élevées en éléments Zn, Cu, Sb, Sn, Cd, Pb, U et V. Elles semblent davantage prépondérantes sur les concentrations des éléments dans les dépôts humides que l'impact du transport global et des situations de fœhn.

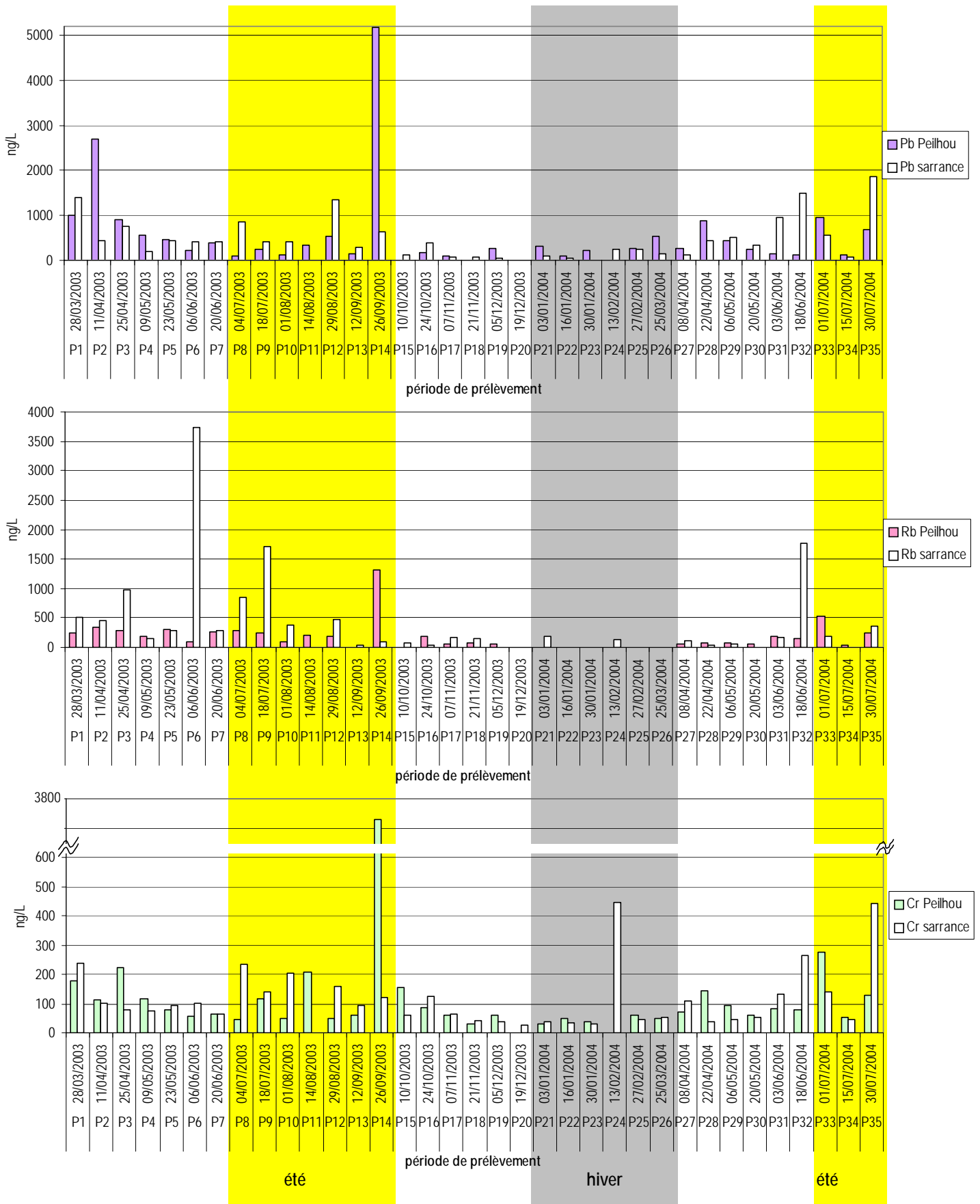


Figure 6 : Evolution temporelle des concentrations (ng/L) en Pb, Rb et Cr à Sarrance et Peillhou.

### II.3.2. Période estivale – périodes particulières

Les périodes estivales du 20/06/2003 au 26/09/2003 et du 03/06 au 30/07/2004 présentent des concentrations dans la basse et dans la haute vallée similaires pour Al, V, Rb, Cr, Ce, Sn, et U, tandis que les éléments Zn, Cu, Pb, Sb et Cd, caractérisent la basse vallée comme cela a été observé lors de la période printanière. Des différences entre la basse et la haute vallée se dessinent pour Mn et Ba. Des périodes particulières concentrées en ETM se distinguent entre les sites de Peillhou et de Sarrance en été.

***Cas 1 : les concentrations en ETM sont plus importantes dans la haute vallée que dans la basse vallée (périodes 14 et 33) :***

La période 14 (12 - 26/09/2003) est marquée à Peillhou par des concentrations extrêmement élevées à l'exception de Zn et Sb. Al, Pb, Ce, Cr, V et U montrent les plus fortes concentrations rencontrées dans cette étude avec >100 µg/L, 5.2 µg/L, 7850 ng/L, 3640 ng/L, 1970 ng/L et 90 ng/L, respectivement. Les valeurs plus faibles de Zn (12.5 µg/L) et Sb (79 ng/L) suggèrent que ces dépôts ont une origine minérale ou qu'ils sont adsorbés sur les phases minérales. Les précipitations sont quatre fois plus importantes à Sarrance qu'à Peillhou (partie I) et elles montrent que cette période est caractéristique de dépôts secs en haute vallée.

Sur la période 33 (18/06 - 01/07/2004) tous les éléments sont plus concentrés à Peillhou, mais au contraire de P14 des maxima de Zn (166 µg/L) et Sb (312 ng/L) sont observés (figures 4 et 7). Les échantillons sont marqués par des valeurs élevées de Mn, Cd, Rb, Sb et Zn. Ces éléments sont typiques des émissions liées à la combustion des énergies fossiles et biogéniques (Freydier et al., 2002, Samara et al., 2005). Comme pour la période 14, les précipitations sont environ trois fois plus abondantes sur le site de Sarrance (partie I).

#### ***Influence des conditions météorologiques globales et/ou locales ?***

Le flux synoptique les jours des précipitations est de secteur ouest, dans un contexte général de flux synoptique de secteur nord pour la période 14 et de secteur sud-ouest pour la période 33.

Pour P33, le flux synoptique de sud-ouest de type Espagne/Afrique ne peut expliquer les fortes concentrations rencontrées pour Zn et Sb en haute vallée. Seules des émissions anthropiques de la côte ouest de la péninsule ibérique ou des apports anthropiques locaux peuvent expliquer ces résultats.

Selon Ramis et Benech, 2005, la période P33 est caractérisée par huit journées d'écoulement de brise de montagne et cinq situations de blocage en basse vallée. Les dépôts atmosphériques seraient donc homogènes dans la vallée et seules les précipitations conditionneraient les concentrations des ETM. Comme durant la période printanière (chapitre 3.1), les situations de blocage peuvent avoir une incidence majeure sur la qualité des dépôts à Sarrance, et, dans ces conditions, le flux synoptique du sud serait responsable des dépôts enrichis en ETM en haute vallée.

**Aussi, Ramis et Benech, 2005, ont montré que durant les cas de brise totale les concentrations des NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) étaient plus élevées, ce qui conditionne l'acidité des précipitations et la mise en solution des éléments inorganiques. Ces résultats corroborent les valeurs de pH mesurées de 3.3 et 3.6 dans la**

vallée pour P33. La présence des éléments Mn, Cd, Rb, Sb et Zn peut s'expliquer par des émissions anthropiques locales du trafic routier ou par un apport biogénique de feux de biomasse non répertoriés. Le trafic routier plus important durant la période estivale (chapitre B) engendre des émissions de NO (Etchelecou et al., 2001, Ramis et Benech, 2005) et la dissolution des éléments dans les dépôts humides.

*Cas 2 : les concentrations en ETM sont plus importantes dans la basse vallée que dans la haute vallée (périodes 8, 10, 12 et 32) :*

Sur ces périodes estivales, on observe à Sarrance que tous les ETM ont des concentrations élevées avec des valeurs particulièrement importantes pour Al et Mn (figure 4). Ceci s'explique par des précipitations toujours moins importantes en basse vallée qu'en haute vallée en opposition aux périodes 14 et 33 citées précédemment.

*Influence des conditions météorologiques globales et/ou locales ?*

Le flux synoptique lors des précipitations est de secteurs ouest et sud dans un contexte général de sud excepté pour la période 32 où il est de secteur ouest/nord/est.

Toujours selon Ramis et Benech, 2005, les écoulements dans la vallée pour la période 32 sont caractérisés par dix cas de type 3n (chapitre B), c'est à dire le blocage des écoulements dans la vallée d'Aspe et le flux synoptique qui s'infiltré dans la vallée d'Aragon. **Les dépôts atmosphériques sur le site de Sarrance sont donc représentatifs du confinement des masses d'air et présentent les caractéristiques de l'apport local anthropique de la vallée et du piémont pyrénéen.** Cet apport est mis en évidence par un dipôle de pression positif (-0.2- 3 hPa) créé par le flux des masses d'air perpendiculaires (nord) aux Pyrénées qui engendrent une surpression en amont (Ramis et Benech, 2005). Le flux synoptique global de nord affecte donc la haute vallée. Dans les situations de flux de sud, l'apport de particules minérales locales est prépondérant en basse vallée. Les vents modérés pour les périodes 8, 10 et 12 désigneraient un écoulement local de type 2s (chapitre B). Les concentrations plus élevées dans la basse vallée s'expliquent par la présence de poussières locales tandis que la haute vallée est soumise à des précipitations plus importantes qui caractérisent le transport des masses d'air du sud.

Durant ces périodes estivales, les concentrations des ETM dans les dépôts humides se différencient par des précipitations en basse vallée ou en haute vallée. Ces résultats révèlent donc que les diverses situations météorologiques conditionnent les dépôts. Les situations de blocage permettent de caractériser (i) la source locale de la basse vallée et du piémont pyrénéen et (ii) le transport à grande échelle en haute vallée. En situation de flux de sud, les concentrations des ETM semblent liées à un apport minéral. Pour la période 32, les conditions météorologiques entraînent à Sarrance des dépôts atmosphériques secs caractéristiques du piémont des Pyrénées et du secteur nord en haute vallée.

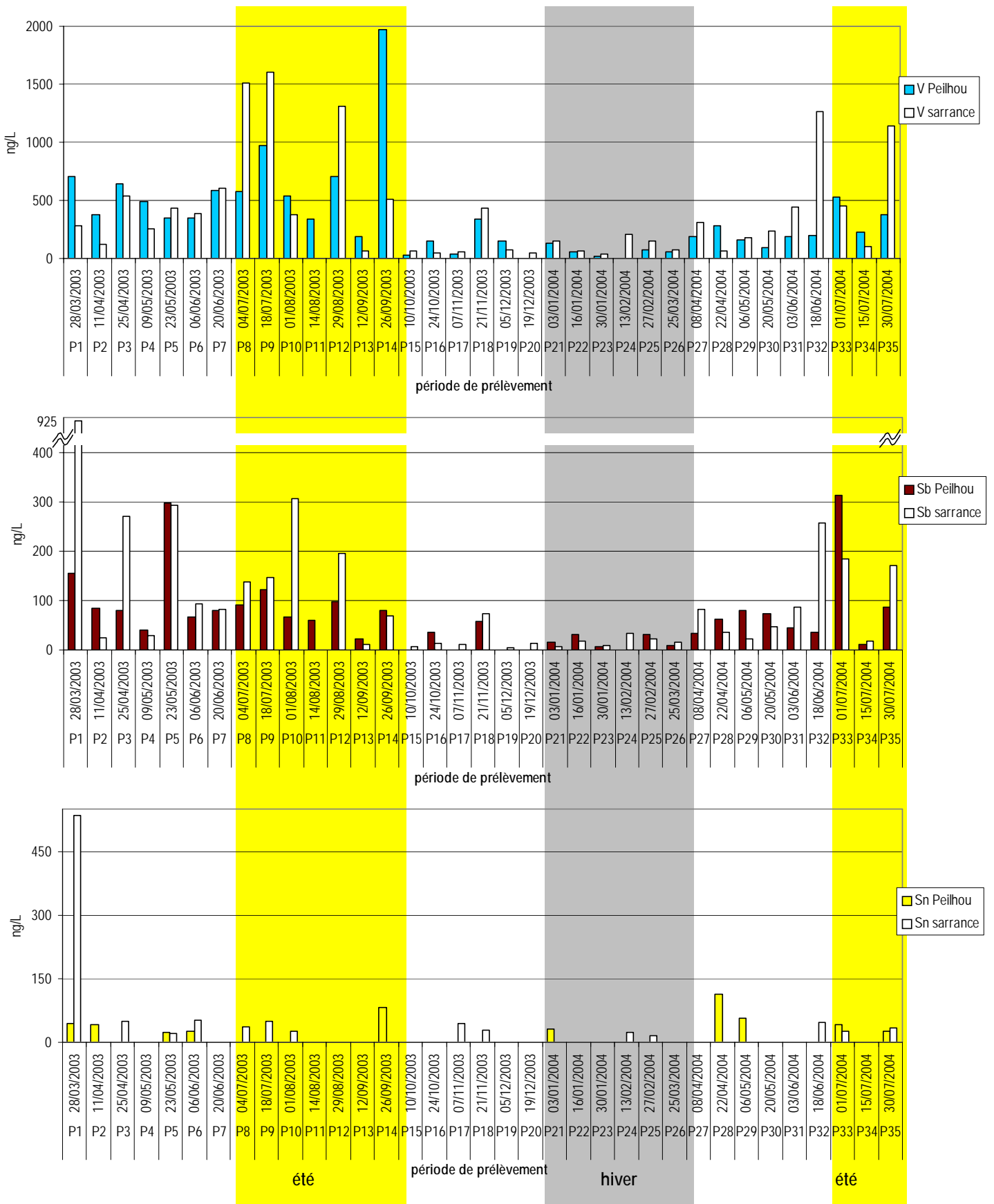


Figure 7 : Evolution temporelle des concentrations (ng/L) en V, Sb et Sn à Sarrance et Peilhou.

### II.3.3. Période automnale – hivernale

Au contraire de la période estivale, les précipitations de ces périodes sont homogènes et maximales d'octobre à mars dans la basse et la haute vallée d'Aspe.

#### *Variabilité spatiale entre les dépôts humides et les dépôts neigeux par groupe d'éléments :*

Les résultats dans les dépôts (figures 4 à 7, annexe 2) montrent que les ETM sont environ deux fois plus concentrés que dans les dépôts neigeux (chapitre D, annexe 1). Cependant les valeurs de concentrations sont similaires pour Cr ce qui lui attribue un caractère non anthropique local et révèle sa faible solubilité dans les dépôts humides et secs (Morselli et al., 2003, Desboeufs et al., 2005).

Dans la basse vallée, les dépôts neigeux (chapitre D) et les dépôts humides ne présentent pas de différence significative pour Ba et pour Pb. Ceci montre des apports homogènes de la fraction soluble. Au contraire, dans la haute vallée, Ba et Pb sont plus concentrés et se comportent comme les autres éléments dans les dépôts humides.

Sur le site de Sarrance (basse vallée), les éléments Zn, Mn, Cu et Rb, dans les dépôts humides ont des concentrations quatre à neuf fois plus élevées que celles mesurées dans les neiges. Les éléments Zn et Cu sont plus solubles que Pb dans les dépôts humides et secs (Morselli et al., 2003, chapitre A), particulièrement lorsqu'ils sont issus des émissions anthropiques européennes (Sandroni et Migon, 2002, chapitre A) telles que des matrices carbonatées (Desboeufs et al., 2005).

Les propriétés chimiques des éléments en phase humide montreraient des apports de Zn, Mn, Cu et Rb d'origine locale et anthropique dans la basse vallée ou des apports provenant des roches calcaires locales. Les apports de Pb et de Ba seraient issus de la pollution de fond dans la haute vallée.

#### *Influence des conditions météorologiques globales et/ou locales ?*

Le flux synoptique durant ces saisons se différencie sur la période 15 à 19 (du 26/09/03 au 05/12/03) avec des masses d'air de secteur sud et d'ouest. Sur la période 20 à 26 (du 05/12/03 au 26/03/04), le flux est caractérisé par des masses d'air de nord-ouest. Pour les périodes 25 et 26, les masses d'air sont de sud-ouest (chapitre B).

Les pH de  $5.1 \pm 0.9$  et de  $5.0 \pm 1.2$  à Peillhou et à Sarrance, respectivement, caractérisent les flux de sud/sud-ouest. Tandis que les pH plus acides de la seconde période, respectivement de  $4.1 \pm 0.06$  et  $3.7 \pm 0.07$ , caractérisent les flux de nord. Ces observations sont en accord avec celles de Guerzoni et al., 1997, à savoir que les flux de sud entraînent le dépôt de poussières sahariennes et une augmentation de pH.

Les concentrations en Al, Mn, Ba et Ce dans les échantillons de la haute vallée sont plus élevées durant la première période (automne), ce qui permet de dire :

- (i) en situation de flux de sud et de sud-ouest le site de Peilhou est soumis à des apports du type aluminosilicate, du transport de fond ou de la mise en suspension éolienne locale
- (ii) ensuite le régime des vents bascule du sud au nord (hiver), et, la vallée est soumise à des dépôts moins importants de poussières minérales substituées par des particules carbonatées, et, dans ce contexte
- (iii) les particules locales (Al, Mn, Rb, Zn, Cu et Cd) contribuent majoritairement à l'enrichissement des dépôts en basse vallée et le transport de fond des pays de l'hémisphère nord caractérise les dépôts des ETM dans la haute vallée.

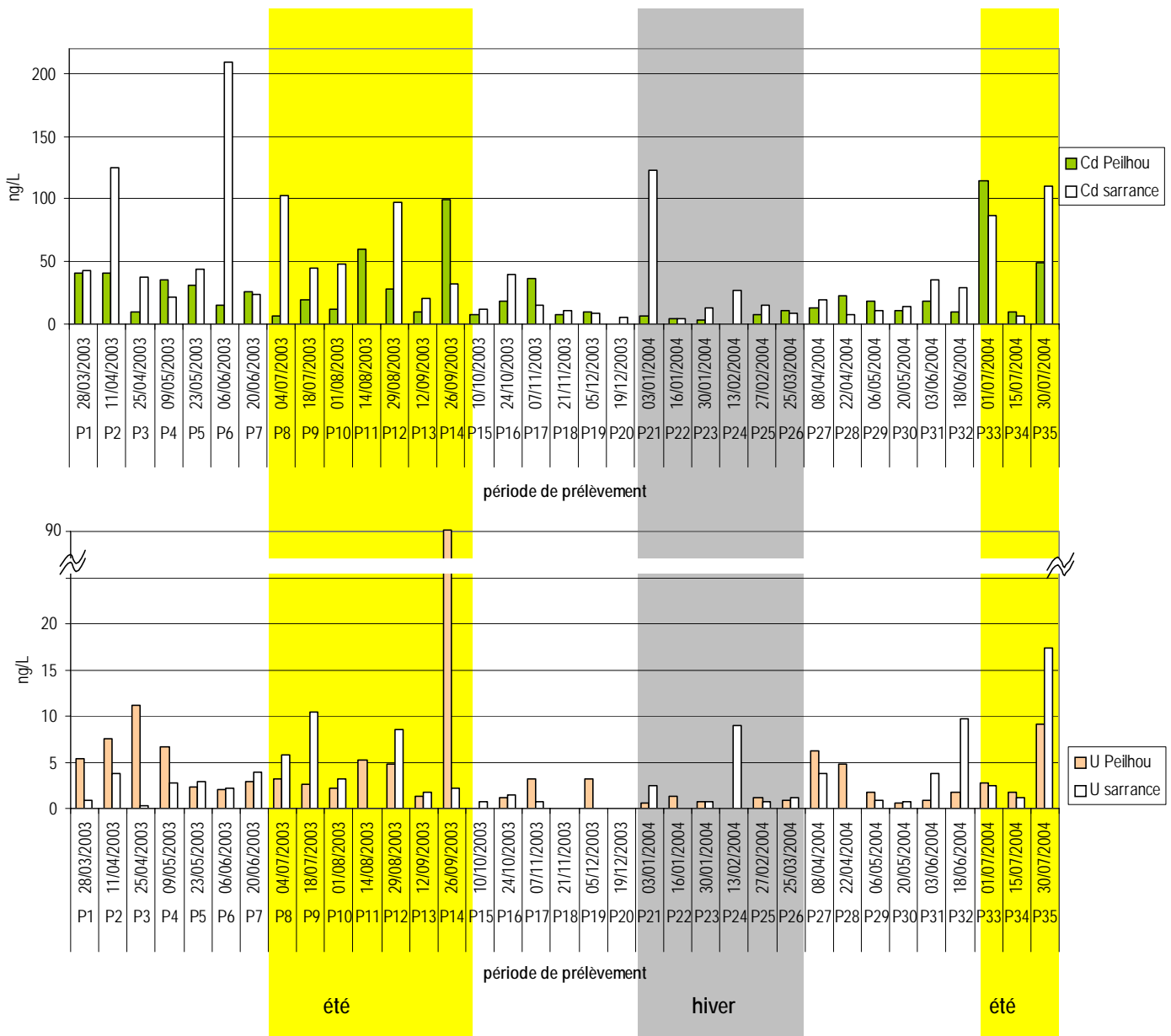


Figure 8 : Evolution temporelle des concentrations (ng/L) en Cd et U à Sarrance et Peilhou.



## II.4. Bilan des apports atmosphériques des ETM dans la vallée d'Aspe

Les niveaux de concentrations des ETM dans la vallée caractérisent des zones éloignées des sources d'émissions anthropiques. De plus, les variations de concentrations dans les dépôts de la vallée d'Aspe dépendent directement des conditions synoptiques. A la différence du chapitre II.3 où les ETM dans les dépôts humides ont été étudiés en terme quantitatif, l'objectif de cette partie est de faire un bilan des retombées humides dans un système de montagne et de caractériser ces flux de dépôts selon une variabilité spatio-temporelle.

### II.4.1. Les flux de dépôts annuels et saisonniers dans la Vallée d'Aspe

Les flux des ETM ont été calculés en multipliant les concentrations de l'élément X dans l'échantillon par le taux de précipitation de la période de prélèvement comme dans l'équation (1).

$$\text{Flux}(\mu\text{g}/\text{m}^2)_{\text{Période}} = X(\mu\text{g}/\text{m}^3) \times \left( \frac{\text{volume}(\text{m}^3)}{\text{surface}(0.0099\text{m}^2)} \right)_{\text{Période}} \quad (1)$$

#### *Les flux annuels :*

Les flux annuels sont présentés dans la figure 9 où les flux totaux (16 mois) ont été ramenés à 12 mois. Les flux de dépôts sont exprimés en  $\text{g}/\text{km}^2/\text{an}$  ou en  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ . Les éléments les plus abondamment déposés sont Al, Zn, Mn, Ba et Cu avec des flux supérieurs au  $\text{kg}/\text{km}^2/\text{an}$ .

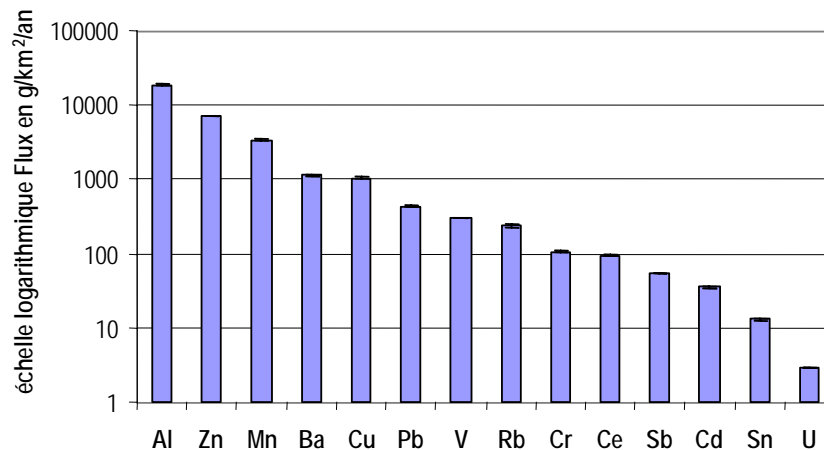


Figure 9: Flux annuels des ETM dans les dépôts humides et secs de la Vallée d'Aspe.

#### *Les flux saisonniers :*

Les flux saisonniers des ETM dans la basse et la haute vallée d'Aspe sont présentés figure 10 et, comme dans les études de Berg et al., 1994 et Azimi, 2004, aucune correspondance n'a été observée entre les flux de dépôts des ETM et les saisons. Toutefois, des particularités semblent se présenter.

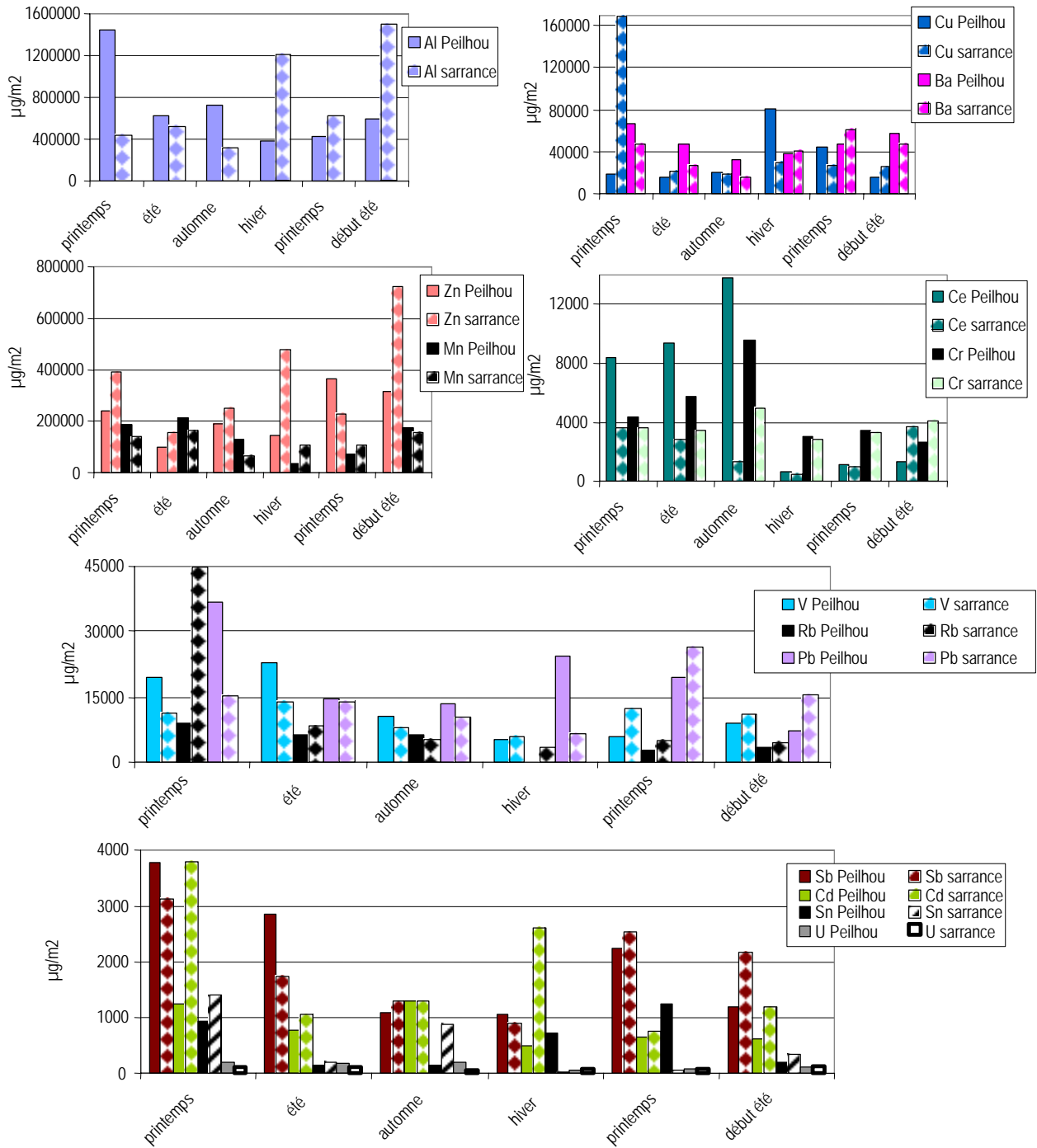


Figure 10 : Flux saisonniers des ETM dans les dépôts humides de la basse (Sarrance) et la haute vallée (Peilhou) d'Aspe.

Les flux de Al, V, Pb, Mn, Ba, Sb et U sont supérieurs à Peilhou jusqu'à fin 2003 et plus importants à Sarrance en 2004 (figure10). Ce groupe est constitué de Al (Ce et Cr) (peu solubles) et d'autres éléments terrigènes et biogéniques (Mn, U, (Pb), (Ba)) ce qui implique un apport majoritaire de la matrice minérale constituée d'aluminosilicates. Cu et Sn présentent une évolution des flux similaire et opposée au groupe précédent, ce qui montre des origines différentes liées aux processus de transport ou à une source locale supplémentaire. Les éléments Cr et Ce présentent des flux de dépôts plus importants en haute vallée et les éléments Zn, Cd et Sn dans la basse vallée d'Aspe (figure10).

En basse vallée, les flux et les concentrations en zinc sont plus élevées en périodes hivernales (figures 4 et 10), ce qui pourrait correspondre à des sources anthropiques.

Le cadmium présente des flux de dépôt toujours plus élevés dans la basse vallée. Il semble trouver sa source dans des émissions locales de la basse vallée et du piémont des Pyrénées. Ces dépôts seraient influencés par des conditions d'écoulement en basse vallée qui favorisent la condensation du cadmium et entraînent des dépôts plus importants qu'en haute vallée.

## II.4.2. Comparaison des flux de dépôts avec ceux observés dans le monde et en France

### II.4.2.1. La situation de la vallée d'Aspe dans le monde

A fin d'estimer les apports humides des ETM vers l'environnement terrestre et aquatique, les flux des ETM dans la vallée ont été comparés avec ceux observés dans d'autres milieux plus ou moins soumis aux activités anthropiques et sous influence marine (tableau 6).

Les dépôts des ETM de la Vallée semblent être du même ordre de grandeur que ceux observés pour des sites ruraux et sous influence marine (Berg et al., 1994, Golomb et al., 1997, Migon et al., 1997, Gélinas et Schmit, 1998, Azimi, 2004, EMEP, 2004). Les valeurs des flux sont très inférieures aux sites urbains et semi-ruraux parisiens (Roy, 1996, Golomb et al., 1997, Azimi, 2004). Ils sont en revanche très supérieurs au site vierge de l'hémisphère sud (Halstead et al., 2000). Les flux de Cr, Sn et U sont les plus faibles et ceux de V, Rb, Pb, Sb et Cd correspondent aux valeurs les plus basses du tableau 6 (excepté en Nouvelle Zélande).

Les flux de dépôt de la vallée montrent des apports deux fois moins élevés que pour le site rural canadien (Gélinas et Schmit, 1998). Ce résultat montre que la vallée est soumise à une pollution de fond moins importante qu'au Canada.

Les flux mesurés dans cette étude correspondent à ceux relevés en zone rurale de l'île de France (Azimi, 2004) et dans la mer Ligurienne (excepté Zn) (Migon et al., 1997). Les flux de certains ETM dans la vallée d'Aspe sont supérieurs à ceux du site de Norvège et peuvent correspondre à l'apport minéral en zone de montagne et anthropique (Zn, Ba, Mn, Cu, Sb et Rb). Mais selon Berg et al., 1994, Zn, Mn, Cu et Rb coïncident à un enrichissement dû à l'interaction des précipitations ou du collecteur avec la matière biologique. Pour Ba, les flux pourraient correspondre à une pollution issue de la combustion des essences. Les flux de Cu, Zn et Sb dans la vallée sont similaires à ceux observés dans le Massif Central (Roy et Négrel, 2001).

**Les flux mesurés de Cd dans cette étude correspondent au modèle d'EMEP (tableau 6). Ce résultat valide le modèle EMEP et montre que la vallée est soumise au bruit de fond et non aux émissions locales du trafic routier. Il en est de même pour le plomb qui, toutefois, montre des flux plus faibles qui sont attribués au modèle réalisé à partir de mesures en 2002 (EMEP, 2004).**

Tableau 6 : Comparaison des flux de dépôts moyens ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ ) dans la vallée d'Aspe avec ceux de la bibliographie.

Localisation	Massachusetts Bay (USA)		Mer Ligurienne		Ouest France	Nouvelle Zélande (Paradise)	Canada Des Hurons	Norvège (Karvatn)	Massif central (France)	Région parisienne (France)	Versailles (France)	Paris (France)	Région Parisienne (France)	Pyrénées (vallée Aspe, France)
Type de site	Site Urbain, tempéré océanique		Environnement marin		Domaine continental	Site vierge	Site rural agricole	Site vierge, marin	Site rural	Site rural	Site semi-urbain	Site urbain	Site urbain	Site rural, vallée de montagne
Echantillons	Phase humide	Phase sèche	Dépôt humide	Dépôts totaux	Phase humide	Dépôt humide	Dépôts totaux	Dépôts totaux	Dépôt humide	Dépôts totaux /Fraction soluble		Dépôt humide	Dépôts totaux	
	<0.4 $\mu\text{m}$		Fraction soluble	Fraction totale		Fraction soluble	Fraction extractible acide	Fraction soluble	Fraction soluble	(*) fraction totale		Fraction totale	Fraction soluble	
Période d'étude			1992 - 1993		2002	1994 - 1995		1993-1995		1990	1994 - 1995		2001 - 2002	
auteur	Golomb et al., 1997		Migon et al., 1997.		EMEP, 2004	Halstead et al., 2000	Gélinas et Schmit, 1998		Berg et al., 1994	Roy et Négrel, 2001		Azimi, 2004	Roy, 1996	cette étude
$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$														
Al	4900	12000					37300 $\pm$ 12600			250738*	201198*	311472*		18576 $\pm$ 338
Zn	2700	5100	38690	41610		69	14260 $\pm$ 460	1200	7400	3286	10324	47653	37380	7147 $\pm$ 128
Mn	750	2700				130	5030 $\pm$ 2350	850		9451	3075	5707	4280	3376 $\pm$ 48
Ba							3240 $\pm$ 1150	270		783	1803	8603		1125 $\pm$ 15
Cu	500	2000	584	1606		23	1190 $\pm$ 310	380	1400	530	2886	13328	5000	1054 $\pm$ 41
Pb	570	1300	584	2555	500 - 700	37	2610 $\pm$ 770	300	154000	393	2085	10158	8900	435 $\pm$ 8
V							380 $\pm$ 140	380		257	502	1000	660	302 $\pm$ 4
Rb							150 $\pm$ 100	130			492	636		234 $\pm$ 11
Cr	1500	1200					230 $\pm$ 70	160			268	830	580	105 $\pm$ 1
Ce														94 $\pm$ 3
Sb	16	24					87 $\pm$ 33	30	70		301	901		55 $\pm$ 1
Cd	140	130	33	33	20-30	0,65	270 $\pm$ 80	66	400		32	72	210	36 $\pm$ 1
Sn							40 $\pm$ 10				351	548		13.1 $\pm$ 0.4
U								20						2.9 $\pm$ 0.0

### II.4.2.2. Les sites urbains, semi-urbains et ruraux français

Les données issues de l'étude réalisée dans le Massif Central (Roy et Négrel, 2001) ne sont pas représentées dans la figure 11 car des flux en métaux lourds montrent des valeurs mesurées très élevées, non expliquées et dont la source n'a pas été définies (chapitre II.4.2.1).

Les flux annuels de la vallée d'Aspe ont été comparés à ceux mesurés par Roy, 1996, et Azimi, 2004, sur les sites urbain, semi - urbain et rural de la région parisienne (figure 11). Dans la première étude, seuls les dépôts humides ont été prélevés et la fraction totale a été analysée. Dans la deuxième, le protocole de prélèvement est similaire à celui de cette étude (dépôts totaux, fraction acido-soluble) sauf pour le manganèse (tableau 6). Il apparaît que les flux des ETM suivent le type de site, c'est à dire que **plus on s'éloigne de la ville et des centres industrialisés, plus les flux des ETM diminuent**.

Les éléments Pb et V ont des flux quasi identiques sur les sites ruraux tandis que les flux de Zn, Cu et Ba sont du même ordre de grandeur mais plus abondants. Ceci suggère (i) une pollution locale ou régionale (Zn et Cu). Toutefois, les activités industrielles de la région parisienne et du nord de la France sont plus importantes que dans le sud, (ii) un apport biogénique anthropique ou naturel avec une interaction des précipitations ou du collecteur avec la matière biologique (Berg et al., 1994) (iii) un apport minéral plus élevé en zone de montagne pour Zn, Cu et Ba.

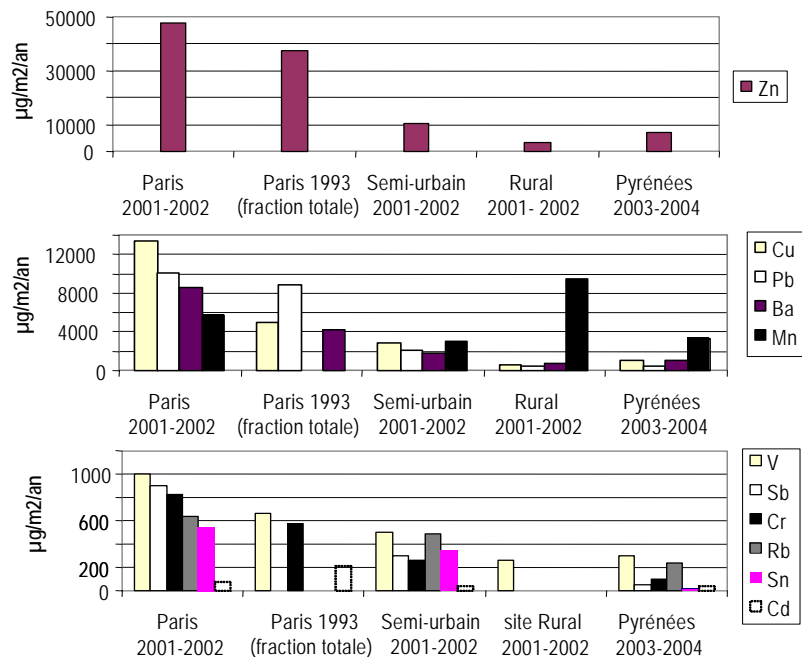


Figure 11: Comparaison des flux annuels de dépôts humides des ETM avec la Région parisienne.

La vallée d'Aspe est soumise à des flux de dépôts humides caractéristiques de la pollution de fond des pays industrialisés de l'hémisphère Nord. Aucun ETM ne présente des valeurs révélant une pollution élevée pour un milieu rural de montagne. Toutefois, les flux mesurés de Zn et Cu de  $7122 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$  et de  $1050 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ , respectivement montrent des dépôts relativement importants liés à une source anthropique, à la source biogénique ou au bruit de fond géologique de la vallée d'Aspe.

**En conclusion de la Partie II**, les concentrations des ETM mesurées dans la vallée d'Aspe montrent que les dépôts humides sont la résultante des dépôts locaux de particules minérales et de dépôts humides issus du transport de fond. Les éléments Pb, Cd, V, Cr et Sn présentent des niveaux de concentrations typiques d'un milieu éloigné de toute contamination. Une source supplémentaire diffuse a été mise en évidence par les éléments Zn, Cu et Sb. Les concentrations des ETM liées aux émissions anthropiques sont généralement plus élevées dans la basse vallée et les concentrations des ETM qui constituent la matrice minérale (V, Cr, Ce) sont plus importantes dans la haute vallée. Plusieurs facteurs contrôlent les concentrations des ETM dans les dépôts humides ; ces paramètres sont intimement liés :

- (i) les précipitations
- (ii) le pH
- (iii) les flux synoptiques
- (iv) les écoulements des masses d'air locaux
- (v) le vent
- (vi) l'altitude

D'une façon générale, les flux synoptiques déterminent la qualité des dépôts mis évidence par le prélèvement des dépôts humides dans la basse et dans la haute vallée d'Aspe. La haute vallée est typique d'un site de fond dont les dépôts sont conditionnés par les flux synoptiques et les vents forts qui entraînent la mise en suspension de poussières crustales. Quant à la basse vallée, elle se trouve souvent en situation de blocage des masses d'air qui favorise le confinement des émissions anthropiques et/ou naturelles (Zn, Cu, Sb et Cd) qui caractérise ce site rural et le piémont pyrénéen.

Les concentrations en ETM des dépôts atmosphériques humides dépendent des quantités de précipitations. Ainsi des taux de précipitations élevés entraînent le lessivage des aérosols et diluent les dépôts secs (« wash out »). En effet, en été, on observe des précipitations abondantes mais qui sont issues de phénomènes brefs (orages) sur la journée ou sur quelques jours. Les concentrations mesurées sont très élevées et sont conditionnées par les apports de particules d'origine minérale (Al, Mn), locale et du piémont des Pyrénées suivant les conditions synoptiques. Par contre, durant la saison humide (automne et hivernale), les pluies sont abondantes et permanentes et les concentrations des éléments sont les plus faibles de l'étude. Les ETM dans les dépôts sont liés d'une part aux lessivages d'aérosols fins par les précipitations « rain out » (transport de fond) mais aussi par « wash out » (transport local), et d'autre part, au pH relativement acide des précipitations qui caractérisent le transport de fond des pays industrialisés de l'hémisphère nord et aux pH supérieurs à 5 qui caractérisent les flux de sud.

Lorsque la vallée se trouve dans une configuration de flux de sud, les aluminosilicates sont majoritaires et entraînent des dépôts relativement peu concentrés en éléments Zn, Cu, Cd, Sn et Sb. De plus, dans la majorité des cas, un blocage des masses d'air dans la basse vallée entraîne une augmentation des concentrations des éléments Zn, Cu, Cd, Sn et Sb, significative de la contribution locale. En revanche, dans les situations de flux d'ouest et de nord, les dépôts sont plus concentrés en éléments Zn, Cu, Cd, Sn et Sb. Ainsi, la variabilité des concentrations des ETM dans la basse et la haute vallée d'Aspe est la résultante des conditions synoptiques qui entraînent des situations locales particulières pour chaque période d'échantillonnage.

### Partie III : Signatures élémentaires des ETM et compositions isotopiques du plomb dans les dépôts humides

Dans le but d'estimer les ETM apportés par les sources non minérales et d'identifier leurs origines, les facteurs d'enrichissement ont été calculés et comparés aux données de la bibliographie. Les éléments anthropiques étant définis, la variabilité spatio-temporelle des apports anthropiques est discutée en fonction des conditions synoptiques et des écoulements de la vallée afin de distinguer le transport des ETM lié aux apports du transport à grande échelle de ceux des apports locaux (régionaux et interne à la vallée). Les signatures isotopiques du plomb, présentées ensuite, permettent également de caractériser les flux synoptiques et l'influence du transport à grande échelle sur les dépôts humides de la vallée d'Aspe.

#### III.1. Contributions anthropique et naturelle

L'utilisation des facteurs d'enrichissement permet de normaliser les concentrations des éléments pour évaluer si la contribution en concentration des éléments dans la fraction acido-soluble est consécutif à des apports crustaux ou anthropiques (solubles à pH=2). Dans le chapitre D, l'utilisation des facteurs d'enrichissement pour des échantillons qui n'ont pas subi de mise en solution totale (attaque acide) a été discutée. Dans ce chapitre, les facteurs d'enrichissements sont utilisés pour estimer la contribution anthropique des éléments de la même manière que les études sur les fractions solubles des dépôts humides (tableau 6). Les facteurs d'enrichissements ne sont pas utilisés pour évaluer quantitativement la contribution anthropique de l'élément mais pour déterminer approximativement les ETM issus des apports non crustaux acido-solubles dans la vallée d'Aspe et les comparer à la littérature.

##### III.1.1. Détermination des sources des éléments dans la vallée

Les facteurs d'enrichissements ( $FE_{Rb}$ ) ont été dans la basse et la haute vallée. Les facteurs d'enrichissements des ETM dans la vallée par rapport au rubidium de la croûte continentale sont classés dans le tableau 7 par ordre décroissant. Dans les cas où les valeurs des ETM sont inférieures à limite de détection de la méthode, il n'a pas été possible de calculer les FE pour chaque période et spécialement durant l'hiver (figure 12).

##### *Estimation de l'origine des éléments :*

*Ba, Ce, U et Al (FE inférieur à 10) :* ces éléments ont une origine terrigène.

##### *Mn, Sn, V et Cr : (FE inférieur à 23) :*

Ces éléments sont considérés modérément enrichis et apportés par la matière minérale (Roy, 1996). La présence de ces éléments peut résulter d'apports anthropiques (i) locaux tels que la combustion de la biomasse

(printemps et automne) et du fuel (hiver) et des activités industrielles locales (chapitre A) (ii) des processus naturels d'érosion des sols locaux ou régionaux (Roy, 1996). Il semble que la source de ces processus soit le transport de fond d'aérosol fin (chapitre II.2) issu d'une matrice minérale marquée par une faible influence des processus de combustion (Pacyna et Pacyna, 2001).

Tableau 7: Facteurs d'enrichissements des ETM dans la fraction acido-soluble des dépôts humides dans la vallée d'Aspe par rapport au rubidium dans la croûte continentale de surface (Wedephol, 1995).

FE <sub>Rb</sub>	Cd	Sb	Zn	Cu	Pb	Mn	Sn	V	Cr	Ba	Ce	U	Al
Vallée Aspe médiane	168	125	82	25	12	5	4	4	2	1	1	1	0,1
Sarrance													
médiane	175	115	83	28	10	4	3	3	2	1	0	1	0,1
moyenne	243	161	127	42	20	4	8	4	2	1	1	1	0,2
min	18	9	0	12	1	0	1	0	0	0	0	0	0
max	1017	652	812	213	74	13	47	11	10	4	2	3	1,5
Peilhou													
médiane	157	151	78	21	17	6	5	5	2	2	1	1	0,2
moyenne	182	181	128	37	20	7	15	5	2	2	2	1	0,2
min	24	21	19	12	2	1	3	1	0	0	0	0	0
max	724	501	661	209	71	23	63	12	9	6	10	4	0,9

#### *Cd, Sb, Zn, Cu et Pb : (FE inférieur à 1017)*

Les éléments dont la source non crutale acido-soluble est prépondérante sont Cd et Sb (115-175), ensuite on trouve Zn et Cu et Pb (10-83). Ces éléments sont définis comme anthropiques et il sont toujours parmi les ETM les plus enrichis dans les dépôts humides (Gélinas et Schmit, 1998). Cd et Sb ont des valeurs de facteurs d'enrichissements les plus élevées alors que les niveaux de concentrations sont les plus faibles du tableau 4 (chapitre II.1). Les sources locales de ces éléments sont multiples et peuvent être :

- (i) la source biogénique (Zn, Mn et Ba, Gélinas et Schmit, 1998, Freydier et al., 2002)
- (ii) l'incinération des déchets (UIOM) dans le piémont de la vallée à Lescaur (Zn, Cr, CITEPA, 2005, chapitre A).
- (iii) la source industrielle manufacturière présente dans la vallée d'Aspe et la vallée d'Ossau contiguë (Zn, Cu, Cr, Cd, Pb et Mn, Pacyna et Pacyna, 2001, chapitre A)
- (iv) les sources de combustion des énergies fossiles (Zn, Cu, Cr, Pb et Mn, Pacyna et Pacyna, 2001, Samara et al., 2005)
- (v) le transport routier (Zn, Cu, Mn, Cr, Cd, Pb et Ba, Sternbeck et al., 2002, CITEPA, 2005, Harrisson et al., 2003 et 2004, Samara et al., 2005).
- (vi)

On peut rajouter qu'aucun élément ne montre des FE corrélés avec les saisons. Toutefois, la variabilité interannuelle montre des apports anthropiques plus importants en 2004, ce qui confirme que l'apport minéral acido-soluble est responsable des fortes concentrations observées en 2003 (chapitre II.3).



### III.1.2. Comparaison des valeurs des facteurs d'enrichissements avec la bibliographie

Le choix du rubidium comme élément de référence a déjà été discuté dans le chapitre D (les neiges). En effet, la faible solubilité de Al par rapport aux autres éléments n'est pas adaptée à la détermination non crustale des ETM dans la fraction acido-soluble des échantillons. Toutefois, les  $FE_{Al}$  sont utilisés dans la vallée pour comparer et situer les niveaux de contamination des ETM des sources non crustales avec d'autres milieux, bien que l'utilisation de Al surestime l'apport non minéral (Guerzoni et al., 1997).

Nos résultats des  $FE_{(ETM)}$  dans la vallée d'Aspe ont été confrontés à ceux obtenus dans quatre études sur les dépôts humides (tableau 8) situées:

- (i) En zone urbaine à Paris en 1993 (Roy, 1996) : dépôt humide, fraction totale.
- (ii) En zone rurale au Canada en 1994-95 (Gélinas et Schmit, 1998) : dépôts totaux, fraction extractible acide.
- (iii) Sur un site de fond canadien typique des industries des U.S.A et canadiennes (Simonetti et al., 2000b) : manteau neigeux (dépôts totaux), fraction acido-soluble.
- (iv) En vallée d'Aspe : dans les neiges fraîches de 2003 et 2004 (chapitre D) : fraction acido-soluble.

Les études énumérées ci-dessus utilisent divers protocoles de prélèvement et de préparation d'échantillons pour caractériser les dépôts humides. La comparaison de l'enrichissement des éléments n'est alors que relative. Toutefois, les études réalisées au Canada présentent des similitudes avec le protocole de cette étude ce qui permet une comparaison « plus quantitative ».

Les facteurs d'enrichissements des éléments anthropiques suivent l'ordre suivant dans la vallée : Cd>Sb>Zn>Cu>Pb-Sn. Dans les autres études (tableau 8), les éléments Zn et Pb ne suivent pas globalement cette hiérarchie. Ceci indique une variabilité spatio-temporelle des sources anthropiques. Les niveaux des  $FE_{Al}$  dans cette étude sont comparables à ceux calculés par Gélinas et Schmit, 1998, au Canada.

Tableau 8: Comparaison des  $FE_{Al}$  avec d'autres études

$FE_{(Al)}$	Cd	Sb	Zn	Pb	Cu	Cr	V	Ba	Mn	Rb	U	Ce	Sn
Paris (printemps 1993) <sup>1</sup>	1154		348	346	159	13	8	8	6	2	3	2	
Canada, dépôts humides (hiver 1993-1995) <sup>2</sup>	2925 ± 675	948 ± 210	465 ± 136	484 ± 216	50 ± 14	5 ± 1	7 ± 3	17 ± 5	11 ± 2	4 ± 2			46 ± 15
Canada, manteau neigeux (1998) <sup>3</sup>	6495		35970	361	334			32	214	42			
Neige sites vierges Vallée Aspe (2003/2004) <sup>4</sup>	1879 ± 901	1622 ± 1223	612 ± 311	394 ± 345	525 ± 473	65 ± 18	37 ± 129	4 ± 3	11 ± 5	10 ± 14	15 ± 28	4 ± 28	301 ± 129
Vallée Aspe (2003/2004)	2937 ± 7467	1693 ± 2633	1030 ± 1060	178 ± 221	727 ± 1644	25 ± 45	36 ± 34	22 ± 53	35 ± 28	10 ± 9	8 ± 10	6 ± 7	160 ± 281

(1) Roy, 1996, (2) Gélinas et Schmit, (3) Simonetti et al., 2000c, (4) cette étude, chapitre D.

***Comparaison avec les résultats obtenus en zone urbaine :***

Les éléments les plus enrichis dans les pluies parisiennes (Cd, Pb, Zn et Cu) ont comme source majeure (autres que les essences pour le plomb) la production des métaux lourds (Pb, Cu - Ni, Zn - Cd, Fe et acier) et leur recyclage ; à plus faible échelle on trouve les incinérations des déchets domestiques et l'utilisation des combustibles fossiles (Roy, 1996). Comme pour la vallée d'Aspe, les éléments les plus enrichis à Paris en 1993 sont Cd, Zn, Cu et Pb, mais les valeurs moyennes sont plus importantes dans la vallée (excepté pour Pb). Il est alors évident que la vallée d'Aspe ne peut être soumise à des sources de pollution atmosphérique plus importante qu'à Paris. Donc, les  $FE_{AI}$  ne peuvent pas être calculés lorsque les échantillons n'ont pas subi une attaque totale comme dans l'étude de Roy, 1996.

***Comparaison avec les résultats obtenus en zone rurale et en zone de fond industrielle du Canada :***

Les éléments Cd, Zn, Cu, Mn et Rb sont extrêmement plus enrichis dans les dépôts du manteau neigeux du Canada (Simonetti et al., 2000c) que dans les dépôts humides du bassin versant Des Hurons du Canada (Gélinas et Schmit, 1998). En effet, le manteau neigeux intègre le dépôt sec et ce résultat montre que la pollution de fond au Canada (Simonetti et al., 2000c) est caractérisée par les émissions de particules des centres urbains et industrialisés.

La vallée d'Aspe est éloignée des grands centres urbains et industrialisés car Cd, Zn et Mn sont faiblement enrichis par rapport aux résultats issus du le manteau neigeux du Canada (Simonetti et al., 2000c, tableau 8). Cependant, Cu est significativement moins enrichi qu'au Canada (Gélinas et Schmit, 1998, Simonetti et al., 2000c, tableau 8), ce qui corrobore l'hypothèse sur l'augmentation des émissions en France de Cu dues aux transports (CITEPA, 2005, chapitre A).

Dans les dépôts humides du Canada, Gélinas et Schmit, 1998, ont mesuré une pollution de fond de Zn, Cu, Mn et Pb. La pollution locale de Pb, Cd, V, Sn et Sb a été attribuée aux émissions du trafic routier et de l'agriculture.

La décroissance des émissions anthropiques liées au secteur automobile dans l'hémisphère Nord depuis dix ans, entraîne que le plomb est le seul élément dont la valeur de  $FE_{AI}$  est inférieure dans la vallée d'Aspe.

Le cadmium dans la vallée, comme au Canada, est très enrichi par les apports de fond et montre un enrichissement global de l'atmosphère dans l'hémisphère nord dû aux industries manufacturières et à la combustion des énergies fossiles (Pacyna et Pacyna., 2001, chapitre A).

Tous les autres éléments (sauf Ba) sont plus enrichis (x2-x5) dans les dépôts humides de la vallée que dans ceux du Canada (Gélinas et Schmit, 1998), cette différence est attribuée (i) à la proximité des émissions industrielles et urbaines (ii) à la source biogénique (iii) à une lithologie différente.

**Comparaison avec les dépôts neigeux de la vallée d'Aspe : définition de l'apport anthropique :**

Les facteurs d'enrichissements dans les neiges fraîches (aérosols issus du rain out) permettent de distinguer les apports anthropiques solubles de fond (chapitre D) des apports anthropiques acido-solubles des dépôts humides.

Les facteurs d'enrichissements de Pb et de Sn dans les dépôts humides obtenus pour les neiges et les retombées atmosphériques de la vallée d'Aspe (tableau 8) montrent que ces éléments ont une origine anthropique prépondérante dans les dépôts dissous neigeux. Ces éléments sont donc apportés par la pollution de fond et plus précisément par les émissions gazeuses des processus de combustion et d'abrasion (Chiaradia et Cupelin, 2000, Heal et al., 2005).

Sb, V, Rb, U et Ce ont des  $FE_{AI}$  équivalents dans les deux types de dépôts humides de la vallée. Ces éléments sont donc issus du transport de fond ou des émissions locales diffuses (partie II, chapitre 2) si on considère qu'ils sont présents dans la fraction fine des aérosols et qu'ils sont donc déposés lors des précipitations (rain out et wash out). Ce type de dépôt semble être caractérisé par une matrice minérale (U, Ce, Rb, (V)) et une matrice carbonatée, marquée par la présence de Sb et V, issue des processus de combustions (combustibles fossiles, trafic routier, industries d'ordures ménagères, stations d'épurations, incinérateurs et chauffage domestique).

**En conclusion**, dans la fraction acido-soluble des dépôts humides, les éléments les plus enrichis par rapport à l'apport minéral sont Cd et Sb. Toutefois, Cd et Sb sont peu concentrés dans les dépôts et montrent l'influence du transport à grande échelle des matrices carbonatées organiques liées aux processus de combustion. Pb est modérément enrichi et faiblement concentré, ce qui confirme la diminution de l'impact des essences plombées sur l'atmosphère. Ses sources sont liées principalement aux combustions de l'hémisphère nord et sont mises en évidence en flux de nord/ouest. Les apports anthropiques de Zn, Cu et Cd sont notables dans les dépôts issus de la pollution de fond et particulièrement lorsque les masses d'air ont traversé l'Europe. Toutefois, le confinement des masses d'air en basse altitude montre des apports anthropiques, principalement pour Cd et pour Sb. L'origine de Zn, Cu, Cd, Sb et Pb est liée aux émissions locales et à celles du piémont pyrénéen avec une contribution biogénique qui pourrait être non négligeable. L'étude des neiges et des dépôts humides montre que le plomb et l'étain anthropiques sont issus de particules condensées et que Sb, V, Rb, U et Ce constituent les particules fines ( $<1\mu\text{m}$ ) déposés par le rain out.

D'une façon générale, on peut conclure que les éléments caractérisent un enrichissement dû à l'apport global des émissions anthropiques de l'hémisphère nord. La contribution du cuivre par le secteur du transport en France caractérise le bruit de fond anthropique. Le plomb issu des essences diminue dans l'atmosphère. La source biogénique naturelle et anthropique n'est pas identifiée et nécessite l'utilisation d'un élément référence de normalisation pour définir sa contribution (Ti par exemple).

### III.1.3. Identification des sources anthropiques à l'aide des rapports élémentaires de Sb, Cd, Zn, Cu, Pb, Mn, Al, Rb et Ba

Des rapports élémentaires caractéristiques de sources d'émissions sont définis dans la bibliographie tels que Cu/Sb pour le trafic automobile, Pb/Cd qui permet de distinguer les émissions industrielles des émissions des pots d'échappements (Sternberck et al., 2002, Samara et Voutsas, 2005, Azimi, 2004) (Chapitre A). Nous avons essayé de comparer les rapports élémentaires disponibles dans la bibliographie ainsi que les rapports élémentaires calculés pour les aérosols et les poussières de route du tunnel du Somport (Chapitre F) avec ceux obtenus pour les dépôts humides de la vallée. Dans cette partie, les rapports caractéristiques des sources locales et du transport de fond des ETM sont définis en fonction de l'origine des masses d'air, bien que les phénomènes de mélange lors du transport soient une limite.

#### III.1.3.1. Cu/Sb et Cd/Sb

Les rapports Cu/Sb et Cd/Sb ont été calculés afin de savoir si les émissions caractéristiques du trafic routier sont conservées dans les dépôts humides et si l'origine de ces éléments est issue du transport de fond ou de la pollution locale.

Les valeurs médianes de Cu/Sb à Sarrance et Peillhou sont de 30 et 27, respectivement. Des échantillons se détachent du bruit de fond et présentent des rapports supérieurs à 20. Ces valeurs correspondent à la source naturelle (46) (Wedepohl, 1995) et sont caractéristiques des périodes humides automnales et hivernales (figure 13). Toutefois, les facteurs d'enrichissements non négligeables (figure 9) et les rapports de Cu/Sb supérieurs à 20 montrent l'impact des masses d'air de l'ouest enrichies en cuivre et en antimoine.

La plupart des échantillons de la vallée ont des valeurs inférieures à 20, ce qui correspond aux valeurs des émissions anthropiques mondiales et européennes proposées par Pacyna et Pacyna, 2001 (Chapitre A). Les échantillons dont les rapports de Cu/Sb sont compris entre 2 et 10 correspondent aux émissions liées au trafic routier (chapitre F). **La vallée serait donc soumise aux émissions anthropiques locales, régionales et européennes de Cu et Sb (durant les périodes printanières et estivales, figure 13) en supposant que Cu et Sb conserve ce rapport lié à la source.**

Les valeurs médianes de Cd/Sb à Sarrance et Peillhou sont de 0.47 et 0.34, respectivement. Ces résultats sont homogènes et laissent envisager une source commune du transport de fond (chapitre 1.2). Le rapport Cd/Sb est au-dessous des émissions anthropiques mondiales (1.91) et européennes (1.33) (Pacyna et Pacyna, 2001) et il se rapproche de la valeur naturelle crustale 0.33 (Wedepohl, 1995), de l'incinération d'ordures ménagères (0.27) et des stations d'épurations (0.25) (Azimi, 2004). Dans les particules atmosphériques à la sortie du tunnel du Somport, Cd/Sb a une valeur de 0.23 (chapitre F), cette valeur est très éloignée de celle mesurée dans deux tunnels de 0.006-0.025 et 0.026 (Azimi, 2004).

Des valeurs de Cd/Sb supérieures à 2 sont observées à Sarrance durant la période automnale et hivernale (figure 10) et sont caractéristiques d'émissions locales particulières. Elles correspondent également au rapport Cu/Sb supérieur à 20. Les émissions locales de la métallurgie ou des énergies (Pacyna et Pacyna, 2001) seraient donc responsables des dépôts en cadmium et en cuivre.

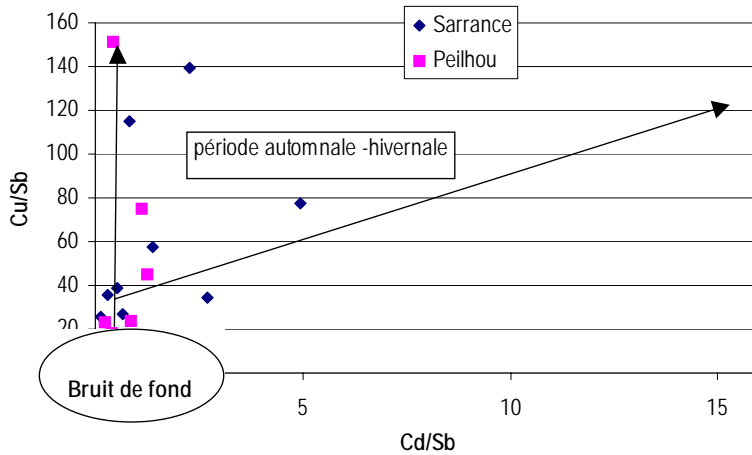


Figure 12 : Rapports élémentaires de Cu/Sb en fonction de Cd/Sb dans les dépôts de la haute et basse vallée d'Aspe.

La représentation de Cu/Sb et Cd/Sb montre que les dépôts humides lors des périodes automnales et hivernales entraînent des apports supplémentaires de cuivre et de cadmium par rapport au bruit de fond de la vallée d'Aspe. Ces apports sont caractérisés par le cuivre et le cadmium issu des combustions (du chauffage domestique) ou des industries manufacturières de la basse vallée d'Aspe ou du piémont pyrénéen.

### III.1.3.2. Zn/Cu et Zn/Pb

Les rapports de ces éléments ont été étudiés afin de définir la source locale ou régionale des émissions anthropiques.

Les valeurs médianes de Zn/Cu à Sarrance et Peillhou sont de 12 et 9, respectivement. Ces valeurs sont bien au-dessus des émissions anthropiques mondiales (2.2) et européennes (3.4). Elles correspondent aux sources du secteur résidentiel (9.2), de l'industrie manufacturière (13.6) et de l'incinération des déchets ménagers (11.6) (Pacyna et Pacyna, 2001, CITEPA, 2004, Azimi, 2004). Le rapport Zn/Cu mesuré dans les tunnels se situe dans le domaine de valeurs de 1.14 à 1.30 (Azimi, 2004, et chapitre F). Dans les poussières du tunnel du Somport et dans des aérosols de la ville de Saragosse (Lopez et al., 2005) il est de 5.8 et de 9.3, respectivement.

En haute vallée, le rapport Zn/Cu se rapproche de celui calculé pour les particules atmosphériques de Saragosse et montre que les dépôts humides enregistrent le même signal. Dans la vallée, les rapports de Zn/Cu supérieurs à 18 (figure 14) sont issus des périodes où le zinc présente un fort enrichissement

anthropique par rapport au cuivre et surtout à Sarrance (figure 12). Les périodes estivales sont caractéristiques d'épisodes enrichis en zinc certainement issu de l'apport biogénique (figure 14).

Les valeurs médianes de Zn/Pb à Sarrance (31) et Peilhou (16) sont significativement différentes ( $p=3.10^{-3}$ ). Dans le tunnel, le rapport est de 17.3 (PM2.5) et de 9.1 dans les poussières. A l'extérieur du tunnel du Somport, Zn/Pb est de 11.3, ce qui correspond aux aérosols prélevés à Saragosse avec un rapport de 10.3 (Lopez et al., 2005), comme cela a déjà été observé pour Zn/Cu. Ceci montre que la haute vallée est soumise aux mêmes sources qu'à Saragosse. Toutefois, les périodes qui présentent ces valeurs ne sont pas typiques du sud et il semble qu'un rapport compris entre 8 et 13 soit caractéristique des émissions urbaines et industrielles globales. **Durant la période estivale, les rapports Zn/Cu et Zn/Pb augmentent (figure 15) ce qui correspond à un enrichissement de Zn et à une évolution des apports de Cu et Pb constants.** En haute vallée, les flux d'ouest et de sud expliqueraient cet apport supplémentaire lié à la source biogénique en été (chapitre II.3). A Sarrance, (basse vallée) le signal est totalement différent avec de nombreuses valeurs supérieures à 40 pour Zn/Pb (figure 11). Les périodes marquées par de tels rapports en zinc se distinguent du signal des périodes estivales (figure 14). Un enrichissement du zinc est également observé dans les particules atmosphériques (chapitre F). Il serait attribué à l'incinération des ordures ménagères (UIOM). **Ces échantillons montrent l'impact du confinement des masses d'air en basse vallée et l'influence des sources de combustion et des UIOM à Sarrance et du piémont des Pyrénées.**

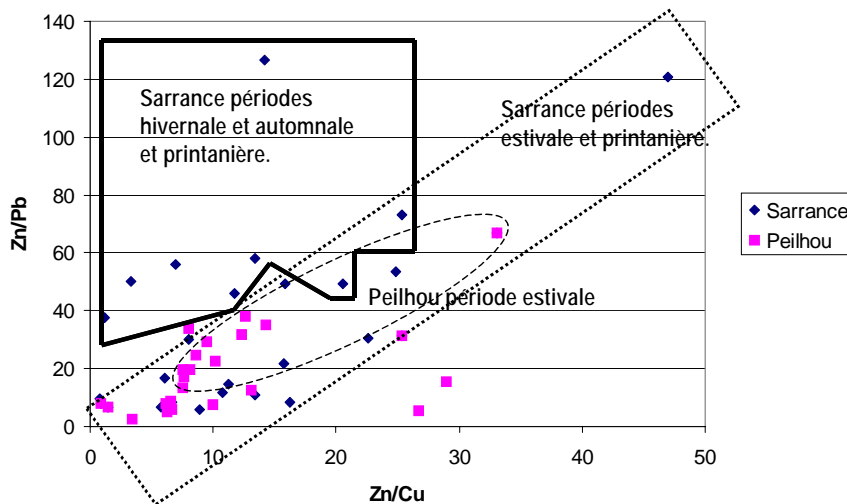


Figure 13: Rapports élémentaires Zn/Pb en fonction de Zn/Cu dans les dépôts de la haute et basse vallée d'Aspe.

### III.1.3.3. Mn/Al et Ba/Rb

Le manganèse et le baryum sont principalement issus de la source minérale (chapitre II.1.2.1) mais plusieurs études font état d'une origine anthropique liée au trafic routier (Berg et al., 1994, Veysseyre et al., 1998) et à la source biogénique (Freydier et al., 2002, Harrison et al., 2003). Mn est normalisé par rapport au Al afin

d'apprécier son apport non minéral. Le baryum est normalisé par rapport au rubidium pour apprécier l'évolution de ces éléments qui ont un caractère minéral et biogénique (partie II.1).

Ainsi, lorsqu'on représente Ba/Rb en fonction de Mn/Al, deux groupes (cas 2 et 3) se détachent du bruit de fond (cas 1) (figure 14). Dans le cas 2, les dépôts sont enrichis en manganèse et dans le cas 3 en baryum. L'enrichissement de Ba est indépendant de celui de Mn. Les périodes avec des apports supplémentaires de Mn et Ba correspondent aux flux de nord dont les sources anthropiques sont les industries manufacturières et les additifs des essences (Berg et al., 1994, Veysseyre et al., 1998, Pacyna et Pacyna, 2001). Les valeurs de Ba/Rb élevées (cas 3) sont plus nombreuses sur le site de Peillhou et ne correspondent pas aux périodes où Ba/Rb augmente également à Sarrance. L'évolution de Ba/Rb peut être reliée à l'influence des masses d'air en haute vallée, tandis que dans la basse vallée des valeurs de Ba/Rb élevées ( $16 \pm 5$ ) correspondraient aux émissions locales des combustions (biomasse et trafic routier) mises en évidence dans des situations de blocage.

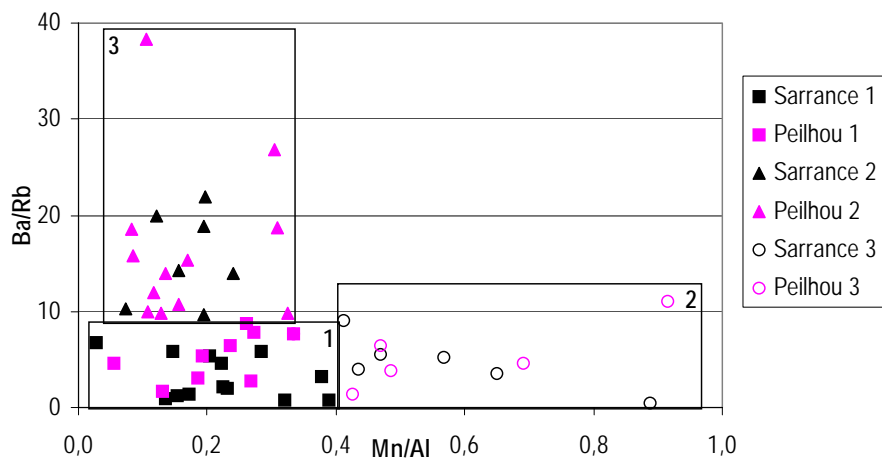


Figure 14: Rapports élémentaires Ba/Rb en fonction de Mn/Al dans les dépôts de la haute et basse vallée d'Aspe.

**En conclusion**, le calcul des rapports élémentaires des ETM est un outil qui permet d'identifier plus significativement les sources des éléments que les facteurs d'enrichissement.

Pendant la saison humide, les sources de combustion (chauffage) et des industries manufacturières locales ou du piémont pyrénéen contribuent à l'enrichissement de Cd et de Cu dans les dépôts humides. Durant la période estivale, le zinc présente un enrichissement par rapport au cuivre et au plomb, ce qui laisse suggérer une source diffuse dans la vallée d'Aspe liée à la source biogénique en flux de sud en été, et à la source des UIOM en flux de nord. Les sources des éléments Ba et Mn sont significatifs en flux de nord et correspondent à deux sources distinctes : les additifs des essences pour Ba (et Mn) et les industries manufacturières pour Mn.

### III.2. Composition isotopique du plomb dans les dépôts humides

La composition isotopique du plomb est étudiée pour identifier et pour quantifier les sources du plomb dans les dépôts humides de la vallée d'Aspe. Afin de savoir si l'utilisation de cet outil (traceur isotopique du plomb) permet de suivre les émissions anthropiques ou de suivre l'impact des conditions synoptiques sur les apports du plomb à la vallée, nous avons comparé la composition isotopique du plomb obtenu dans les dépôts avec les valeurs de la bibliographie. L'origine du plomb anthropique est évaluée à partir de ses concentrations, de ses facteurs d'enrichissements et de ses signatures sources en fonction des variations temporelles et spatiales.

#### III.2.1. Situation des signatures isotopiques en France et dans la vallée d'Aspe

Depuis une décennie, peu de mesures des rapports isotopiques du plomb ont été réalisées en France dans les dépôts atmosphériques et humides. Les signatures isotopiques du plomb dans la vallée (figure 16) sont moins hétérogènes que dans le massif central (Roy et Négrel, 1996) et plus radiogéniques qu'à Paris (Roy, 1996). Les valeurs très radiogéniques (jusqu'à 1.22 pour le  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) mesurées dans le massif central seraient attribuées aux pratiques agricoles (fertilisants et additifs) qui engendrent de fortes concentrations en plomb et dont la signature en  $^{206}/^{207}$  varie de 1.16 à 1.50. Les valeurs isotopiques du plomb en 1993 à Paris sont issues d'un mélange des essences et de la source industrielle (1.141-1.147).

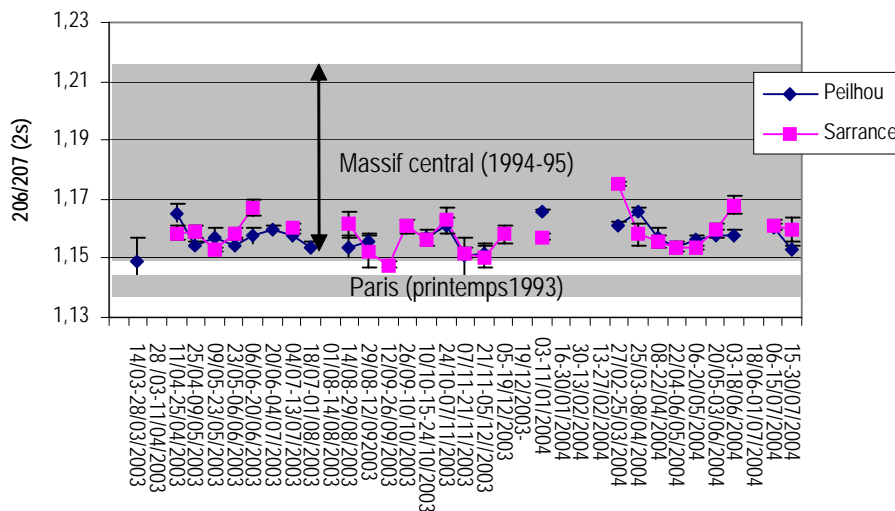


Figure 15 : Compositions isotopiques du plomb dans les précipitations françaises

#### III.2.2. Compositions isotopiques du plomb dans les dépôts de la vallée

Les moyennes des rapports isotopiques du plomb dans les dépôts atmosphériques des sites de Sarrance et Peillhou ont été calculées pour l'ensemble des prélèvements de 2003 et 2004, elles sont présentées dans le tableau 9. Les valeurs des rapports isotopiques sont présentés en annexe 2 pour chaque période de



prélèvement sur les sites de la basse et haute vallée. Les RSD des rapports isotopiques du plomb sont de 0.04 - 0.58%, 0.09 - 0.61% et 0.08 - 0.43% pour le 206/207, 208/206 et 208/207 respectivement.

Tableau 9: Rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/207 et 208/206 dans les dépôts humides de la vallée d'Aspe 2003/2004.

	206/207	208/207	208/206
<b>Sarrance (n=30)</b>			
moyenne	1.159 ± 0.011	2.433 ± 0.008	2.1 ± 0.015
minimum	1.148	2.422	2.118
maximum	1.205	2.461	2.035
<b>Peilhou (n=29)</b>			
moyenne	1.159 ± 0.007	2.436 ± 0.009	2.102 ± 0.01
minimum	1.149	2.416	2.117
maximum	1.176	2.453	2.073
<b>Neige 2003/2004</b>			
	1.145 ± 0.007	2.423 ± 0.011	2.115 ± 0.007

Les signatures isotopiques du plomb à Sarrance et à Peilhou sont identiques avec un rapport 206/207 (208/206) de  $1.159 \pm 0.011$  ( $2.100 \pm 0.015$ ) et de  $1.159 \pm 0.007$  ( $2.102 \pm 0.010$ ), respectivement.

La composition isotopique du plomb 206/207 dans la vallée d'Aspe correspond au rapport  $1.155 \pm 0.022$  des sources continentales européennes mesurées en 1996 par Flament et al., 2002. Ces mesures réalisées dans le nord-est de la France attribuaient 10 à 36% des émissions au plomb des essences et le reste aux émissions industrielles. Le plomb mesuré dans les dépôts humides est isotopiquement plus radiogénique que celui mesuré en Angleterre en 1997 (1.10-1.12) (Charlesworth et al., 2005).

Des prélèvements d'aérosols réalisés dans le nord de la France montrent une composition isotopique variable des industries du fer et de l'acier avec  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1.111 à 1.196 (Véron et al., 1999) qui se confondent isotopiquement avec les signatures de la composante naturelle de 1.19-1.21 (2.05 -2.07) (Elbaz - Poulichet, 1984). Ces valeurs montrent que la source radiogénique n'est pas seulement liée à la composante naturelle du plomb.

Les valeurs minimales et moyennes des rapports du plomb dans la vallée (tableau 9) sont de tout même plus radiogéniques que le plomb mesuré sur les sites urbains (1.10-1.13) ainsi que dans les essences (Monna et al., 1997).

Ces résultats montrent un plomb composé du mélange du bruit de fond anthropique et des sources naturelles du plomb dans l'atmosphère de la vallée. Cette hypothèse est corroborée par les valeurs maximales mesurées du  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) de 1.18-1.21 (2.03-2.07) qui sont significatives du bruit de fond crustal de la vallée.

Dans la vallée, les rapports isotopiques à Sarrance présentent des valeurs plus variables (tableau 9) qui révèlent son caractère de site rural soumis à des sources ponctuelles. A Peilhou, les signatures isotopiques

sont plus « homogènes » et plus typiques d'un site de fond soumis au transport des masses d'air. Les concentrations de plomb mesurées dans les dépôts de la vallée sont faibles par rapport aux études antérieures réalisées sur des sites peu soumis à la contribution automobile et industrielle (partie II). Bien que l'arrêt de l'utilisation des essences sans plomb ait fortement contribué à la diminution du plomb atmosphérique (Aberg et al., 1999, Bollhöfer et Rosmann, 2002, Flament et al., 2002, Charlesworth et al., 2005), cette source est toujours émise dans l'atmosphère. Elle explique en partie les valeurs non radiogéniques mesurées dans les dépôts de la vallée.

***Le but principal de cette étude est de mettre en place des indicateurs de la qualité de l'air pour estimer et suivre l'impact du trafic routier dans la vallée :***

Dans la vallée, les rapports isotopiques du plomb sont en accord avec les valeurs du  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) mesurées pour des poussières de bord de route en Italie et dans le tunnel du Somport avec 1.137 - 1.161 (2.098 - 2.114) (Varrica et al., 2003) et  $1.164 \pm 0.009$  ( $2.105 \pm 0.007$ ), respectivement (chapitre F). Le plomb mesuré sur les bords des routes est en fait le mélange de poussières naturelles et des essences.

Les valeurs dans les dépôts humides sont plus radiogéniques que dans les aérosols en bordure d'autoroute de 1.135 (2.120) (Véron et al., 1999) et dans le tunnel du Somport de 1.138 (2.125) (chapitre F).

Les essences sans plomb, actuellement utilisées par le parc automobile européen, émettent du plomb plus radiogénique de signature en  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) de 1.1369 (2.4149) (Veyseyre et al., 2001a). Ainsi en été, les traceurs isotopiques des émissions des essences montrent un plomb 206/207 (1.148-1.162) moins radiogénique qu'en haute vallée mais cette valeur n'est pas significative vue l'augmentation du trafic routier de plus de 45% en période estivale par rapport au trafic hivernal (figure 17).

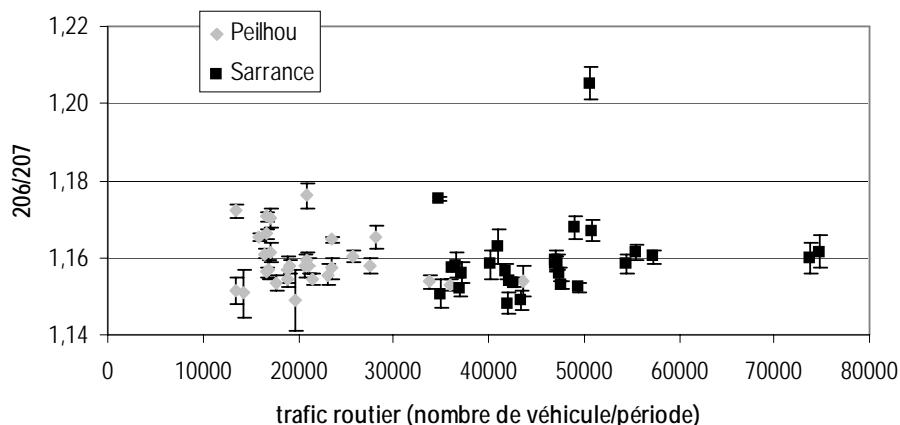


Figure 16: Evolution des rapports isotopiques du plomb 206/207 et du trafic routier à Sarrance et à Peilhou.

Les traceurs permettant d'identifier les sources du plomb, du fait de l'évolution de sa composition isotopique et de sa quantité émise par les pots d'échappement, ne permettent pas de suivre le trafic routier dans un milieu ouvert et peu soumis aux émissions comme la vallée d'Aspe.

De plus, comme les rapports isotopiques du plomb sont identiques dans les dépôts humides solubles et insolubles (Roy, 1996), les dépôts humides de la vallée sont donc représentatifs de la composition isotopique du plomb dans la colonne d'air au-dessus de la vallée limitée par la couverture nuageuse et spécialement en basse vallée (chapitre B). Ceci peut expliquer des valeurs moins radiogéniques de 1.148-1.153 issues du trafic routier ou d'autres processus de combustion lors de période d'écoulements bloqués à Sarrance (chapitre III.1).

### III.2.3. Rapports isotopiques, concentrations en plomb et $FE_{(Rb)}Pb$ dans la vallée d'Aspe

D'une façon générale, les rapports isotopiques ne sont pas liés aux concentrations du plomb dans les dépôts humides. Sur la figure 18, le rapport  $^{206}Pb/^{207}Pb$ , les concentrations et les facteurs d'enrichissements du plomb sont présentés pour chaque échantillon collecté à Sarrance et à Peilhou.

La médiane des concentrations du plomb à Sarrance est de 409 ng/L et à Peilhou de 280 ng/L et les facteurs d'enrichissements sont de 10 et de 17 respectivement (sur les échantillons dont les concentrations de  $Rb > LDm$ ). Les apports du plomb dans les dépôts humides sont donc peu élevés (chapitre II.1) et peu enrichis en plomb non crustal (FE) (chapitre III.1). Les concentrations de plomb plus élevées dans la vallée ne correspondent pas systématiquement à des apports anthropiques ( $FE_{Rb}$  et  $^{206}Pb/^{207}Pb$ , figure 18).

Les dépôts humides du plomb sont représentatifs de diverses sources et processus (chapitres III.1 et II.2). L'impact des sources locales dépend pour l'essentiel des conditions de flux synoptiques. Erel et al., 2002, ont déjà montré qu'à Jérusalem les conditions synoptiques entraînaient dans la même journée des variations de la composition locale du plomb de 1.118 à 1.151. D'autres part, Roy, 1996, a montré que lors d'un épisode pluvieux, les premiers millimètres d'eau contenaient la fraction la plus importante en plomb (98%). Entre deux épisodes, la recharge de l'atmosphère en plomb est directement liée au temps qui s'écoule entre ces deux événements. L'évolution décroissante en plomb au cours d'un événement pluvieux est accompagnée d'une évolution croissante des rapports isotopiques de 1.141 à 1.148 qui serait due à une différence de taille des poussières atmosphériques. Les poussières les plus fines, isotopiquement plus radiogéniques, resteraient dans l'atmosphère avec un plomb isotopiquement différent des essences.

**Dans cette étude, l'interprétation des dépôts du plomb est limitée par une intégration du signal sur quatorze jours. Les sources du plomb dans la vallée sont limitées (combustion du bois et du fioul domestique et du trafic routier) et les flux synoptiques sont le facteur principal des apports atmosphériques (Partie II).**

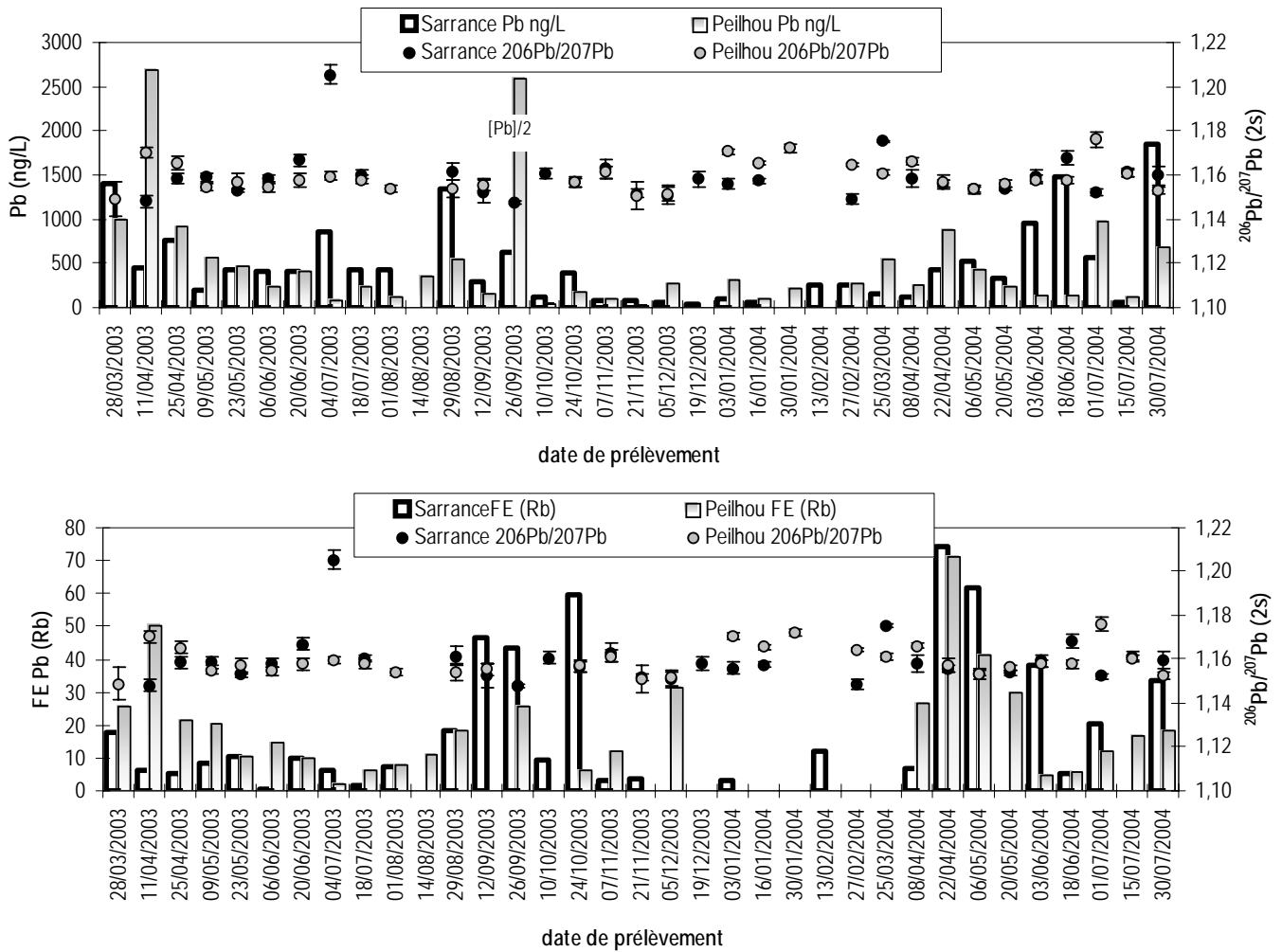


Figure 17 : Evolutions des concentrations du plomb, des facteurs d'enrichissements ( $\text{FE}_{\text{Rb}}(\text{Pb})$ ) et du rapport isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  à Peillhou et à Sarrance.

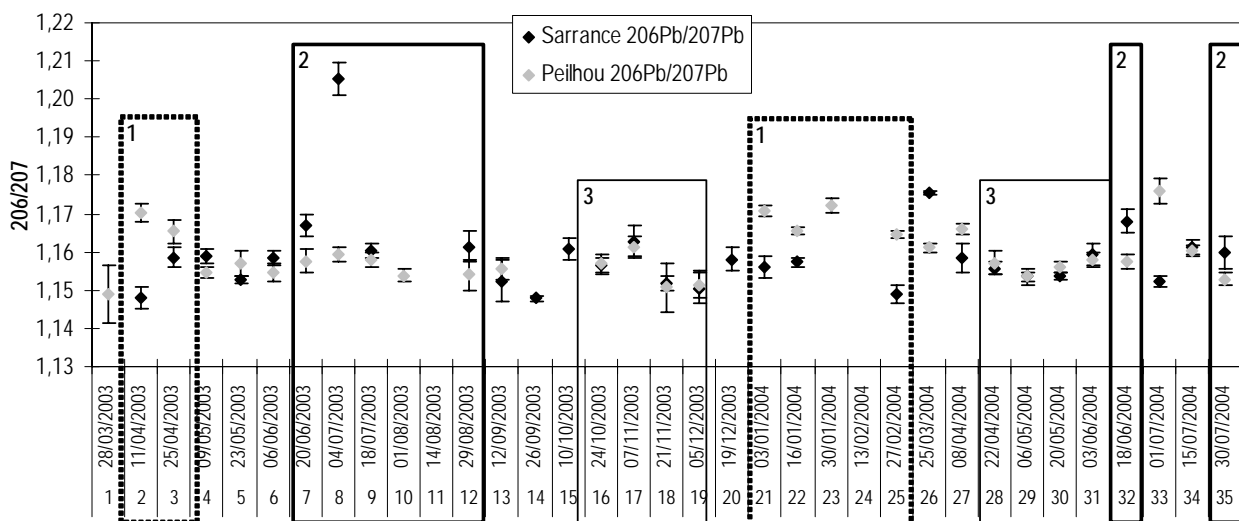


Figure 18 : Variations temporelles des rapports isotopiques du plomb  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  à Peillhou et à Sarrance.

### III.2.4. Variabilité spatio-temporelle du plomb dans la vallée d'Aspe

Les concentrations du plomb et les facteurs d'enrichissements ne permettent pas de distinguer les sources du plomb atmosphérique (chapitre III.2.3) car les concentrations des ETM dépendent d'autres facteurs comme le taux de précipitation. Dans ce chapitre, des cas de valeurs similaires ou radicalement différentes de la composition isotopique du plomb obtenus dans la basse et la haute vallée d'Aspe, sont étudiés en fonction des caractéristiques saisonnières des flux synoptiques.

*La série temporelle des isotopes du plomb 206/207 est représentée figure 19 et trois types de cas peuvent être mis en évidence :*

Dans le cas 1 (figure 19), les rapports isotopiques du plomb 206/207 sont plus radiogéniques dans la haute vallée ( $1.167 \pm 0.003$ ) que dans la basse vallée ( $1.154 \pm 0.005$ ) avec des conditions synoptiques nord et ouest : L'influence du transport des masses d'air du continent nord américain vers l'Europe pourrait correspondre aux valeurs radiogéniques (Desjardins et al., 2004) observées en haute vallée mais des vents peuvent également entraîner une érosion éolienne de la matière crustale locale.

Dans le cas 2 (figure 19), le plomb est isotopiquement plus radiogénique dans la basse vallée avec  $1.171 \pm 0.017$  contre  $1.158 \pm 0.002$  dans la haute vallée : Ce cas 2 est typique des masses d'air de secteurs ouest et sud et avec des concentrations en plomb plus élevées en basse vallée mais avec des facteurs d'enrichissements peu élevés (10 en moyenne). Ceci implique des apports radiogéniques du plomb naturel local dans la basse vallée consécutif à une situation de blocage importante.

La figure 19 montre des périodes où le plomb est de composition isotopique identique entre la basse et la haute vallée avec un rapport 206/207 de  $1.156 \pm 0.004$  (cas 3) :

Durant ces périodes, les conditions synoptiques sont variables avec une composante ouest majoritaire et une composante est non négligeable. Alors qu'en 2003 les flux sont du sud, en 2004, ils sont du nord.

Les écoulements locaux pour la période de 2004 sont caractérisés par 26% de brise, 65% de situation de blocage de la basse vallée et 9% de cas de foehn du sud (chapitre B). Durant ces mois de mai et d'avril 2004, les facteurs d'enrichissements sont particulièrement élevés (figure 18). La composition similaire du plomb implique l'influence de source anthropique issue (i) de la vallée d'Aragon en situation de foehn (9%) bien que les situations de blocage soient prépondérantes ou (ii) de la composante est des flux synoptiques avec des sources de plomb radiogénique de 1.150, 1.153, 1.153 et 1.160 pour l'Allemagne, Venise, Valence et Moscou en 1998 et 1999, respectivement (Bollhöfer et Rosmann, 2002). Ces périodes en 2004 ont également été identifiées comme caractéristiques des émissions anthropiques de Zn, Cu et Cd, du continent nord européen (chapitre II.3.1).

*Une autre façon d'évaluer les origines du plomb en haute vallée et en basse vallée est de représenter les rapports isotopiques du plomb 206/207 sur le site de Sarrance en fonction de ceux de Peilhou (figure 20 A).*

Si l'origine du plomb d'une même période est commune, les points se situeront sur la bissectrice du graphique. La plupart des périodes enregistrent un plomb de source similaire en  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1.153 et en  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de 2.105 (figure 20A). Les points qui se détachent de la courbe à Sarrance comme à Peilhou sont dus à une source du plomb plus radiogénique (parmi les cas 1 et cas 2, figure 19). Cette situation est plus fréquente à Peilhou qu'à Sarrance et met en évidence l'influence locale de la mise en suspension éolienne et/ou l'influence des flux des masses d'air du sud et de l'Amérique du nord.

Les périodes qui enregistrent une composition isotopique du plomb différente entre la basse et la haute vallée sont représentées sur la figure 20B ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en fonction du  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ).

Pour ces périodes particulières, d'une façon générale :

- (i) en été la composition isotopique du plomb est plus radiogénique dans la basse vallée ( $1.157 \pm 0.003$  à Peilhou contre  $1.173 \pm 0.017$  à Sarrance), (figure 20B).
- (ii) en hiver et au printemps le plomb montre des apports plus radiogéniques en haute vallée ( $1.168 \pm 0.004$  à Peilhou contre  $1.154 \pm 0.004$  à Sarrance) (figure 20B).

Les sources du plomb très radiogéniques en haute vallée (hiver) coïncident avec des flux de nord et d'ouest et les facteurs d'enrichissements associés montrent une origine non crustale du plomb à Peilhou (figure 21). **Cette situation saisonnière s'explique par l'influence du transport atlantique nord très radiogénique (1.165-1.201) (Simonetti et al., 2000c, Desjardins et al., 2004) ainsi qu'à des situations de blocage dans la vallée qui ne permettent pas le mélange des masses d'air (cas 1 cité précédemment).** Des mesures très radiogéniques (1.235) dans le nord de la France issues des sources nord américaines ont déjà été mises en évidence par Flament et al., 2002. Tandis qu'en été le flux synoptique vient essentiellement du sud avec une composition isotopique en haute vallée moins radiogénique en  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de  $1.157 \pm 0.003$ . Ces valeurs sont similaires au plomb mesuré dans les aérosols à la sortie du tunnel (figure 20B, chapitre F).

Dans ce cas 2, les concentrations sont plus élevées à Sarrance mais les facteurs d'enrichissements sont similaires au site de Peilhou (figure 19). **La valeur de la composition isotopique du plomb plus radiogénique dans la basse vallée ( $1.173 \pm 0.017$ ) montre l'importance de la mise en suspension par le trafic routier et par le transport éolien, de particules du sol de la vallée (en été).**

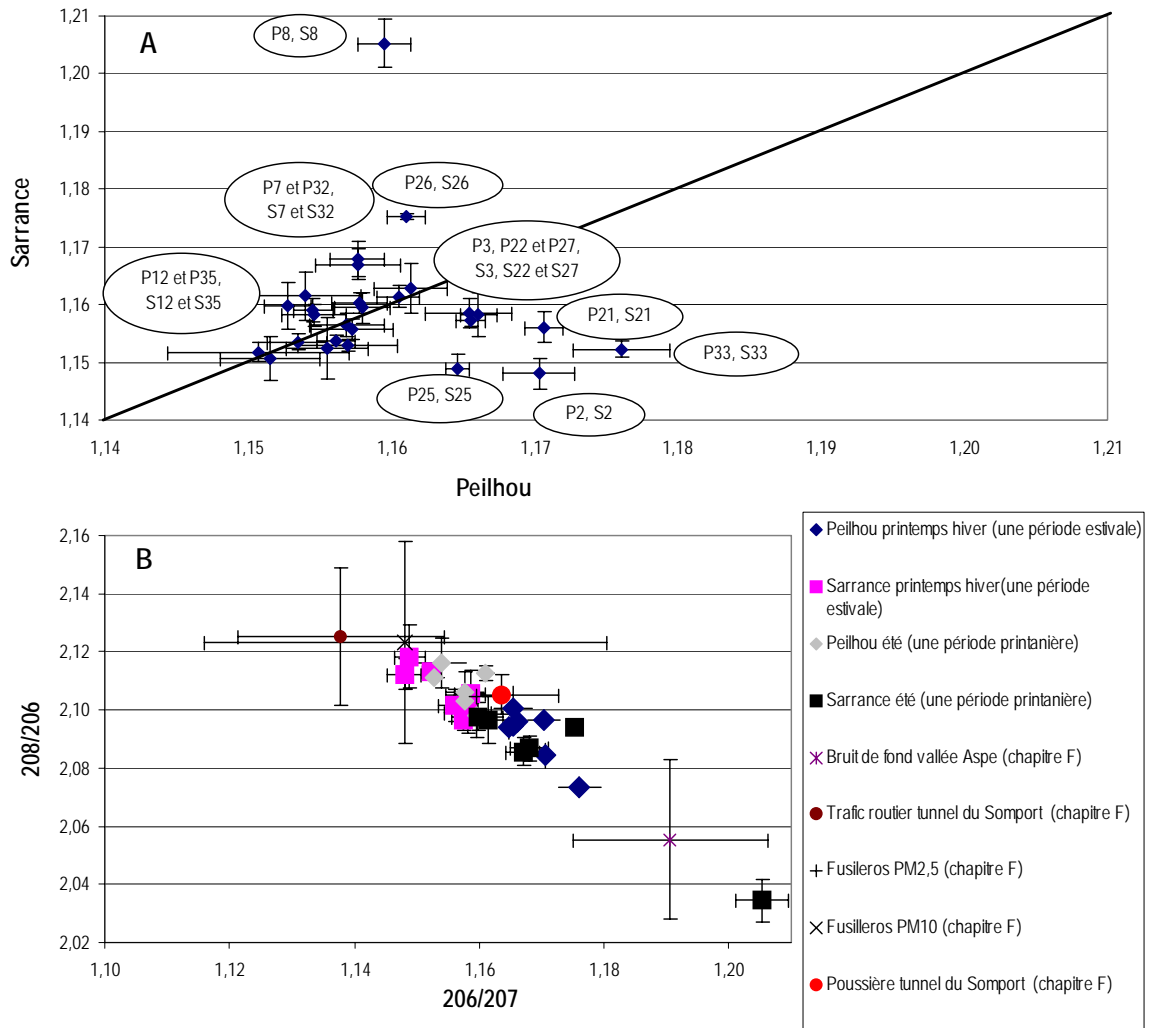


Figure 19 : Rapports isotopiques 206/207 en haute vallée Aspe (Peillhou, Somport) et en basse vallée (Sarrance) (A) et variations saisonnières (B) en fonction du plomb 208/206.

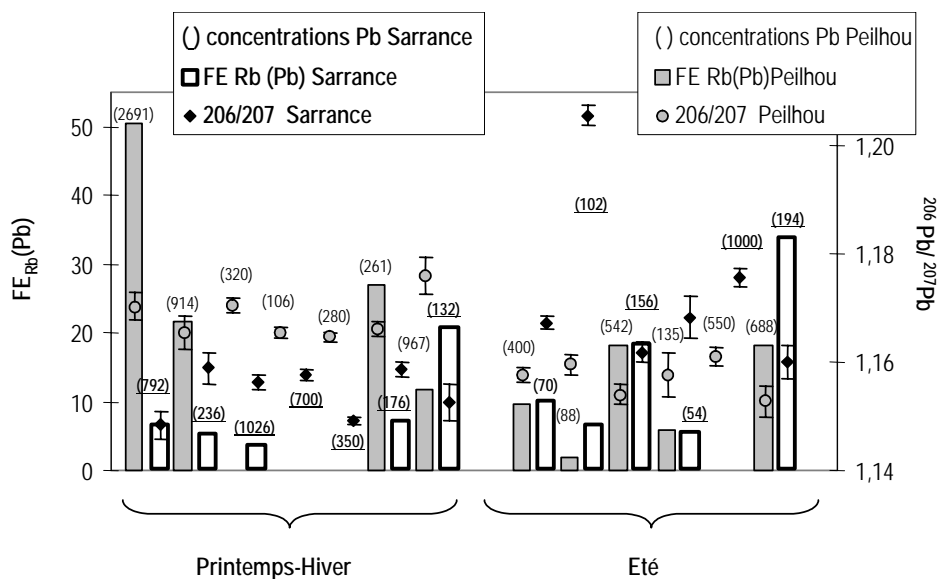


Figure 20 : Facteur d'enrichissement, rapport isotopique 206/207 et concentration (entre parenthèse) du plomb à Sarrance et à Peillhou selon les variations saisonnières.

L'étude des rapports isotopiques du plomb en fonction des variables spatiales de la basse et de la haute vallée et en fonction des caractéristiques météorologiques saisonnières montre que :

(i) la source globale du plomb est issue du transport à grande échelle avec des influences variables suivant les flux synoptiques. De plus, l'intensité du vent est significative dans les dépôts en haute vallée.

(ii) la source locale est attribuée à la remise en suspension des particules du sol et plus particulièrement en été avec du plomb « non radiogénique ».

(iii) des conditions de confinement des masses d'air en basse vallée mettent en évidence un plomb moins radiogénique issu du piémont industriel de la vallée ou des particules locales enrichies par les essences plombées avant 2000.

Les flux de nord et d'ouest sont typiques d'apports anthropiques du plomb. Ils ont mis en évidence l'influence du plomb non radiogénique nord américain en hiver. En effet, la composition isotopique est plus radiogénique qu'en condition de flux de sud. Quant aux flux de sud, ils montrent l'influence de la source des poussières sahariennes et d'un plomb radiogénique. Dans des situations de nord et nord-est, les sources du plomb isotopiquement moins radiogénique 1.10-1.12 (Flament et al., 2002) et 1.150-1.160 (Bollhöfer et Rosmann, 2002) influencent les dépôts dans la vallée avec une contribution de la pollution de fond du continent européen de  $1.156 \pm 0.004$ .

### III.2.5. Origine du plomb dans les dépôts - Bilan isotopique

Jusqu'au début des années 1990, le plomb dans l'atmosphère était représenté par un simple mélange binaire du plomb sur un diagramme dont les deux composantes étaient le plomb naturel et le plomb des essences (Grousset al., 1994). Suite à l'utilisation des essences sans plomb dans les années 90, un plomb atmosphérique isotopiquement plus radiogénique est apparu et les deux composantes du plomb atmosphérique étaient alors les essences et les industries (Roy, 1996, Monna et al., 1997, Flament et al., 2002).

Depuis 1993, les émissions en plomb dans l'atmosphère ont diminué en France de 90%, les émissions issues des essences ont disparu et le plomb issu de l'industrie manufacturière a baissé de 46% (CITEPA, 2005). Ainsi, en 2003, le plomb issu du secteur industriel représentait 74% (dont 66% industrie manufacturière) contre 15% en 1993.

Pour calculer les proportions de plomb provenant des sources dans l'atmosphère, trois sources ont été considérées : naturelle, industrielle et trafic routier. En effet, les pots d'échappement émettent encore du plomb et le caractère persistant de cet élément dans l'environnement entraîne la remobilisation du plomb des essences plombées non radiogénique dans l'atmosphère. La contribution du trafic routier a été déterminée à partir de la caractérisation des particules atmosphériques dans le tunnel du Somport (chapitre F). Les émissions industrielles du plomb ont été quantifiées en France et elles ont été estimées de l'ordre de 60% par rapport au plomb total atmosphérique (Flament et al., 2002). La diminution des émissions industrielles et des



automobiles laisse donc supposer que le plomb atmosphérique est chargé en plomb naturel surtout dans un milieu comme la vallée d'Aspe. Bien que les sources radiogéniques du plomb puissent correspondre à l'influence nord américaine (chapitre III.4), ce plomb n'est pas pris en compte dans ce bilan car son influence n'est que rarement observé.

L'équation (1) suivante a donc été utilisée :

$$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} (\text{dépôt humide}) = A \times ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} (\text{T}) + B \times ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} (\text{I}) + C \times ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} (\text{N}) \quad (1)$$

où:  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} (\text{RW})$  est la composition isotopique de chaque échantillon de pluie.

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} (\text{T})$  est le rapport isotopique moyen du pôle du trafic routier de 1.124 (chapitre F)

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} (\text{I})$  est le rapport isotopique moyen du pôle industriel de 1.154 154 (Monna et al., 1997, Véron et al., 1997, Hansmann et Koppel, 2000, Flament et al., 2002, Carignan et al., 2005).

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} (\text{N})$  est le rapport isotopique moyen du pôle naturel de 1.216 mesuré dans la vallée d'Aspe, des sédiments pré-industriels et dans les loëss de Tunisie (chapitre F, Elbaz-Poulichet, 1984, Grousset et al., 1994).

A est la proportion de plomb issu des essences, B la proportion provenant de l'industrie et C celle des émissions naturelles avec A+B+C=1.

Néanmoins, nous ne sommes pas en mesure de calculer cette équation à trois inconnues, c'est pourquoi quatre cas ont été établis :

Contribution du plomb dans l'équation (1)	Trafic routier A	Industrielle B	Naturelle C
cas n°1	0,10	inconnue	C=0,9-B
cas n°2	inconnue	0,6	C=A-0,4
cas n°3	A=C-0,4	0,6	inconnue
cas n°4	0,21-0,22	B=C-0,79(0,78)	inconnue

- dans le cas n°1, la contribution des émissions automobiles est fixée arbitrairement à 10% selon les valeurs de la bibliographie (Flament et al., 2002), l'inconnue est donc B et C est contraint par B.
- dans le cas n°2, la contribution industrielle est fixée à 60% (Flament et al., 2002), l'inconnue est donc A et C est contraint par A.
- le cas n°3 est identique au cas n°2 excepté que l'inconnue est C et A est contraint par C.
- dans le cas n°4, A est fixé par la contribution moyenne de A dans le cas n°2 en basse et en haute vallée, l'inconnue est C et B est contraint par C.

Ces quatre cas ont montré des résultats cohérents et ont été moyennés pour établir les sources du plomb atmosphérique de la vallée d'Aspe. Les estimations des sources du plomb dans les retombées humides de la vallée (en ng/L) par secteur d'émission sont donc présentées sur la figure 22.

Les sources du trafic routier dans les dépôts sont de 17.3% (8-18%) et les valeurs sont quasiment constantes et sont similaires entre la haute et la basse vallée. Ces résultats au plomb une source homogène issue de la

pollution de fond et un impact négligeable du trafic routier local sur les dépôts humides. La contribution du plomb dans les dépôts humides de la vallée se répartit alors entre la source naturelle de 18.4% (9-65%) et celle des industries de 64.3% (31-75%). Le dépôt humide du plomb des automobiles est supérieur aux estimations de Flament et al., 2002, qui mesurent une contribution de 10% dans les aérosols issus de l'Ouest de l'Europe. La contribution industrielle est similaire à celles que Flament et al., 2002, et Bollhöfer et Rosmann, 2002, estiment à Avignon (40% en 1998), Grenoble (70% en 1996 et 1998) et dans le Pas-de-Calais (80% en 1995). Toutefois, ils ne prennent pas en compte la fraction naturelle du plomb qui est non négligeable avec l'apport des poussières des zones arides africaines et de l'érosion éolienne en zone de montagne.

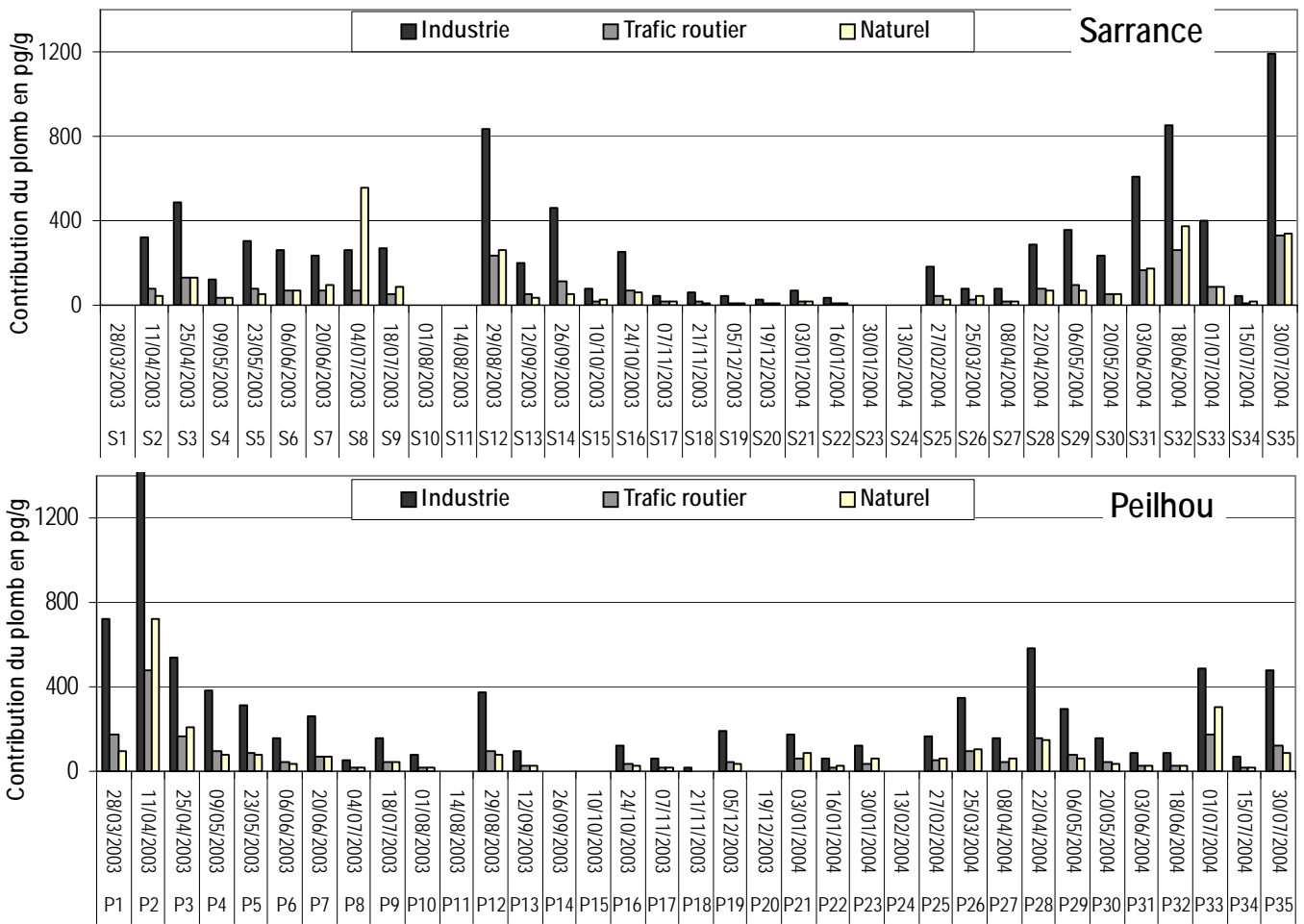


Figure 21 : Contribution du plomb atmosphérique (pg/g) par secteurs d'émissions : naturel(C), trafic routier (A) et industriel (B).

**En conclusion**, les sources actuelles du plomb dans l'atmosphère émanent des émissions industrielles (64%), du plomb crustal (18%) et du trafic routier (17%). Le trafic local n'a pas d'incidence sur la qualité de l'air de la vallée. Ce site rural et montagnard est témoin de l'influence anthropique globale (des industries et des centres urbains du continent européen) et les flux synoptiques conditionnent la qualité de l'air de la basse et de la haute vallée. Le plomb « non radiogénique » dans les dépôts humides correspond aux émissions antérieures des essences plombées et à sa persistance dans l'environnement.

## Conclusion

L'étude des dépôts humides des ETM dans la vallée d'Aspe a montré des niveaux faibles de concentrations et de flux de dépôt caractéristiques des sites de fond européens pour la haute vallée d'Aspe et d'un site rural en basse vallée.

La source des éléments est intimement liée au flux synoptique qui conditionne d'une part les apports des ETM et le pH dans les dépôts humides et d'autre part les écoulements locaux. La vallée est marquée par un confinement des masses d'air et une couverture nuageuse limitée en altitude qui favorisent les précipitations de basse altitude et le dépôt des ETM issus des émissions locales (vallée d'Aspe et piémont pyrénéen). Des éléments enrichis (Cd, Sb, Zn, Cu et Pb) dans les dépôts montrent une origine locale. Toutefois, la gamme de concentration de ces éléments sur la période d'étude montre que leur source principale provient du transport de fond (pour la plupart). Les émissions anthropiques de la vallée d'Aspe sont masquées par la source principale des ETM qui est la composante crustale et par le bruit de fond anthropique.

Les ETM se caractérisent d'une façon générale en deux types d'apports : ceux qui définissent les processus de dépôts globaux (aérosols fins) et ceux issus de la source locale (aérosols fins et grossiers). L'origine des ETM s'explique par des sources anthropiques, minérales et biogéniques. Ainsi, les éléments Pb, Cu, Cd, Sb et Zn trouvent leur origine anthropique :

- (i) dans les apports de fond (aérosols condensés et particules fines essentiellement carbonatées)
- (ii) dans des apports plus locaux du piémont des Pyrénées avec des sources liées à l'activité industrielle (manufacturière (Cu, Cd) et des UOIM) et urbaine (chauffage et trafic routier)
- (iii) dans des apports locaux de la basse vallée issus des phénomènes de combustion en période hivernale (résidentiel et trafic routier)
- (iv) dans des apports issus de la source biogénique naturelle (Zn) ou anthropique en été.

Le cadmium et l'antimoine montrent l'apport anthropique le plus important dans la vallée d'Aspe. L'antimoine et une majeure partie du cadmium sont issus d'une matrice soluble carbonatée dont l'origine est la combustion des énergies fossiles et des déchets ménagers de l'hémisphère nord.

Tandis que le zinc et le cuivre sont particulièrement plus élevés en terme de concentration et de flux de dépôt, ils montrent un apport anthropique moins important. La source supplémentaire au bruit de fond de la vallée semble issue d'un apport biogénique pour Zn ou des UIOM, et, des émissions globales du trafic routier pour Cu. Les éléments Mn, Ba, Cr et V sont principalement apportés par des matrices minérales et par le transport de fond. Des sources de Mn et Ba du secteur nord européen semblent confirmer l'impact des émissions du trafic routier et des industries manufacturières.

Les évènements particuliers, de concentrations plus élevées, se caractérisent en haute vallée par des sources minérales de Al, Ce, Mn, Cr, V, Rb et U et en basse vallée par des sources anthropiques de Zn, Cd, Cu, Sb et Pb.

Les rapports isotopiques du plomb plus radiogéniques depuis l'arrêt de l'utilisation des essences plombées en Europe ont permis de distinguer des apports anthropiques du continent nord américain et de l'Europe du nord en situation de flux de nord avec une composante ouest et est, respectivement. La diminution des émissions du trafic routier entraîne une contribution industrielle du plomb atmosphérique de 68% et du plomb naturel de 18%. La composition isotopique du plomb permet également de confirmer l'influence des conditions synoptiques sur les écoulements de la vallée et met en évidence le caractère de site de fond de la haute vallée et de site rural de la basse vallée.

Les conditions synoptiques du secteur nord entraînent un enrichissement des dépôts humides en ETM plus importants que lorsque les masses d'air viennent du sud. Des situations de sud mettent en évidence l'influence des poussières sahariennes (Al, Mn). Toutefois, les vents forts ou modérés du nord ou du sud montrent l'impact de l'érosion éolienne et des situations de blocage en basse vallée qui favorisent le dépôt des émissions locales et du piémont pyrénéen pour des situations de nord.

L'utilisation des rapports élémentaires a permis de distinguer des apports de Cd et de Cu en hiver liés à une source commune : industrie manufacturière, UIOM ou aux combustions. Les éléments Mn et Ba montrent des sources distinctes en situation de flux de nord qui correspondent : aux additifs des essences pour Ba et Mn et aux industries manufacturières pour Mn. La source globale du zinc semble également correspondre aux UIOM.

Cependant, les échantillons des dépôts humides intègrent quatorze jours et les périodes correspondantes montrent des situations de dynamiques atmosphériques globales et locales variables. L'évènement journalier (par exemple un cas de foehn) peut influencer majoritairement la qualité des dépôts et les compositions isotopiques du plomb. Pour améliorer la compréhension de l'impact des conditions synoptiques sur les dépôts humides de fond et locaux il serait intéressant de prélever des échantillons quotidiennement en parallèle de l'étude dynamique. Un prélèvement séquentiel des dépôts humides permettrait de différencier le « wash out » du « rain out » et de distinguer les sources locales des sources globales des ETM.

**Evolutions temporelles et spatiales des particules  
atmosphériques dans la vallée d'Aspe.**



## Résumé

Les éléments traces métalliques (ETM) liés aux émissions du trafic routier sont étudiés dans les particules atmosphériques du tunnel du Somport pour définir la source automobile dans la vallée d'Aspe. L'étude des ETM dans les particules atmosphériques (TSP) de la haute et de la basse vallée d'Aspe est réalisée dans le but de déterminer l'impact des sources des ETM du transport à grande échelle sur les émissions locales.

La campagne de prélèvement (PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>10</sub>) dans le tunnel du Somport et à l'extérieur a permis de définir les ETM (Cu, Sb, Zn, Ba, Sn, Cd et Mn) et les signatures des rapports isotopiques du plomb (<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb de  $1.138 \pm 0.017$ ) liés au trafic routier. Toutefois, à l'extérieur du tunnel, le signal est dilué par l'apport du transport à moyenne et grande échelles et par la mise en suspension des particules du sol de la vallée.

Dans la vallée d'Aspe, le prélèvement des particules (TSP) a été réalisé dans la basse et la haute vallée durant 16 mois. Les concentrations des particules atmosphériques, des éléments Al, Ba, Ca, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Rb, Sb, V, Zn, U et Sn, des rapports élémentaires et isotopiques du plomb, permettent de documenter et de définir la contribution atmosphérique anthropique locale, régionale et du transport à grande échelle (continentale ou de l'hémisphère Nord) dans la vallée. Les concentrations des éléments et des particules atmosphériques définissent la vallée d'Aspe comme un milieu faiblement anthropisé.

Les variations spatio-temporelles des éléments traces, des majeurs et des rapports isotopiques du plomb sont étudiées en fonction des conditions synoptiques. Les facteurs prépondérants qui influencent les concentrations et l'enrichissement des ETM dans les particules atmosphériques (comme dans les dépôts humides) dans la vallée sont les conditions climatiques. Des situations particulières d'écoulements bloqués, notamment en flux de nord, dans la basse vallée permettent de caractériser les émissions locales de la basse vallée et du piémont pyrénéen (Cu, Sb, Sn et Cd). Le transport de la pollution de fond des secteurs est, ouest, sud ou nord, est mis en évidence sur le site de la haute vallée avec des sources caractéristiques d'éléments enrichis (Zn, Sb et K) et des sources minérales (Al, Mn).

## Tables des matières chapitre F

<b>PARTIE I : IDENTIFICATION DE LA SOURCE DU TRAFIC ROUTIER DANS LE TUNNEL DU SOMPORT</b>	<b>259</b>
.....	
I.1. CONCENTRATIONS ET COMPOSITIONS DES PARTICULES DANS LE TUNNEL.....	259
<i>I.1.1. Concentrations des particules atmosphériques et trafic routier</i> .....	259
<i>I.1.2. Concentrations des ETM dans les particules atmosphériques</i> .....	261
I.2. INFLUENCE DU TRAFIC ROUTIER SUR LES CONCENTRATIONS EN ETM.....	263
<i>I.2.1. Concentrations des ETM dans le tunnel par rapport à l'extérieur</i> .....	263
<i>I.2.2. Enrichissement des éléments dans le tunnel et à la sortie (Fusileros)</i> .....	264
<i>I.2.3. Abondance et enrichissement des ETM dans les PM2.5 et les PM2.5-10 : Estimation des sources du trafic routier</i> .....	265
<i>I.2.4. Estimation de la contribution des processus d'émissions des ETM</i> .....	267
I.3. SIGNATURES ELEMENTAIRES ET ISOTOPIQUES DU PLOMB ASSOCIEES AU TRAFIC ROUTIER.....	270
<i>I.3.1. Les rapports isotopiques du plomb</i> .....	270
<i>I.3.2. Les sources du plomb</i> .....	272
<i>I.3.3. Rapports élémentaires des ETM et compositions isotopiques du plomb</i> .....	276
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>279</b>
<b>PARTIE II : CONCENTRATIONS ET COMPOSITIONS DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES DANS LA VALLEE D'ASPE</b> .....	<b>280</b>
II.1. NIVEAUX ET EVALUATION DES CONCENTRATIONS DE PARTICULES.....	280
<i>II.1.1. Comparaison des concentrations avec les données de la bibliographie</i> .....	280
<i>II.1.2. Evolution des concentrations de particules (TSP)</i> .....	281
II.2. CARACTERISATION ET COMPOSITION DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES.....	285
<i>II.2.1. Caractérisation par Microscope à balayage électronique</i> .....	285
<i>II.2.2. Les éléments « majeurs » : Ca, Al, Na, K, Fe et Mg</i> .....	288
<i>II.2.3. Les éléments traces (ETM) : Ba, Cd, Ce, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sb, V, Zn, U et Sn</i> .....	289
<i>II.2.4. Enrichissement des éléments dans la vallée d'Aspe</i> .....	290
<i>II.2.5. Compositions massiques des particules atmosphériques</i> .....	291
<b>PARTIE III : FACTEURS INFLUENÇANT LA VARIABILITE DES CONCENTRATIONS DES ELEMENTS DANS LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES DE LA VALLEE D'ASPE</b> .....	<b>295</b>
III.1. RELATION ENTRE LES CONCENTRATIONS DES ETM, LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES ET LES PRECIPITATIONS.....	295
III.2. INFLUENCE DES CONDITIONS CLIMATOLOGIQUES GLOBALES ET LOCALES.....	299
<i>III.2.1. Variabilité des périodes de prélèvement - cas particuliers</i> .....	299
<i>III.2.2. Les flux synoptiques avec une composante nord-est</i> .....	301
<i>III.2.3. Les flux synoptiques de secteur ouest</i> .....	307
<i>III.2.4. Evolutions saisonnières</i> .....	311
<b>PARTIE IV : SIGNATURES ELEMENTAIRES ET COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DU PLOMB DANS LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES DE LA VALLEE D'ASPE</b> .....	<b>318</b>



IV.1. IDENTIFICATION DES SOURCES NATURELLES ET ANTHROPIQUES PAR LES SIGNATURES ELEMENTAIRES .....	318
IV.1.1. <i>Les sources lithologiques</i> .....	318
IV.1.2. <i>La source marine</i> .....	319
IV.1.3. <i>Les sources anthropiques (industrielles et trafic routier)</i> .....	321
IV.2. IDENTIFICATION DE L'ORIGINE DU PLOMB PAR SES SIGNATURES ISOTOPIQUES .....	325
IV.2.1. <i>Comparaisons des signatures isotopiques du plomb dans les particules</i> .....	325
IV.2.2. <i>Origine du plomb dans la basse et la haute vallée d'Aspe et bilan isotopique</i> .....	329
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>337</b>

## Liste des tableaux chapitre F

Tableau 1 : Médiane des concentrations des particules atmosphériques PM10 et PM2.5 mesurées dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros).....	259
Tableau 2 : Comparaison des concentrations et des écart-types (ng/m <sup>3</sup> ) des ETM dans les particules atmosphériques PM10 et PM2.5 mesurées dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros) avec les études de Sternberck et al., 2002 et de Monaci et al., 2002.....	261
Tableau 3 : Facteur d'enrichissement des ETM (élément de référence Rb, Wedepohl, 1995) dans les particules atmosphériques mesurées dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros).....	264
Tableau 4 : Rapports élémentaires des ETM et compositions isotopiques du plomb.....	278
Tableau 5 : Concentrations (µg/m <sup>3</sup> ) minimales, maximales moyennes des particules atmosphériques sur les sites urbains de Pau en 2004 et dans la vallée d'Aspe 2003-2004.....	281
Tableau 6 : Concentrations des particules atmosphériques et des ETM dans la vallée d'Aspe et d'autres régions en Europe.....	287
Tableau 7 : Coefficient de corrélation de Pearson et probabilité associée des concentrations des éléments majeurs et traces dans les particules atmosphériques avec le taux de précipitation et les concentrations en particules atmosphériques dans la basse (Sarrance) et haute (Peilhou) vallée d'Aspe.....	296
Tableau 8 : Concentrations (ng/m <sup>3</sup> ) moyennes, minimales, maximales (et périodes associées : voir figure 15) des éléments analysés dans les particules atmosphériques en basse (Sarrance) et haute (Peilhou) vallée d'Aspe en 2003-2004.....	299
Tableau 9 : Comparaison des rapports élémentaires des éléments K, Na, Mg et Ca de la vallée d'Aspe avec la croûte continentale de surface, les aérosols marins, et les poussières urbaines.....	320
Tableau 10 : Les rapports isotopiques moyens du plomb 206/207, 208/207 et 208/206 dans particules atmosphériques de la basse (Sarrance) et haute (Peilhou) vallée d'Aspe 2003/2004.....	329
Tableau 11 : Estimation de la contribution du plomb des sources naturelle(C), industrielle (B) et du trafic routier (A) dans les particules atmosphérique de la vallée d'Aspe.....	335

## Liste des figures chapitre F

Figure 1 : Concentrations PM10 et PM2.5 dans le tunnel du Somport et à l'extérieur (Fusileros), trafic routier dans la haute vallée d'Aspe en avril 2004.....	260
Figure 2 : Concentrations des ETM dans les PM10 et les PM2.5 en ng/m <sup>3</sup> dans le tunnel du Somport (T) et à sa sortie (F) le mardi 20 (j1) et le lundi 26 (j5) avril 2004.....	262
Figure 3 : Classification hiérarchique par similarité des éléments dans les particules atmosphériques prélevées dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros) pour $p < 10^{-3}$ (excepté pour Pb).....	263
Figure 4 : Contribution (%) et caractérisation des ETM émis dans l'atmosphère par le trafic routier et par le transport éolien.....	269
Figure 5 : Compositions isotopiques du plomb 208/206 (2s) en fonction du 206/207 (2s) dans le tunnel du Somport, les poussières du tunnel du Somport et à l'extérieur (Fusileros) (A) et comparaison avec les signatures des émissions anthropiques du plomb (B).....	271
Figure 6 : Compositions isotopiques (208/206 en fonction 206/207) et 206/207 en fonction des concentrations du plomb dans les PM2.5 prélevées dans le tunnel du Somport la nuit (carré) et le matin (losange).....	273
Figure 7 : Compositions isotopiques du plomb (208/206 en fonction 206/207) et du 206/207 en fonction des concentrations du plomb dans les PM2.5 (caractères remplis) et PM10 (caractères vides) à (Fusileros).....	273

Figure 8 : Evolution des concentrations de particules atmosphériques ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sur la période d'étude (2003/2004) à Sarrance et Peillhou - Importance relative des sources de masses d'air par secteur (chapitre B).....	282
Figure 9: Evolution des concentrations des particules atmosphériques et du trafic routier (VL et PL) en vallée d'Aspe.....	283
Figure 10: Analyse MEB des particules atmosphériques prélevées dans la vallée d'Ape.....	286
Figure 11: Facteurs d'enrichissements moyens dans la basse vallée (Sarrance) et la haute vallée (Peillhou).....	291
Figure 12: Pourcentage massique (%) de la fraction minérale totale, des micro-polluants, du sodium, des ETM minéraux et de la part non analysée des particules atmosphériques prélevées dans la basse et la haute vallée en 2003/2004.....	293
Figure 13: Classification hiérarchique des éléments par similarité dans la basse vallée (Sarrance) et dans la haute vallée d'Aspe (Peillhou).....	297
Figure 14 : Evolution des concentrations de Ca, Al, Na, K, Fe, Mg, Zn, Pb, Mn, Cu, Cr, V, Rb, Sb, Sn, Ce, Cd, et U dans les particules atmosphériques de la haute (Peillhou) et de la basse (Sarrance) vallée d'Aspe 2003/2004.....	300
Figure 15: Facteurs d'enrichissements des éléments Sb, Cd, Pb, Zn, Sn et Cu dans la basse vallée (Sarrance) et la haute vallée (Peillhou) en 2003/2004.....	310
Figure 16: Evolutions saisonnières des concentrations des éléments majeurs et des ETM dans les particules atmosphériques de la basse (Sarrance) et de la haute (Peillhou) vallée d'Aspe.....	312
Figure 17: Evolution saisonnière des concentrations du calcium en fonction des particules atmosphériques à Peillhou et à Sarrance.....	313
Figure 18: Rapport Al/Ca des particules atmosphériques prélevées à Sarrance (Basse vallée) et à Peillhou (Haute vallée).....	314
Figure 19: Facteurs d'enrichissements moyens par rapport aux éléments de référence Al et Rb.....	319
Figure 20: Contribution marine (%) de Na en haute vallée et représentation des composantes du flux synoptique des masses d'air des secteurs océanique (N-O) et Espagne/Afrique (S-O).....	321
Figure 21 : Rapports élémentaires de Al, Ca, Zn, Cu, Sb, Pb, Na et K dans les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe, des sources d'émissions anthropiques et du bruit de fond géologique.....	324
Figure 22 : Rapport isotopique du plomb 206/207(2s) dans la vallée d'Aspe en 2003/2004, dans les aérosols urbains français, (1, 2, 3,4), et dans les massifs de montagne des Alpes (4) et des Pyrénées (5).....	326
Figure 23: Evolution des rapports isotopiques du plomb 206/207 et du trafic routier à Sarrance et Peillhou.....	327
Figure 24 : Rapport isotopique du plomb 206/207(2s) dans les dépôts humides en fonction des particules atmosphériques dans la basse (Sarrance) et la haute (Peillhou) vallée d'Aspe.....	328
Figure 25 : Rapports isotopiques du plomb 208/206 en fonction du 206/207 dans la basse vallée (Sarrance), la haute vallée (Peillhou) et dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros) (partie I).....	330
Figure 26 : les rapports isotopiques du plomb 206/207 de Sarrance (Basse vallée) en fonction de Peillhou (haute vallée).....	331
Figure 27 : Concentrations du plomb ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ), facteur d'enrichissement et composition isotopique (206/207) du plomb dans la basse (Sarrance) et la haute (Peillhou) vallée en 2003/2004.....	333
Figure 28: Rapport isotopique du plomb 206/207 en fonction des concentrations du plomb 1/Pb( $\text{mg}/\text{Kg}$ ).....	336

## Partie I : Identification de la source du trafic routier dans le tunnel du Somport

La caractérisation des émissions du trafic routier dans la vallée d'Aspe a été réalisée grâce aux prélèvements de particules PM<sub>2.5</sub> dans le tunnel du Somport, PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>10</sub> à sa sortie sur le site de Fusileros. Les échantillons ont été prélevés la nuit et le jour (chapitre B). La comparaison des concentrations des éléments métalliques traces (ETM), des rapports élémentaires et des rapports isotopiques du plomb, dans le tunnel et à l'extérieur, le jour et la nuit, permet de caractériser et quantifier les émissions du trafic routier, la remise en suspension des particules liées au trafic et le transport éolien.

### I.1. Concentrations et compositions des particules dans le tunnel

#### I.1.1. Concentrations des particules atmosphériques et trafic routier

Les concentrations des particules mesurées dans le tunnel du Somport sont toujours plus importantes qu'à sa sortie (Fusileros) et la journée que la nuit (tableau 1).

Tableau 1 : Médiane des concentrations des particules atmosphériques PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub> mesurées dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros)

site	PM	µg/m <sup>3</sup>
Fusileros	PM <sub>10</sub> journée + nuit	21
Fusileros	PM <sub>2.5</sub> journée + nuit	17
Tunnel	PM <sub>2.5</sub> matin	100
Tunnel	PM <sub>2.5</sub> nuit	51

Le prélèvement de particules PM<sub>2.5</sub> permet de caractériser les émissions des véhicules (chapitre A, Collin, 2000, Sternbeck et al., 2002, Charron et Harrison, 2005, Lin et al., 2005). A Londres, Charron et Harrison, 2005, ont montré que 30 à 80% des particules dans les PM<sub>2.5</sub> étaient émises par le trafic routier. Dans le tunnel, les PM<sub>2.5</sub> augmentent la journée de 14 à 277%. L'augmentation des particules est donc liée aux émissions des véhicules et à l'intensité du trafic. Le trafic est surtout installé en journée et la semaine pour les poids lourds (figure 1). Durant le week-end, la vallée espagnole est très fréquentée pour atteindre la station de ski située à Canfranc mais le tunnel n'est pas utilisé pour franchir la frontière. Durant le week-end les poids lourds n'utilisent pas le tunnel (figure 1).

Sur le site de Fusileros à la sortie du tunnel, la médiane du rapport PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> de 0.85 montre l'abondance de particules fines sur le site d'étude. Cette valeur est supérieure aux mesures réalisées (0.60) dans des centres urbains européens (Marcazzan et al., 2001 ; Charron et Harrison, 2005). Ce rapport dépend

principalement des conditions météorologiques et du trafic. Des précipitations totales de 61 mm mesurées dans la haute vallée durant la période de prélèvement peuvent expliquer cette valeur de 0.9 par le lessivage des plus grosses particules atmosphériques (wash out) (chapitres A et E).

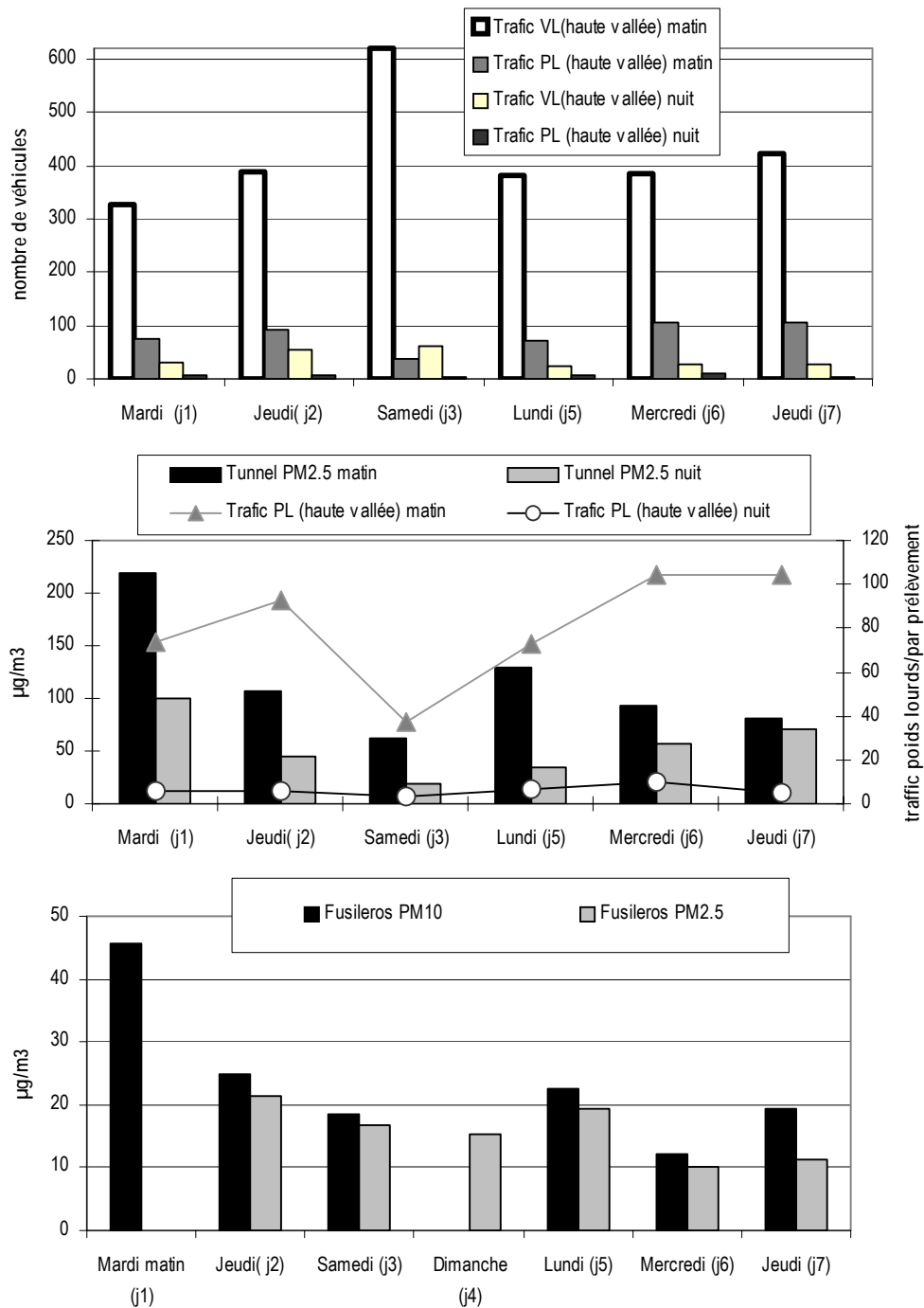


Figure 1 : Concentrations PM10 et PM2.5 dans le tunnel du Somport et à l'extérieur (Fusileros), trafic routier dans la haute vallée d'Aspe en avril 2004.

Dans deux tunnels en Suède, Sternberck et al., 2002, ont mesuré des PM10 moins concentrées à l'intérieur du tunnel ( $122 \pm 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et  $247 \pm 111 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) qu'à l'extérieur ( $215 \pm 106 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et  $645 \pm 287 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Dans le tunnel du Somport les concentrations en particules PM2.5 sont au contraire plus concentrées à l'intérieur

( $85 \pm 53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) qu'à l'extérieur ( $16 \pm 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Comparé à l'étude de Sternberck et al., 2002, il semble que la mesure des PM<sub>2.5</sub> soit mieux adaptée aux émissions du trafic routier et particulièrement aux émissions des pots d'échappements et de l'usure des systèmes de freinage. En effet, Charron et Harrisson, 2005, ont calculé que respectivement 87% et 73.3% des émissions des échappements et de l'usure des freins dans les PM<sub>10</sub> étaient inférieures à 2.5 $\mu\text{m}$ .

### I.1.2. Concentrations des ETM dans les particules atmosphériques

Les concentrations volumiques ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) de Mn, Cr, Ba, Cu, Zn, Ce, Pb, Sn, V, Sb, Rb, Cd et U, ont été mesurées dans huit échantillons du tunnel et à sa sortie, le mardi (j1) et le lundi (j5) (tableau 2 et figure 2). Un échantillon PM<sub>2.5</sub> est prélevé quotidiennement dans le tunnel la journée et la nuit. A Fusileros les particules PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>10</sub> sont collectées simultanément en journée le mardi (j1) et durant 24 heures (7h-7h) le lundi (j5).

Les concentrations moyennes des ETM sont présentées dans le tableau 2. Ces valeurs sont comparées à celles de Sternberck et al., 2002 (dans un tunnel) et de Monaci et al., 2000 (en bord de route). Les ETM dans les PM<sub>2.5</sub> (excepté Ce) sont moins concentrés que dans les PM<sub>10</sub> de l'étude de Sternberck et al., 2002, (tableau 2). Comparé au site de bord de route (Fusileros), les concentrations des ETM (excepté pour V et Cr) et notamment celles de Cd et Pb sont inférieures.

Tableau 2 : Comparaison des concentrations et des écart-types ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) des ETM dans les particules atmosphériques PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub> mesurées dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros) avec les études de Sternberck et al., 2002 et de Monaci et al., 2002.

ng/m <sup>3</sup>	Tunnel Somport (PM <sub>2,5</sub> )	Sortie tunnel Fusileros (PM <sub>2,5</sub> PM <sub>10</sub> )	Tingstad tunnel (PM <sub>10</sub> )	Sortie Tingstad tunnel (PM <sub>10</sub> )	Italie (Florence) (PM <sub>10</sub> )
	Cette étude	Cette étude	Sternberck et al., 2002	Sternberck et al., 2002	Monaci et al., 2000
V	10.8 ± 2.9	6.9 ± 3.8	15 ± 15	22 ± 18	2.66 ± 1.33
Mn	29 ± 16	14 ± 9	55 ± 15	171 ± 67	15.2 ± 9.2
Cr	39 ± 14	20 ± 16	<LD	<LD	6.41±/4.84
Cu	110 ± 54	29 ± 8	152 ± 56	417 ± 184	67.4 ± 35.3
Zn	149 ± 67	57 ± 22	191 ± 95	542 ± 316	76.6 ± 42.4
Rb	3.6 ± 1.1	2.1 ± 1.1	na	na	na
Cd	0.42 ± 0.04	0.27 ± 0.09	0.50 ± 0.10	0.99 ± 0.39	0.87 ± 0.57
Pb	5.8 ± 1.9	3.9 ± 1.5	46 ± 13	104 ± 37	213 ± 106
U	3.2 ± 0.4	1.7 ± 1.2	na	na	na
Ba	85 ± 21	28 ± 16.4	111 ± 28	312 ± 130	53.6 ± 27.4
Sn	8.2 ± 3.7	4.3 ± 1.1	na	na	na
Sb	10.5 ± 9.1	1.2 ± 0.5	28 ± 10	75 ± 35	na
Ce	5.5 ± 1.3	2.8 ± 2.0	2.37 ± 0.51	12 ± 6.0	na

na: non analysé, <LD, inférieur à la limite de détection analytique

A l'extérieur du tunnel (figure 2), les concentrations des ETM et des particules (PM10 et PM2.5) sont plus importantes la journée que la nuit (figures 1 et 2), excepté pour le plomb. En conséquence, l'augmentation des concentrations à l'extérieur du tunnel la journée est également significative du trafic routier (bien que nous ne disposons pas de données du trafic routier sur le site de Fusileros qui diffèrent de celui de la haute vallée d'Aspe). Ce résultat montre l'impact du trafic routier sur les concentrations des ETM dans les particules atmosphériques et permet d'envisager son suivi.

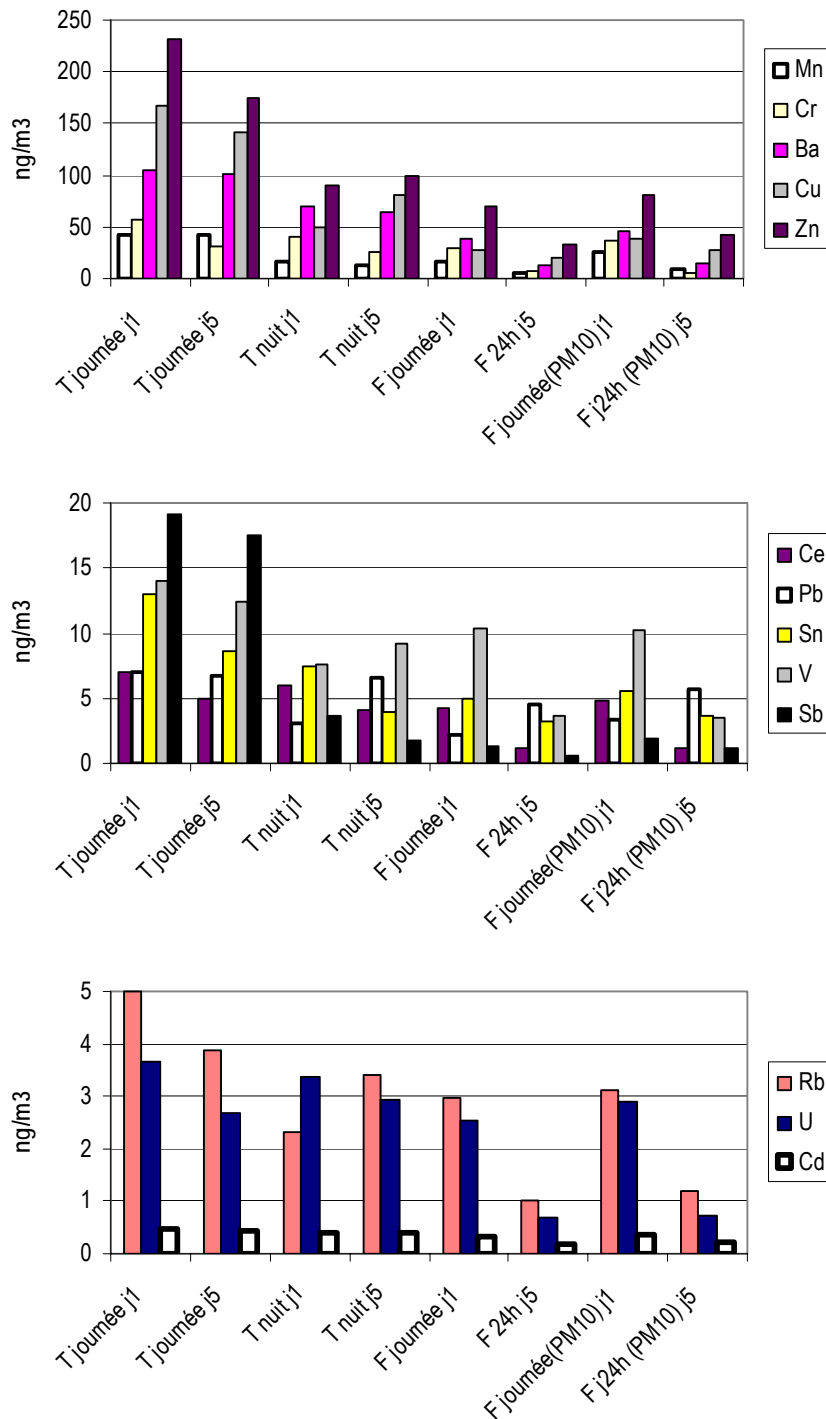


Figure 2 : Concentrations des ETM dans les PM10 et les PM2.5 en ng/m³ dans le tunnel du Somport (T) et à sa sortie (F) le mardi 20 (j1) et le lundi 26 (j5) avril 2004.

## I.2. Influence du trafic routier sur les concentrations en ETM

### I.2.1. Concentrations des ETM dans le tunnel par rapport à l'extérieur

Durant la journée dans le tunnel, les éléments Zn, Cu, Ba, Mn, Sb et Sn présentent des concentrations maximales (figure 2) par rapport à l'extérieur (Fusileros).

Dans le tunnel les éléments qui montrent un enrichissement en concentration ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) significatif par rapport à Fusileros (PM2.5) sont Mn (+162%), Sn (+165%), Ba (+176%), Pb (221%), Zn (+230%), Cu (+513%) et Sb (+1375%).

Les éléments strictement plus concentrés dans le tunnel la journée que la nuit sont : Sn (+92%), Zn (+115%), Cu (+138%), Mn (+184%) et Sb (+ 591%). Ces derniers éléments constituent donc un apport prépondérant lié au trafic routier. Dans le tunnel, les éléments Pb, Ba, Rb et V, ne présentent des différences de concentrations significatives entre la journée et la nuit. Néanmoins, les éléments Pb, Ba, Rb et V sont particulièrement concentrés dans le tunnel par rapport à la sortie. Ils présentent une augmentation respectivement de 44%, 53%, 55% et 57% éventuellement issus de la mise en suspension des particules générées par les turbulences du trafic ou d'émissions faibles des automobiles.

Sur la série d'échantillons analysés, les éléments, excepté le plomb, présentent de fortes corrélations (R) dans leur évolution des concentrations ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) significatives pour une probabilité strictement inférieure à 99% de confiance ( $p < 0.01$ ) (figure 3). Ce résultat montre que les éléments sont liés mais des éléments présentent des corrélations plus significatives qui permettent de dégager des groupes :

- (i) Zn, Cu, Sb, Mn, (Sn) groupes d'éléments liés significativement au trafic routier.
- (ii) V, Rb et Cd, Ba
- (iii) Ce, Cr, U
- (iv) Pb

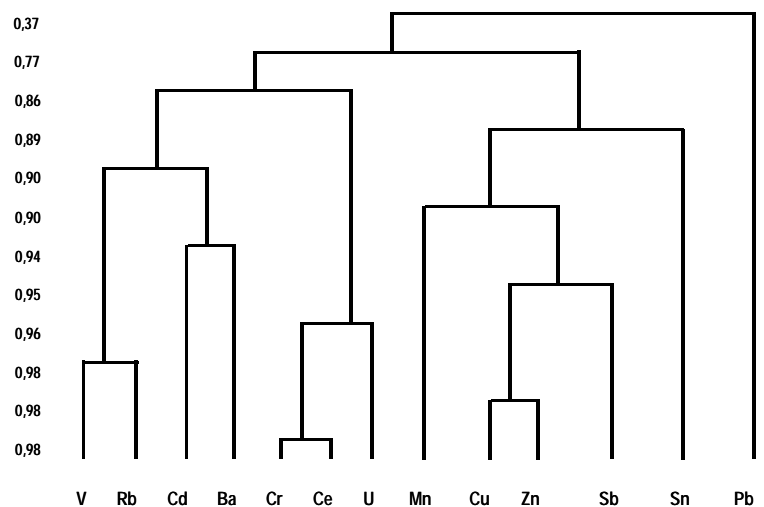


Figure 3 : Classification hiérarchique par similarité des éléments dans les particules atmosphériques prélevées dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros) pour  $p < 10^{-3}$  (excepté pour Pb).



## I.2.2. Enrichissement des éléments dans le tunnel et à la sortie (Fusileros)

Etant donné qu'aucune publication ne fait état d'émission de Rb par les automobiles les facteurs d'enrichissement (FE) des ETM sont calculés avec le rubidium comme élément de référence (chapitres D et E). Les éléments qui présentent des  $FE_{(Rb)}$  supérieurs à 10 sont considérés issus d'apports anthropiques (Roy, 1996) et sont dans l'ordre croissant (Pb), Cr, U, Zn, Sn, Cd, Cu, Sb, (tableau 3). Les éléments Mn, Ce, Ba, V avec des  $FE_{(Rb)}$  inférieurs à 10 sont considérés comme significatifs d'apports faiblement ou non anthropiques.

Tableau 3 : Facteur d'enrichissement des ETM (élément de référence Rb, Wedepohl, 1995) dans les particules atmosphériques mesurées dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros).

FE(rb) Wedepohl, 1995.		Mn	Ce	Ba	V	Pb	Cr	U	Zn	Cd	Sn	Cu	Sb
T journée j1	PM2,5	2	2	3	6	9	36	32	98	100	114	258	1363
T journée j5	PM2,5	2	2	4	7	11	25	30	96	122	99	280	1601
T nuit j1	PM2,5	2	4	5	7	8	55	64	82	179	140	163	548
T nuit j5	PM2,5	1	2	3	6	12	23	38	61	128	50	182	179
F journée j1	PM2,5	1	2	2	7	5	32	38	50	119	73	71	156
F journée j1	PM10	2	3	2	7	7	38	41	54	127	79	97	207
F 24h j5	PM2,5	1	2	2	7	29	21	30	71	183	139	156	224
F j24h j5	PM10	2	2	2	6	30	15	26	73	186	131	175	333

T: tunnel Somport F: Fusileros (extérieur tunnel)

### Enrichissement des éléments dans le tunnel:

Les éléments Ba, Zn, Cu et Sb sont plus enrichis dans le tunnel. Tandis que les  $FE_{(Rb)}$  de V, Sn, Mn, Ce, (U) et (Cr), sont équivalents à la sortie et dans le tunnel. Les  $FE_{(Rb)}$  de Pb montrent un apport anthropique moyen effectif surtout la nuit à la sortie du tunnel. Les éléments Pb et Cd présentent des valeurs de  $FE_{(Rb)}$  plus importantes à l'extérieur du tunnel.

Les éléments issus du trafic routier qui présentent un enrichissement significativement plus élevé dans le tunnel la journée sont : Cu, Zn, et Sb suivis de Ba et de Mn. A l'inverse, les éléments Cd, U et (Pb) ont des  $FE_{(Rb)}$  plus importants la nuit. Ceci suggère un apport lié soit à la ventilation du tunnel soit au transport routier (PL) la nuit et des automobiles (VL) le jour (figure 1).

### Enrichissement des éléments dans les PM2.5 et les PM10 à la sortie du tunnel:

Les éléments Sb, Cu et Mn, sur une même journée, sont plus enrichis dans les PM10 (tableau 3). La présence du manganèse dans ce groupe semble montrer l'apport des particules du sol. Cd, Zn, U, Cr, Ba et Sn se trouvent enrichis de la même façon dans les PM2.5 et les PM10.

Les facteurs d'enrichissements des échantillons qui intègrent 24 heures de prélèvement montrent que le (lundi) jour 5 est significativement plus enrichie en éléments en Sb, Cu, Sn, Cd, Sb, Zn et Pb (tableau 3). Cette évolution de l'enrichissement est à l'inverse de celles des concentrations (figure 2). Ce résultat montre une

source anthropique qui peut être relié à celle du trafic automobile à Fusileros qui serait plus important le jour 5 (lundi).

D'une façon générale les éléments V, Sn, Cr, U, Pb et Cd présentent des facteurs d'enrichissements qui ne sont pas liés à la fréquentation du tunnel la journée (tableau 3), ces éléments sont donc issus du bruit de fond des particules atmosphériques présentes dans les vallées pyrénéennes.

Le groupe (iii) (chapitre I.2.1) est constitué d'éléments Ce, Cr, U apparemment crustaux et leurs concentrations évoluent indépendamment des autres éléments. Ce, Cr, U sont donc apportés par une source extérieure : le transport à moyenne ou grande distance des particules atmosphériques. Les éléments V, Rb, Cd, Ba, Pb des groupes (ii) et (iv) semblent liés au bruit de fond anthropique des vallées pyrénéennes. Néanmoins, jusqu'à ce jour aucune publication n'a fait état d'émission de Rb par les automobiles, les éléments V, Rb, Pb, Ba faiblement enrichis semblent constituer le bruit de fond local.

### I.2.3. Abondance et enrichissement des ETM dans les PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>2.5-10</sub> : Estimation des sources du trafic routier

Les éléments identifiés comme anthropiques (Zn, Cu, Sb, Sn, (Mn)) du groupe (i) et le baryum dans le groupe (ii) caractérisent les émissions et la remobilisation des particules par le trafic routier (chapitres I.1.2). Néanmoins, ces résultats ne révèlent pas l'origine des particules liées aux émissions du trafic routier : échappements, usure des pneus, systèmes de freinage, mécanique ou encore remise en suspension des poussières de route.

D'après Charron et Harrison, 2005, les PM<sub>2.5</sub> contenues dans les PM<sub>10</sub> sont caractéristiques des émissions des échappements (80-90%) et de l'usure des freins (73.3%). Par ailleurs, les émissions issues de l'usure des pneus et de la remise en suspension sont négligeables dans les PM<sub>2.5</sub> en zone urbaine. Manoli et al., 2002, présentent des résultats différents en zone urbaine. Ils estiment que le trafic routier et les poussières de route contribuent respectivement pour 38% et pour 28% dans les PM<sub>3</sub> ; les poussières de route contribuent à hauteur de 57% dans les PM<sub>10</sub>. La contribution des ETM dans les PM<sub>2.5</sub> montre l'impact des activités anthropiques locales et des émissions du trafic routier en bord de route (Manoli et al., 2002, Almeida et al., 2005, Charron et Harrison, 2005) mais elle indique également la contribution du transport à grande échelle (Almeida et al., 2005).

*L'abondance des éléments dans les PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>2.5-10</sub> à la sortie du tunnel permet donc de définir leur origine :*

Ainsi dans cette étude, tous les éléments sont plus abondants dans les PM<sub>2.5</sub> (62 à 100%). Deux sources sont donc responsables : le transport de fond et les émissions anthropiques locales, principalement le trafic

routier dans le contexte de cette étude. Les éléments non liés au trafic (Cr, U, Ce, V, Sn, Cd) sont majoritaires dans la fraction fine (PM<sub>2.5</sub>) ce qui valide que ces éléments constituent l'apport de fond anthropique (Almeida et al., 2005). Dans la fraction fine, les éléments Mn, Cu, Sb, Ba, Pb, et Zn, liés au trafic routier (chapitre I.1.2), seraient donc issus majoritairement de la combustion des essences et de l'usure des freins (Charron et Harrison, 2005).

Dans la fraction PM<sub>2.5-10</sub>, Mn, Cu, Sb et Pb sont majoritaires (28 à 38%), suivis de Ba, Cd, Zn et Sn (12-16%) et de V, Cr, U, Ce, et Rb (<9%). L'abondance de ces éléments dans la fraction grossière des particules déterminerait une origine liée aux poussières de route (Manoli et al., 2002) et à l'usure des pneus (Charron et Harrison, 2005).

*L'enrichissement des éléments dans les PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>2.5-10</sub> à la sortie du tunnel permet donc de définir leur origine liée au trafic routier :*

Les  $FE_{(Rb)}$  de Zn, de Pb, et de Ba sont similaires dans les deux fractions, ce qui implique des apports anthropiques dans les deux modes.

Au contraire, les éléments Cu, (Mn), et Sb ont des  $FE_{(Rb)}$  supérieurs dans les grosses particules.

Le cas du plomb est différent. Pb, à l'extérieur du tunnel est plus concentré et plus enrichi ( $FE_{(Rb)}$ ) dans les PM<sub>10</sub> et lorsque le trafic diminue. Dans le tunnel, son abondance semble liée à l'émission des automobiles (figure 2). Bien que sa contribution dans la fraction fine soit issue des émissions des pots d'échappements (Harrison et al., 2003, Lin et al., 2005), il est tout de même évident que sa source majoritaire n'est pas liée au trafic routier. L'étude de l'origine du plomb sera discutée avec l'utilisation des rapports isotopiques dans le chapitre I.3.

*Emissions directes du trafic routier :*

La contribution des éléments V, Cr, U, Ce, et Rb dans les PM<sub>2.5</sub> (91 à 100%) montre donc l'importance prépondérante du bruit de fond local et/ou du transport à grande échelle dans les particules fines. Les concentrations des éléments (PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>2.5-10</sub>) normalisées avec les éléments U et Rb considérés comme non anthropiques (chapitre I.2.2) déterminent donc les apports des éléments liés aux émissions directes du trafic routier dans les particules. Ainsi, la contribution des émissions directes du trafic routier des éléments contenues dans les PM<sub>2.5</sub> restent majoritaires (62 à 82%) par rapport à la fraction PM<sub>2.5-10</sub>. De la même façon, on détermine que les éléments Mn, Cu, Sb et Pb restent prépondérants dans les PM<sub>2.5-10</sub> (22 à 33%) tandis que Ba et Zn ne représentent plus que 7- 8%. Les éléments Sn et Cd contribuent alors à hauteur de 4 et 7% dans les PM<sub>2.5-10</sub>. Leur origine semble liée aux poussières de routes enrichies.

Selon Monaci et al., 2000, Weckwerth, 2001, Sternberck et al., 2002, Lin et al., 2005, l'usure des freins (mécanique et lubrifiant) est responsable majoritairement des émissions des éléments Mn, Cu, Sb, Pb, Zn et

Ba, mais suivant ces auteurs l'émission de ces éléments est mesurée dans la fraction fine ou grossière des particules (chapitre A). Dans notre étude, Ba, Pb, Zn, Sb, Cu et (Mn) dans les PM<sub>2.5</sub> semblent liés en partie aux fumées d'échappements. Et plus particulièrement, dans le tunnel pour les éléments Ba, Pb, Zn et Sb qui sont plus abondants et plus enrichis dans les PM<sub>5</sub> qu'à sa sortie. Ces éléments (Ba, Pb, Zn et Sb) seraient émis majoritairement par les véhicules diesel tandis que Cu et Mn seraient émis dans une même proportion par les véhicules essences et diesel (Lin et al., 2005).

La présence de Mn, Cu et Sb dans les particules de diamètre supérieur à 1.5 µm serait donc liée aux systèmes de freinages (Monaci et al., 2000, Weckwerth, 2001, Birmili et al., 2006, Walhin et al., 2006) et aux poussières de route (Manoli et al., 2002).

Mn, Cu, Sb (et Pb) présentent l'abondance et les  $FE_{(Rb)}$  les plus importants dans les PM<sub>2.5-10</sub>, ce qui induit un impact de l'usure des freins prépondérant sur la combustion des essences.

Le baryum est significativement corrélé avec le zinc ( $R=0.94$  et  $p<6.10^{-6}$ ), et leur abondance similaire dans les fines et les grosses particules suggère des sources d'émissions similaires : l'usure des pneus (Monaci et al., 2000), des freins (mécanique et lubrifiant, Sternberck et al., 2002) et des fumées d'échappements (Harrison et al., 2003). L'abondance relative de Zn et de Ba dans les PM<sub>10</sub> explique un apport principal de la remise en suspension des particules du revêtement de la route (Walhin et al., 2006) avec une contribution de l'usure des pneus de 8% (concentrations de Zn et de Ba dans les PM<sub>2.5-10</sub> normalisées au rubidium et à l'uranium dans les PM<sub>2.5-10</sub>). Leur apport prépondérant dans les particules fines suggère l'impact des émissions des pots d'échappements et des freins sur les apports de la pollution de fond.

#### I.2.4. Estimation de la contribution des processus d'émissions des ETM

Sur la série d'échantillons, les éléments non enrichis par rapport à la croûte continentale (chapitre I.2.2) Ce, (V), U et Rb, et les éléments enrichis Sn, Cd et (Pb) présentent des écarts à la moyenne de concentrations (%) (RSD) les plus faibles (<50%). Les abondances de ces éléments ne sont donc pas liées aux émissions du trafic routier dans les vallées (chapitre I.2.2). Ils constituent la référence minérale (Ce, U, (V) et Rb) et le bruit de fond anthropique (Sn, Pb, (V) et Cd).

La variabilité des concentrations des éléments Ce, V, U et Rb dans le tunnel, entre la journée et la nuit, exprime donc la part de la remobilisation des particules par les turbulences du trafic routier (et par la ventilation du tunnel), elle est estimée à 19%.

De la même manière, la variabilité des concentrations de Ce, V, U et Rb, dans les PM<sub>2.5</sub>, la journée entre le tunnel et l'extérieur, montre que le transport de fond et la remise en suspension par les automobiles et le vent est évaluée à 36%. Toutefois, en prenant en compte la part des particules atmosphériques du bruit de fond local enrichi (Sn, Pb et Cd) on peut estimer la contribution des poussières du sol enrichies qui ne sont souvent

pas prises en compte (Harrison et al., 2003). Ainsi, la variabilité des concentrations dans les PM2.5, la journée entre le tunnel et l'extérieur, de Sn, Pb et Cd est de 54%. La contribution de ces éléments montrent que la remobilisation des particules locales enrichies et plus significatives que l'apport du transport de fond et l'érosion éolienne (Ce, U, V et Rb). Ainsi, en supposant que l'impact du trafic est identique à l'extérieur et dans le tunnel, le transport et l'érosion éoliens seraient responsables de 17% des particules atmosphériques dans les PM2.5 et le bruit de fond anthropique de la vallée contribuerait pour 18% dans les PM2.5. La remise en suspension totale des particules anthropiques et naturelles serait de 37%.

Ce résultat montre que la remise en suspension des particules n'est pas négligeable dans les particules fines et il est en accord avec l'étude de Manoli et al., 2002. Mais il est différent de l'étude de Charron et Harrison, 2005, en milieu urbain, qui estiment que la part de la remise en suspension est négligeable dans les PM2.5. Néanmoins, le transport à grande échelle des PM2.5 et l'altération de roches locales fines (schiste, Lasheras, 2006) en milieu montagnard avec des vents mesurés de 0.3 à 1.1m/s et les précipitations favorisent leur dépôt et leur concentration dans l'air.

Manoli, et al., 2002, estiment donc que la remise en suspension des poussières de route contribue pour 28% à l'enrichissement des particules fines. Ce résultat correspond au 37% de la remise en suspension des particules qui a été estimé dans cette étude. Manoli et al., 2002, estiment la contribution des émissions du trafic routier de 38% dans les particules fines, et, 44% est attribué autres émissions anthropiques globales. Dans le tunnel du Somport le trafic routier a été estimé responsable de 81% et à l'extérieur du tunnel à 46% des émissions dans les particules fines. Dans une vallée de montagne proche de la source d'émission les éléments associés montrent un impact significatif sur les concentrations des particules pour l'essentiel représentatives du bruit de fond local et du transport éolien.

En conclusion, les ETM caractéristiques du trafic routier ont été identifiés. La contribution de la remise en suspension naturelle (17%) et des turbulences du trafic routier (19%) a été évaluée (figure 4). La distribution des ETM dans les particules PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>10</sub>, a permis de caractériser les sources et les processus d'émission du trafic routier dans l'atmosphère de la vallée et dans le tunnel du Somport.

Les éléments potentiellement associés aux émissions du trafic routier figure 4 :

Émissions prépondérantes	Autres émissions
Pb → combustion diesel	Zn, Sb et Ba → combustion diesel
Zn et Ba → usure des pneus	Cu et Mn → combustion essence
Mn, Cu et Sb → usure des freins	Zn, Ba et Pb → usure des freins

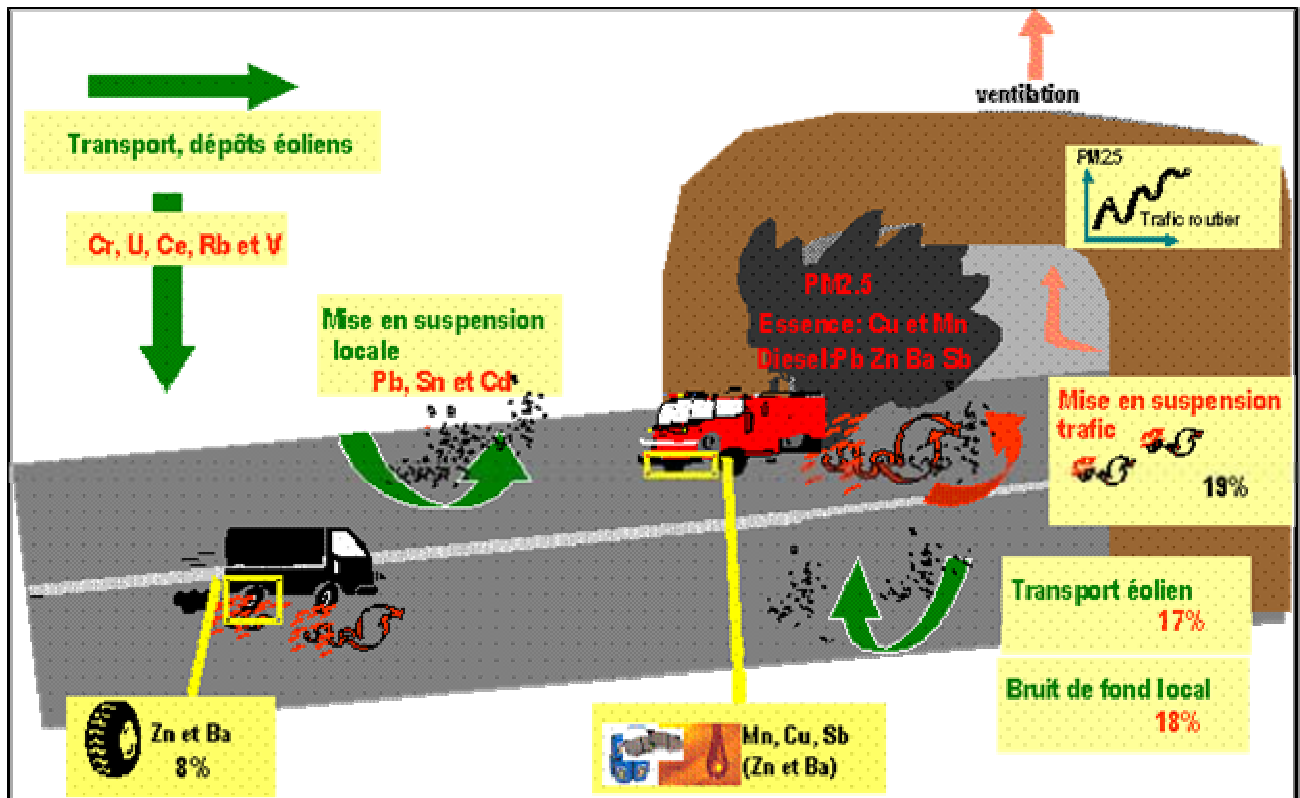


Figure 4 : Contribution (%) et caractérisation des ETM émis dans l'atmosphère par le trafic routier et par le transport éolien.

### I.3. Signatures élémentaires et isotopiques du plomb associées au trafic routier

Les rapports isotopiques du plomb ont été déterminés dans dix échantillons à l'entrée du tunnel du Somport, dans dix échantillons l'extérieur et dans deux échantillons de poussières de route du tunnel. Les rapports élémentaires des ETM ont été déterminés dans quatre échantillons à l'entrée du tunnel du Somport, dans quatre échantillons l'extérieur et dans deux échantillons de poussières de route du tunnel (chapitre B, annexe 3). Sur ces échantillons seules les concentrations et les rapports isotopiques du plomb ont été mesurées.

#### I.3.1. Les rapports isotopiques du plomb

Les signatures du plomb 208/206 en fonction du 206/207 pour chaque type de prélèvement sont représentées dans la figure 5.

La composition isotopique du plomb mesurée la nuit dans le tunnel est très radiogénique avec des rapports 206/207 et 208/206 respectivement de  $1.191 \pm 0.016$  et  $2.055 \pm 0.027$ . Ces valeurs correspondent au plomb naturel (chapitre A, figure 4B) et semblent issues de l'érosion du matériel crustal en haute vallée ou du matériel crustal libéré lors de la construction du tunnel du Somport. Les facteurs d'enrichissements de deux échantillons prélevés la nuit dans le tunnel montrent un niveau d'enrichissement anthropique moyen de 10 (tableau 3), ce qui correspondrait à un faible apport anthropique mais également à la variation de la composition de la croûte continentale de surface qui n'est pas exactement représentative du bruit de fond géologique de la vallée d'Aspe.

Les valeurs du plomb 206/207 (208/206) les moins radiogéniques sont mesurées dans le tunnel les jours 1, 3 et 6 avec 1.124-1.129 (2.136-2.147) et le jour 5 (lundi) à la sortie du tunnel avec 1.106 (2.171) (figure 5A).

Le lundi (j5) le site Fusileros serait témoin d'un important trafic routier qui semble correspondre à une reprise du trafic par les poids lourds (figure 1). Les valeurs moins radiogéniques du plomb à l'extérieur du tunnel s'expliqueraient par le retour des vacances en Espagne et des automobilistes qui n'utilisent pas le tunnel. Toutefois, on ne dispose pas de données trafic routier pour l'Espagne.

Composition non radiogénique du plomb dans le tunnel : La journée les compositions isotopiques du plomb présentent des rangs de valeurs en 206/207 (208/206) de 1.124-1.163 (2.093-2.147) plus radiogéniques que celles mesurées par Hansmann et Köppel, 2000, dans un tunnel en 1993 de 1.109-1.118 (2.139-2.147). Ces résultats correspondent aux mesures réalisées en bordure de route (Italie) et d'autoroute (Nord de la France), respectivement par Varicca et al., 2003, et Franssens et al., 2004. Ce plomb est issu du mélange des sources naturelles et émissions des automobiles. Toutefois, les données de la littérature correspondent à des mesures réalisées en 2000 et 2002. Elles sont moins radiogéniques que la plupart des échantillons prélevés à Fusileros et dans les poussières du tunnel de  $1.164 \pm 0.009$  ( $2.109 \pm 0.007$ ). Ceci met en évidence la diminution des

émissions du plomb dans les essences depuis 1993 en Europe mais qui reste toujours présent à hauteur de 5 mg/L depuis, contre 33mg/L dans les essences en 1994 (Roy, 1996) contre 130 mg/L avant 2000 (Roy, 1996, Bolhofer et Rosman, 2001).

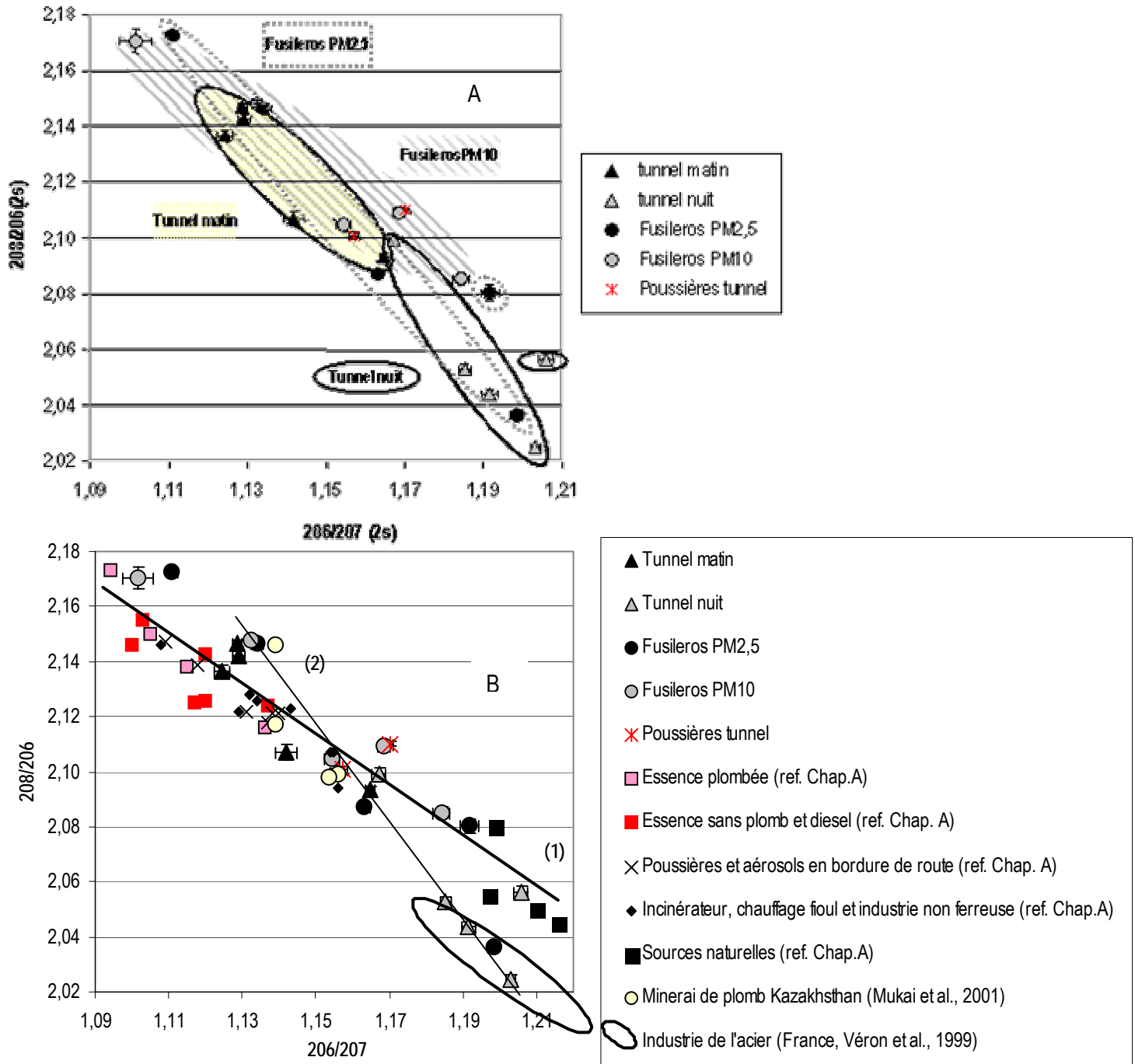


Figure 5 : Compositions isotopiques du plomb 208/206 (2s) en fonction du 206/207 (2s) dans le tunnel du Somport, les poussières du tunnel du Somport et à l'extérieur (Fusileros) (A) et comparaison avec les signatures des émissions anthropiques du plomb (B).

Les signatures du plomb dans les PM2.5 présentent une composition isotopique moins riche en plomb 206 que dans les PM10 (figure 5B) : Deux sources du plomb se distinguent. La vallée d'Aspe est soumise à du



plomb isotopiquement moins riche en 206 (courbe (2), figure 5B)). Ce plomb se situe sur une droite de mélange entre l'exploitation de minerai des industries de l'acier dans le nord de la France (Véron et al., 1999) et des exploitations du minerai de plomb au Kazakhstan (Mukai et al., 2001). Le plomb isotopiquement différent dans la vallée d'Aspe ne peut être issu que de la construction du tunnel (perforage de la roche) qui définirait une source géologique particulière caractéristique d'un minerai relativement plus ancien que celui mesuré dans les Loes de Tunisie (Grousset et al., 1994) et dans les sédiments pré-industriels des fleuves français (Elbaz-Poulichet et al., 1984). Ce diffère de la droite de dilution industrie-essence-naturelle (courbe (1)) qui contribue majoritairement au plomb dans l'atmosphère (figure 5B). Cette déviation a également été observée en zone urbaine dans la ville de Metz (Cloquet et al., 2006). Dans cette étude, les auteurs montrent l'influence d'une troisième source du plomb anthropique (ajoutée aux émissions des essences, urbaines et industrielles du traitement des déchets) qui n'a pas été identifiée.

### I.3.2. Les sources du plomb

Les compositions isotopiques et les concentrations du plomb sont étudiées dans les PM10 et PM2.5 afin de déterminer la source du plomb émise par le trafic routier (figures 6 et 7).

#### *Distribution de la composition isotopique du plomb dans les PM2.5 du le tunnel du Somport :*

Les compositions isotopiques du plomb 206/207 ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) sont significativement moins radiogéniques dans les échantillons de la journée  $1.138 \pm 0.017$  ( $2.125 \pm 0.024$ ) que la nuit  $1.191 \pm 0.016$  ( $2.055 \pm 0.025$ ) (figure 6). Les échantillons de la journée présentent des concentrations supérieures ( $5.2\text{-}10.5 \text{ ng/m}^3$ ) à la nuit ( $3.0\text{-}6.6 \text{ ng/m}^3$ ) (figure 6). La concentration du plomb diminue à mesure que le rapport du plomb 206/207 augmente (figure 6). Le plomb mesuré dans le tunnel du Somport est donc caractéristique du mélange des émissions du trafic routier (des fumées d'échappement, Lin et al., 2005) et de la remise en suspension de particules crustales locales.

*Dans le tunnel : Les poussières de route* présentent un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) de  $1.164 \pm 0.009$  ( $2.105 \pm 0.007$ ) intermédiaire aux émissions du trafic routier mesurées dans le tunnel et de la source minérale mesurée dans le tunnel (figure 4). Des valeurs similaires ont également été mesurées dans les échantillons de neige en bord de route ( $1.168 \pm 0.008$  ( $2.088 \pm 0.009$ ), chapitre D). Les particules du bruit de fond crustal du tunnel du Somport et remises en suspension dans la vallée (chapitres D et E) sont donc issues du bruit de fond crustal des Pyrénées. Les valeurs du plomb radiogéniques de  $1.191 \pm 0.016$  ( $2.055 \pm 0.025$ ) pourraient correspondre à la contribution des sédiments pré-industriels mesurés dans des lacs pyrénéens de  $1.216 \pm 0.005$  ( $2.045 \pm 0.004$ ) (Ariés, 2001). Elles pourraient également correspondre à des roches carbonatées très radiogéniques de  $1.200\text{-}1.876$  mesurées par Roy et al., 1996, dans les sédiments de berges de la Seine. Ces roches carbonatées sont les faibles concentrations du rubidium dans ce type de roche carbonatées pourraient expliquer les valeurs des FE calculés (tableau 3).

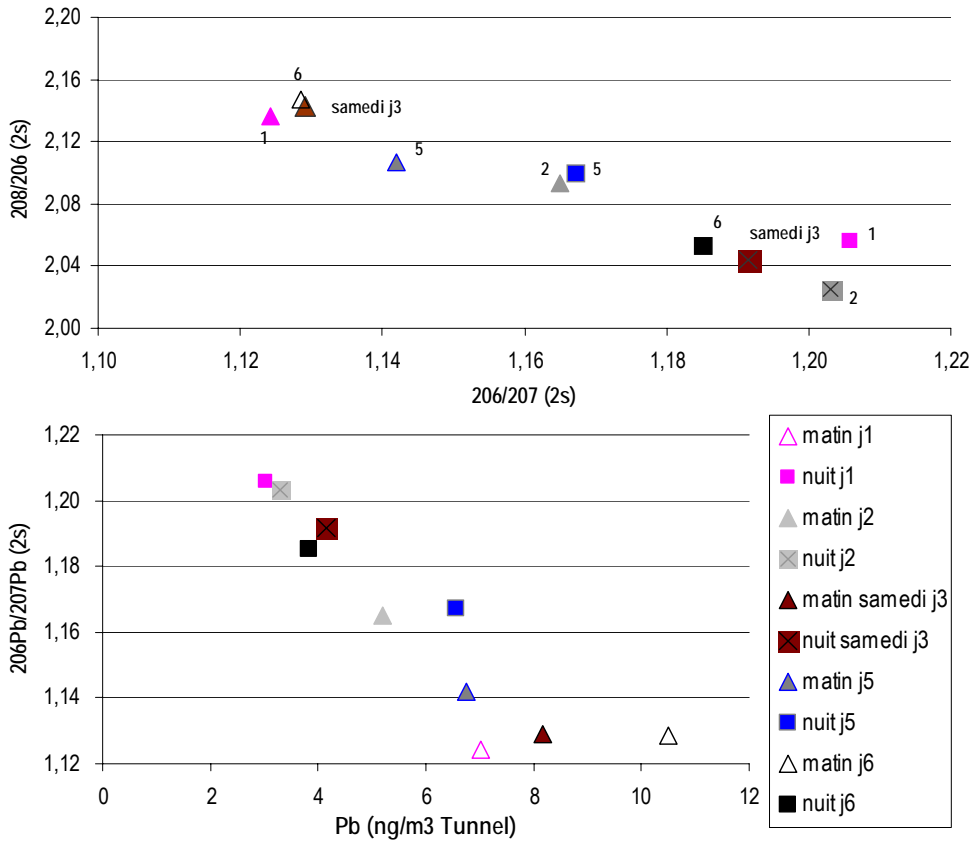


Figure 6 : Compositions isotopiques ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en fonction  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en fonction des concentrations du plomb dans les  $\text{PM}_{2.5}$  prélevées dans le tunnel du Somport la nuit (carré) et le matin (losange).

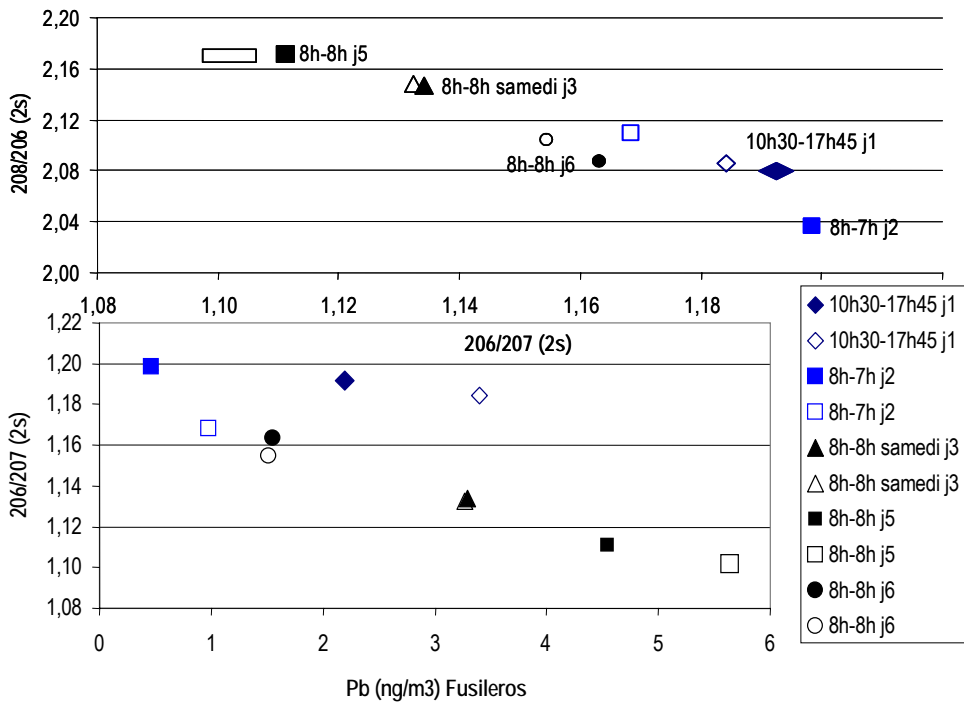


Figure 7 : Compositions isotopiques du plomb ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en fonction  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) et du  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en fonction des concentrations du plomb dans les  $\text{PM}_{2.5}$  (caractères remplis) et  $\text{PM}_{10}$  (caractères vides) à (Fusileros).

*Distribution de la composition isotopique du plomb dans les PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>10</sub> à l'extérieur du tunnel :*

Le plomb dans la fraction grossière des particules (PM<sub>10</sub>) est toujours moins radiogénique que dans les particules fines (PM<sub>2.5</sub>) (figure 7).

Les rapports isotopiques du plomb dans les PM<sub>10</sub> de  $1.148 \pm 0.032$  ( $2.123 \pm 0.035$ ) se distinguent par des valeurs plus radiogéniques que les émissions du trafic routier dans le tunnel ( $1.138 \pm 0.017$ ) et par des valeurs moins radiogéniques que dans les PM<sub>2.5</sub> ( $1.160 \pm 0.037$  ( $2.108 \pm 0.055$ )) à l'extérieur du tunnel.

Le lundi (j5) et le samedi (j3) les concentrations du plomb sont plus importantes ( $3.3\text{-}5.6 \text{ ng/m}^3$ ) que dans les autres échantillons (figure 7). La composition isotopique du plomb est faiblement radiogénique avec des signatures peu différentes dans les PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>10</sub>.

Les autres jours, le plomb dans les PM<sub>10</sub> est isotopiquement moins radiogénique avec des concentrations moyennes supérieures que dans les PM<sub>2.5</sub>. Ceci montre que le plomb issu du bruit de fond anthropique de la vallée est plus important dans les grosses particules. Ce plomb correspondrait au mélange des émissions antérieures des essences et au bruit de fond lithologique. Ce plomb est donc remobilisé par les turbulences du trafic et du vent. Les particules fines avec un plomb similaire au bruit de fond du tunnel confirment l'influence d'une autre source que le trafic routier (figures 5 et 7).

Ainsi, l'arrêt de l'utilisation des essences sans plomb ne permet plus de suivre le signal du trafic routier dans un milieu ouvert et peu soumis au trafic routier. Le signal non radiogénique dans l'environnement est certainement issu du plomb antérieur. Le plomb mesuré dans les particules fines de composition  $1.160 \pm 0.037$  ( $2.108 \pm 0.055$ ) est constitué (i) du plomb radiogénique crustale similaire au plomb mesuré la nuit dans le tunnel de  $1.191 \pm 0.016$  ( $2.055 \pm 0.025$ ), (ii) des émissions actuelles des essences de  $1.138 \pm 0.017$  ( $2.129 \pm 0.024$ ) et (iii) de la pollution de fond locale et du transport à grande échelle.

Proche des axes routiers, le trafic est responsable de l'augmentation des concentrations du plomb dans l'atmosphère par remise en suspension des particules issues du matériel lithologiques et du plomb antérieur émis par les essences. Ainsi, lorsque le trafic est important et les conditions météorologiques sont perturbées (vent fort), la contribution des particules (PM<sub>10</sub>) s'équilibre avec les émissions des échappements (PM<sub>2.5</sub>), ce qui a pour effet d'homogénéiser la composition isotopique dans les PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>10</sub> (j3 et j5). Tandis que durant les jours 1, 2 et 6, les turbulences éoliennes et/ou du trafic routier sont moindres et les compositions isotopiques des grosses particules se différencient des particules fines (figure 7).

En conclusion, le plomb mesuré dans le tunnel du Somport a permis d'identifier (i) les émissions actuelles des échappements des automobiles et (ii) le plomb issu du bruit de fond géologique local. Le plomb mesuré correspond donc à une courbe de mélange du plomb local crustal et des émissions des automobiles (courbe 2, figure 5). Ce plomb local crustal se différencie par l'isotope 206 moins abondant que le plomb du bruit de fond atmosphérique. Le plomb mesuré dans les PM10, à l'extérieur du tunnel, correspond au mélange de la pollution atmosphérique et aux particules du sol enrichies en plomb par les émissions antérieures des essences (courbe 1, figure 5).

### I.3.3. Rapports élémentaires des ETM et compositions isotopiques du plomb

Les rapports élémentaires des éléments Sb, Cd, Cu, Pb, Zn, Ba et Mn et les rapports isotopiques du plomb mesurés dans les particules atmosphériques sont étudiés pour les échantillons prélevés à l'intérieur et à l'extérieur du tunnel du Somport. Les caractéristiques des sources sont comparées avec les données de la littérature (tableau 4). Les données de Azimi, 2004 et de Varrica et al., 2003, ont été calculées à partir des résultats de 17 et 5 échantillons respectivement. Les rapports élémentaires du trafic sont significativement différents des émissions industrielles et de la source lithologique (chapitre A).

Les échantillons du tunnel le jour, des poussières et de la nuit présentent des rapports isotopiques respectivement de plus en plus radiogéniques. Les rapports élémentaires des ETM associés aux rapports isotopiques du plomb définiraient alors les sources du trafic routier la journée et les sources de la remobilisation des particules du tunnel la nuit (chapitre I.2.3).

#### *Comparaison des rapports élémentaires dans le tunnel du Somport avec la bibliographie (tableau 4) :*

Les rapports élémentaires de Pb/Mn et de Pb/Cd dans les particules fines du tunnel du Somport correspondent à la gamme de valeur des émissions des véhicules diesels (tableau 4, Samara et al., 2005). Pb/Cd mesuré dans des tunnels, en bord de route ou sur un site urbain (Azimi, 2004, Varrica et al., 1999, Samara et al., 2005) présentent des valeurs supérieures à cette étude. Le rapport Zn/Pb plus élevé dans le tunnel du Somport que dans les tunnels de la région parisienne (Azimi, 2004) confirme la diminution des émissions du plomb.

Les rapports élémentaires des sources du trafic routier dans les PM<sub>2.5</sub> du tunnel correspondent aux valeurs de Varrica et al., 1999, Weckwerth, 2001, Sternberck et al., 2002 et Azimi, 2004, pour Cu/Sb, Ba/Sb, Sb/Cd et Zn/Sb. Dans le tunnel du Somport, les rapports mesurés la journée (PM<sub>2.5</sub>) se différencient de ceux prélevés la nuit (PM<sub>2.5</sub>) et des poussières (Sb/Cd, Cu/Sb, Ba/Sb, Pb/Sb, Pb/Mn, Zn/Sb, tableau 4).

Le rapport Cu/Sb est le traceur de l'abrasion des freins le plus utilisé dans la littérature (chapitre A). Ce rapport se différencie de la composition de la croûte continentale de surface (Taylor et Mc Lennan, 1985, Wedepohl, 1995) des industries manufacturières (Pacyna et Pacyna, 2001) et du traitement des déchets (Pacyna et Pacyna, 2001, Sternberck et al., 2002 et Azimi, 2004). Dans le tunnel, le rapport Cu/Sb mesuré la journée et dans les poussières se rapproche plus significativement des valeurs de la bibliographie (Weckwerth, 2001, Sternberck et al., 2002 et Azimi, 2004, Lin et al., 2005, Birmili et al., 2006, tableau 4). D'après Lin et al., 2005, à Taiwan, les émissions de Cu et de Sb sont prépondérantes dans la fraction fine alors que pour, à Cologne, ces éléments sont émis préférentiellement dans la fraction grossière. Toutefois, Birmili et al., 2006, souligne des différences géographiques des constituants des freins (mécanique et lubrifiants). Dans le tunnel du Somport, l'augmentation des concentrations, des facteurs d'enrichissements du cuivre et de

l'antimoine, ainsi que le rapport Cu/Sb de 8.4, dans les échantillons des PM2.5 prélevés lorsque le trafic augmente, montre une relation évidente avec l'usure des freins (chapitre I.2).

*Evolution des rapports élémentaires des échantillons du tunnel vers l'extérieur :*

Les éléments Cu, Zn, Cd, Ba et Sb contenus dans les PM2.5 sont caractéristiques des échappements et de l'usure des freins (excepté Cd dans cette étude, chapitre I.2). Les éléments Cu, Zn, Cd, Ba, sont normalisés avec Sb (figure 8), pour déterminer les sources des éléments dans les échantillons dans le tunnel du Somport et à l'extérieur.

Le rapport Cu/Sb évolue dans le tunnel de 8.4 à 10.1 dans les poussières de route vers 30 la nuit dans le tunnel et à l'extérieur. Les poussières du tunnel sont donc marquées par les émissions des ETM contenus dans les systèmes de freinage. Et, Cu et Sb gardent leur abondance originelle des sols de la vallée la nuit dans le tunnel (tableau 4). Les rapports élémentaires des émissions dans les PM2.5 (la journée) de Cd/Sb (0.02), Ba/Sb (6) et Zn/Sb (11) se différencient des poussières avec des rapports respectivement de 35, 0.11 et 59 (tableau 4). Par défaut, les éléments Cd, Ba et Zn dans le tunnel (PM2.5) sont caractéristiques des échappements et/ou de la remobilisation des particules.

Les éléments Zn et Ba sont plus enrichis dans les poussières que dans les PM2.5 du tunnel (tableau 4). Zn et Ba sont donc issus de la fraction grossière des particules liées à l'usure des pneus (chapitre I.3). Cd/Sb montre que Cd n'est pas émis par le trafic routier mais par la mise en suspension des particules.

Les rapports élémentaires des éléments mesurés dans les particules atmosphériques dans l'air ambiant ne gardent pas leur abondance liée à la source, toutefois les poussières de route enregistrent les émissions du trafic routier (tableau 4, Harisson et al., 2003).

Tableau 4 : Rapports élémentaires des ETM et compositions isotopiques du plomb.

	Sb/Cd	Cu/Sb	Zn/Cu	Zn/Pb	Cu/Mn	Zn/Ba	Ba/Sb	Zn/Sb	Pb/Cd	Pb/Mn	206/207	s	208/206	s	208/207	s
Tunnel du Somport																
Journée PM2.5	40.4	8.4	1.3	17.3	3.7	2.0	6	11	26	0.28	1.138	0.017	2.125	0.024	2.420	0.010
poussière tunnel	8.8	10.1	5.8	9.1	0.4	1.7	35	59	77	0.33	1.164	0.009	2.105	0.007	2.445	0.027
Nuit PM2.5	6.7	30.5	1.5	16.0	4.7	1.4	29	42	16	0.45	1.191	0.016	2.055	0.027	2.431	0.010
Azimi, 2004 (TSP)																
tunnel A86 + périphérique	191 ± 99	4.6 ± 2.3	1.3 ± 0.5	5.3 ± 1.2						278 ± 144			1.7 ± 0.5			
Tunnel autoroute A86					5.2 ± 1.8	2.9 ± 1.8	5.8 ± 6.4	7.4 ± 1.5								
Tunnel périphérique					10.4 ± 1.0	12 ± 1	0.3 ± 0.7	4.1 ± 1.3								
Samara et al., 2005																
PM1.3-2.7										154 ± 84			0.26 ± 0.24			
Voiture dotée de pot catalytique																
										91			11			
Voiture sans pot catalytique																
										30100			1256			
										7.5-58			0.25-1.80			
										358-800			2.28-2.95			
Wecwerth, 2001																
Aérosols urbains (PM2.5-10)		4.9 ± 1.7														
Sternberck et al., 2002																
Aérosols tunnel (PM10)		3.6 ± 1.2														
Lin et al., 2005																
Aérosols urbains		2.2 ± 0.8														
PM2.5		9.1 ± 1.8														
PM2.5-10																
Varrica et al., 2003																
poussières de route site urbain	27 ± 9	20 ± 13	1.0 ± 0.7	0.6 ± 0.1	2.1 ± 1.1	1.5 ± 0.7	12 ± 8	2.7 ± 0.4	630 ± 230	2.7 ± 0.4	1.137-1.161		2.103-2.114			

## Conclusion

Le prélèvement de particule atmosphérique (PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>10</sub>) dans le tunnel du Somport et à l'extérieur montre que le trafic routier entraîne l'émission (i) des particules fines (PM<sub>2.5</sub>) liées aux échappements et à l'usure des systèmes de freinage (ii) des particules grossières (PM<sub>2.5-10</sub>) liées à l'usure des pneus et au système de freinage (iii) ainsi que des poussières du sol enrichies en éléments mobilisées par la turbulence du trafic et le vent.

Les PM<sub>2.5</sub> sont caractéristiques d'une part des émissions des ETM du trafic dans le tunnel et à l'extérieur, et d'autre part du transport des masses d'air sur des grandes distances. Les métaux émis par les véhicules sont Zn, Ba, (Mn), Cu, Pb et Sb. Les PM<sub>2.5</sub> et les poussières de route présentent des rapports élémentaires Zn/Sb, Ba/Sb et Cu/Sb caractéristiques des émissions du trafic. Toutefois, bien que les émissions du trafic routier aient été identifiées à l'extérieur du tunnel, ces rapports élémentaires ne conservent leur abondance dans le milieu ambiant. Les PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>10</sub> prélevées dans l'air ambiant présentent des caractéristiques de concentrations et de rapports isotopiques du plomb liées au mélange des émissions du trafic routier et du bruit de fond anthropique et naturel. Toutefois, les rapports élémentaires des éléments et isotopiques du plomb ne gardent pas leur abondance liée à la source d'émission. Les concentrations des ETM ne sont pas prépondérantes sur la remise en suspension des particules et le transport éolien.

Bien que le plomb actuel issu de la combustion des essences soit masqué par le plomb « ancien » des essences plombées, la composition isotopique des émissions du trafic routier reste non radiogénique et est toujours quantifiable dans des environnements confinés comme les tunnels routiers. Le plomb issu de la matière crustale locale est composé d'un plomb caractéristique de minerais relativement plus ancien que les sédiments pré-industriels prélevés dans les fleuves français (Elbaz-Poulichet et al., 1984) ou de roche carbonatées (Roy, 1996).



## **Partie II : Concentrations et compositions des particules atmosphériques dans la vallée d'Aspe**

L'étude des concentrations de particules atmosphériques (TSP), des éléments inorganiques traces (ETM) et majeurs dans les particules atmosphériques permet de définir les niveaux de concentration et la composition des aérosols de la vallée d'Aspe en comparaison avec les données bibliographiques. La variabilité des concentrations des TSP est exprimée en fonction des conditions synoptiques, en terme saisonnier, et en fonction du trafic routier dans la vallée d'Aspe. La composition minérale et la caractérisation qualitative chimique et granulométrique des particules permettent une analyse complémentaire.

### **II.1. Niveaux et évaluation des concentrations de particules**

#### **II.1.1. Comparaison des concentrations avec les données de la bibliographie**

Les concentrations en particules atmosphériques dans la vallée d'Aspe sont comparées avec les résultats des études menées essentiellement en Europe et autour des pays du bassin méditerranéen (tableau 6, p283).

La vallée d'Aspe et le site rural suisse (Hueglin et al., 2005) enregistrent les concentrations les plus basses respectivement en TSP ( $13.7 \pm 5.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et en PM<sub>10</sub> ( $10.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Ces concentrations sont très faibles en comparaison avec les valeurs de PM<sub>10</sub> mesurées sur le site très urbanisé et industrialisé du sud de l'Espagne ( $221 \pm 83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Des concentrations plus modérées sont observées dans la banlieue de Lisbonne (sous influence maritime) et à Saragosse avec 40 et 43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivement (tableau 6). Saragosse se situe au nord de l'Espagne et à environ 170 Km de la Vallée d'Aspe de l'autre côté des Pyrénées. Les concentrations des particules dans la vallée d'Aspe sont sensiblement inférieures à la sortie du tunnel du Somport (Fusileros) et strictement inférieures aux concentrations mesurées dans le tunnel (tableau 1).

Dans le tableau 5, les concentrations de la Vallée d'Aspe en 2003/2004 sont comparées aux concentrations mesurées par AIRAQ (Air aquitaine, réseau Atmo) en 2004 sur différents sites de l'agglomération paloise. Dans la ville de Pau, les moyennes sont comparables au site de Fusileros pour les PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>10</sub>. Des concentrations plus élevées dans la ville de Pau montrent un éloignement de la vallée d'Aspe par rapport aux sources d'émissions anthropiques.

Tableau 5: Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) minimales, maximales moyennes des particules atmosphériques sur les sites urbains de Pau en 2004 et dans la vallée d'Aspe 2003-2004.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Pau 2004		Vallée Aspe 2003-2004 (TSP)				
	moyenne (PM10)	moyenne (PM2.5)	moyenne (TSP)	printemps	été	automne	hiver
Billère (site urbain de fond)	23 (18-27)	16 (10-24)	Sarrance 14.3 $\pm$ 6.2	15.2 $\pm$ 6.6	18.6 $\pm$ 4.6	10.0 $\pm$ 4.3	8.4 $\pm$ 2.7
Le Hameau (site urbain de fond)	24 (17-30)		Peilhou 13.4 $\pm$ 5.6	13.6 $\pm$ 5.8	15.0 $\pm$ 5.3	11.6 $\pm$ 3.9	10.9 $\pm$ 7.6
Samonzet (site trafic automobile)	25 (19-32)						

Enfin, il semble que les particules suivent un gradient latitudinal du sud vers le nord (du sud de l'Espagne au piémont des Pyrénées). Les Pyrénées créent une barrière physique supplémentaire à la dispersion et au mélange vertical des particules atmosphériques.

Les concentrations mesurées dans la vallée d'Aspe en moyenne et sur toutes les périodes de prélèvements sont en deçà des objectifs fixés pour 2010 par l'Union Européenne avec une moyenne annuelle seuil de 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM10.

## II.1.2. Evolution des concentrations de particules (TSP)

### II.1.2.1. Variabilité temporelle et spatiale des TSP

Les concentrations des particules atmosphériques dans la basse (Sarrance) et la haute (Peilhou) vallée d'Aspe sur la période d'étude sont représentées sur la figure 8 où elles sont comparées aux sources des masses d'air.

Les particules dans l'atmosphère diminuent de novembre à mai avec une moyenne de 11  $\pm$  5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  qui correspond à la saison la plus humide. La saison estivale, de juin à octobre, enregistre une moyenne plus élevée de 17  $\pm$  5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  avec des maxima observés en août 2003, juin et juillet 2004 compris entre 22 et 28  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ces résultats sont accord avec les résultats de l'étude de Querol et al., 2005, qui ont réalisé des mesures mensuelles de PM10 de 1996 à 2000 sur 5 sites ruraux au Pays Basque espagnol.

Selon plusieurs auteurs, en Europe, la saison chaude et sèche est propice au transport éolien des particules du sol (Marcazzan et al., 2001, Almeida et al., 2005). Cette période est majoritairement soumise à des vents d'ouest avec une prédominance des vents de sud/ouest (Espagne/Afrique) (figure 8). Durant la saison froide la situation est moins homogène : les masses d'air sont globalement de secteur ouest mais avec une composante est qui augmente jusqu'au début de l'hiver et favorise les flux de sud. Ensuite à la fin de l'hiver le flux saisonnier est issu du nord avec une prédominance de l'ouest (figure 8).

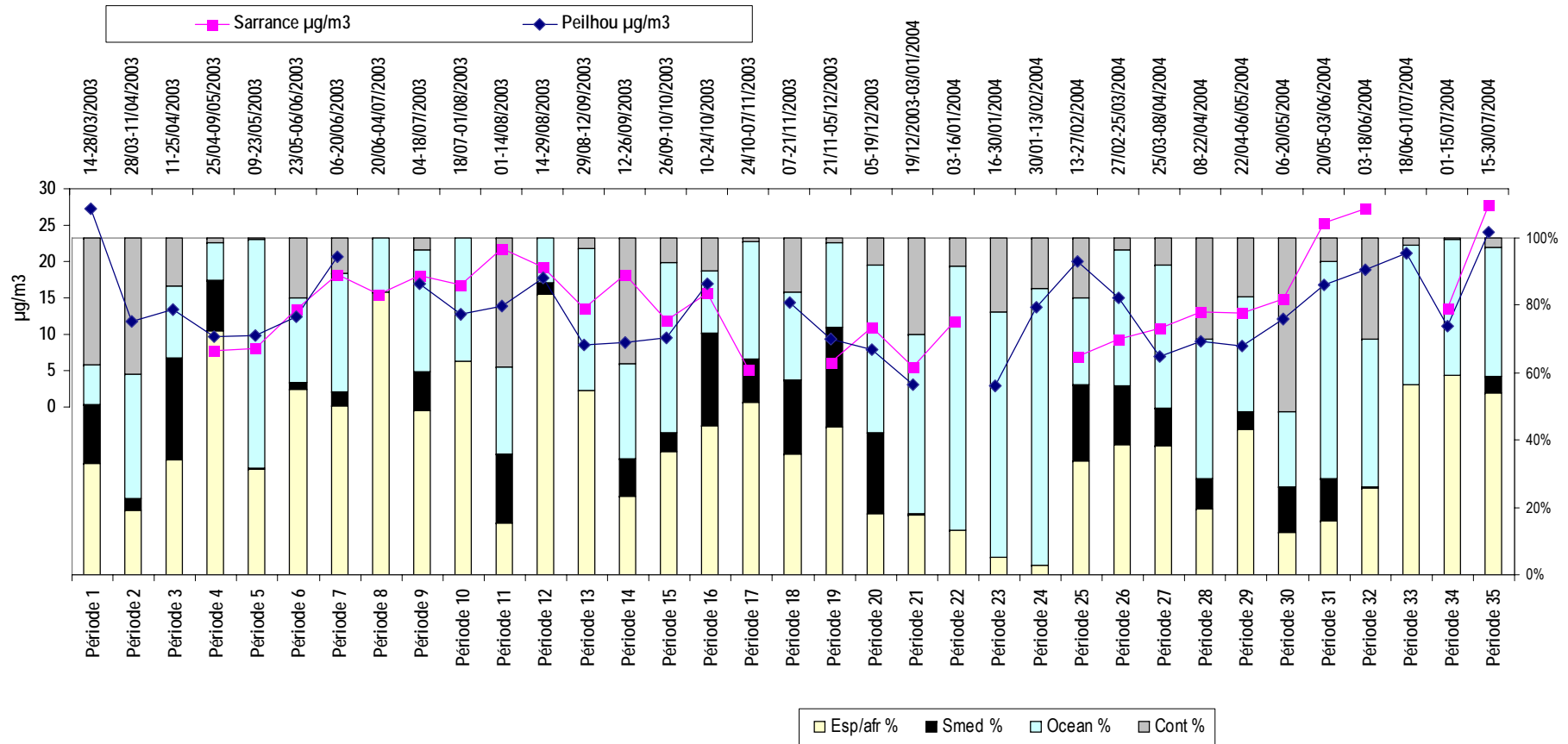


Figure 8 : Evolution des concentrations de particules atmosphériques ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sur la période d'étude (2003/2004) à Sarrance et Peilhou - Importance relative des sources de masses d'air par secteur (chapitre B).

Les concentrations moyennes annuelles à Sarrance ( $14.3 \pm 6.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sont similaires à celles de Peilhou ( $13.4 \pm 5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Mais lorsqu'on compare des périodes d'échantillonnages similaires les concentrations sont plus élevées sur le site de Peilhou pour  $t_{\text{student}} < 0.06$ . Les concentrations évoluent parallèlement dans la vallée avec des concentrations plus importantes au printemps et en été et des minima en hiver (tableau 5, figure 9). Toutefois des dissemblances apparaissent. Les particules et les précipitations à Sarrance sont anti-corrélées ( $R = -0.59$  pour  $p < 0.001$ ) tandis qu'à Peilhou aucune relation est observée. Le site de Peilhou semble donc être soumis à des émissions de particules locales susceptibles de venir de l'altération des roches ou du sol dû à des vents plus importants en altitude (chapitres B et E).

### II.1.2.2. Les concentrations TSP et le trafic routier

Les concentrations en particules atmosphériques (TSP) sont comparées aux données du trafic routier (figure 9). Les concentrations les plus faibles correspondent aux périodes hivernales où le trafic routier est le plus faible et ainsi qu'aux maxima des précipitations. A Sarrance, dans la basse vallée, les TSP sont corrélées avec le trafic routier ( $R = 0.67$  pour  $p = 7.10^{-5}$ ) tandis qu'à Peilhou, en haute vallée, aucune relation est observée. Le trafic est deux fois plus intense à Sarrance, ce qui peut expliquer des concentrations en particules atmosphériques plus importantes. Néanmoins, il est difficile d'imputer les variations des particules atmosphériques seulement au trafic routier car la remise en suspension des particules minérales durant cette période est un processus prépondérant (Marcazzan et al., 2001, Almeida et al., 2005).

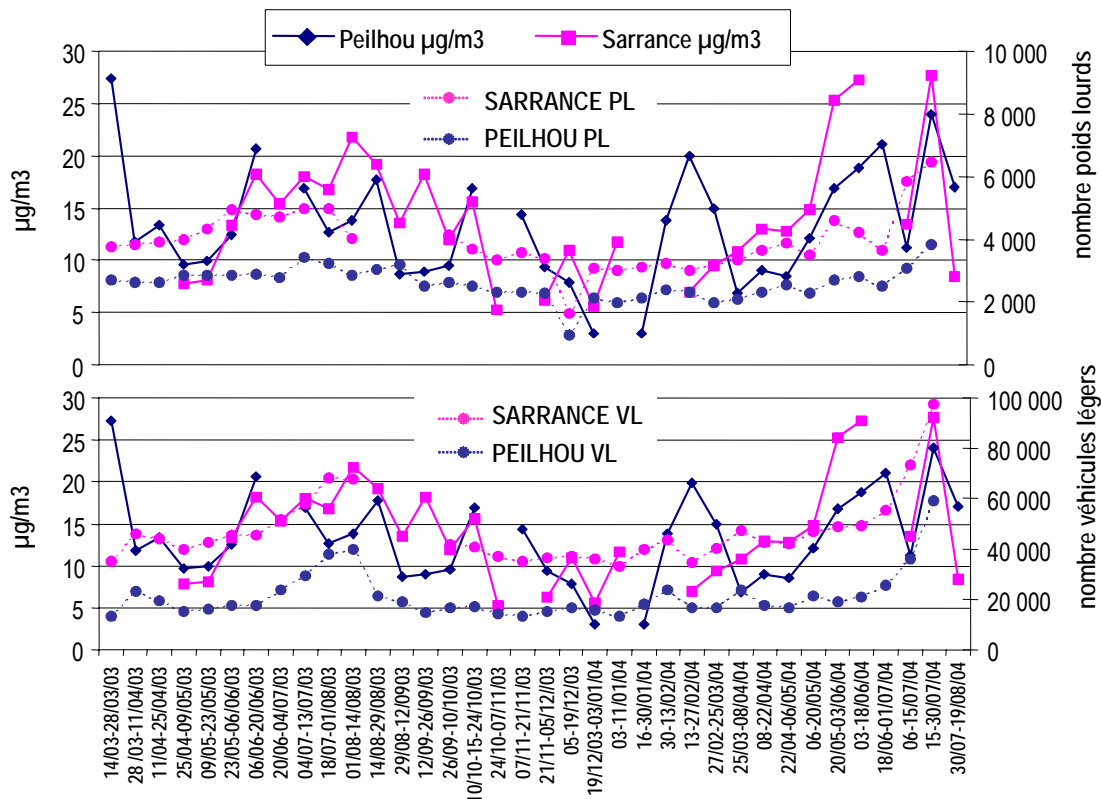


Figure 9: Evolution des concentrations des particules atmosphériques et du trafic routier (VL et PL) en vallée d'Aspe.

**En conclusion,**

Les concentrations moyennes des TSP ( $13.7 \pm 5.9 \text{ mg/m}^3$ ) dans la vallée d'Aspe sont faibles et caractéristiques d'un milieu non soumis aux émissions anthropiques. Les concentrations en particules dépendent généralement des conditions météorologiques (précipitations, vent, conditions synoptiques) avec des minima durant la saison froide et humide (novembre à mai) et des maxima durant la saison chaude et sèche (juin à octobre). Les concentrations évoluent parallèlement entre la basse et la haute vallée, avec des concentrations sensiblement inférieures dans la haute vallée.

Dans la basse vallée, les concentrations en particules atmosphériques sont corrélées au trafic routier et/ou au transport éolien et sont anti-corrélées aux précipitations. Aucune relation n'a été mise en évidence dans la haute vallée.

## II.2. Caractérisation et composition des particules atmosphériques

### II.2.1. Caractérisation par Microscope à balayage électronique

L'analyse par microscope à balayage électronique des particules a été réalisée sur trois filtres de la vallée à l'université de Bordeaux I (Lecoustumer et Galaup, Université de Bordeaux I). Cette analyse permet d'évaluer la taille des particules échantillonnées avec notre collecteur (chapitre B) et de réaliser une analyse élémentaire qualitative des minéraux associés (figure 10). Les échantillons prélevés en haute vallée (figure 10, F60) et en basse vallée (figure 10, F72) correspondent à la période hivernale (P25 et S25) du 13 au 27/02/2004. L'échantillon F84 a été collecté en été en haute vallée pour la période du 18/06 au 01/07/2004.

#### En hiver :

La majorité des particules a une taille inférieure à 5  $\mu\text{m}$ . Elles sont essentiellement composées de Si, Al, S, Na, Ca, K, Fe, qui constituent les particules éoliennes des matériaux d'altération des sols notamment du quartz (figure 11A) avec une contribution du soufre plus importante en basse vallée. La granulométrie de l'échantillon de la basse vallée est plus homogène que celle de la haute vallée. Les particules supérieures à 5  $\mu\text{m}$  sont plus nombreuses dans la haute vallée. La composition des particules grossières (>2.5  $\mu\text{m}$ ) est définie par trois sources :

- (i) S, P, Cl (K) : ces particules sphériques ont une taille de 1 à 10  $\mu\text{m}$  et leur composition suggère une source anthropique caractéristique de l'écobuage, des fumées d'échappements des automobiles ou du chauffage domestique (Samara, 2005) (figure 10B).
- (ii) Ca, S et K : ces cristaux, de taille variant de 5 à 35  $\mu\text{m}$ , sont des sulfates de calcium qui pourraient correspondre à du gypse (figure 10C). Cependant la formation de gypse a été observée comme une formation secondaire entre la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) et des composés du soufre ( $\text{SO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ ) durant le transport atmosphérique et sur des filtres d'échantillonnages (Zhou et Tazaki, 1996, Varrica et al., 2003). Il semble que cette transformation des particules du sol soit rapide et favorisée par des pluies de pH relativement acide (3-5). Ces cristaux sont contenus dans la fraction grossière des particules (Zhou et Tazaki, 1996, Varrica et al., 2003).
- (iii) Si, Al : ces éléments constituent des amas détritiques argileux d'environ 20  $\mu\text{m}$ . Ces particules, dont le constituant majoritaire est le silicium, proviennent de l'érosion des sols de la vallée d'aspe (Lasheras, 2006). Ces éléments sont prépondérants sur le site de la haute vallée (figure 10B).

En été : l'échantillon prélevé en haute vallée présente des particules plus fines que les échantillons prélevés durant l'hiver. Cet échantillon est composé de la matière quartzique éolienne, d'amas détritique et de formation secondaire de gypse, similaires à la période hivernale. La principale différence réside dans la présence de débris végétaux et de pollens et le soufre devient un constituant majoritaire (figure 10D).

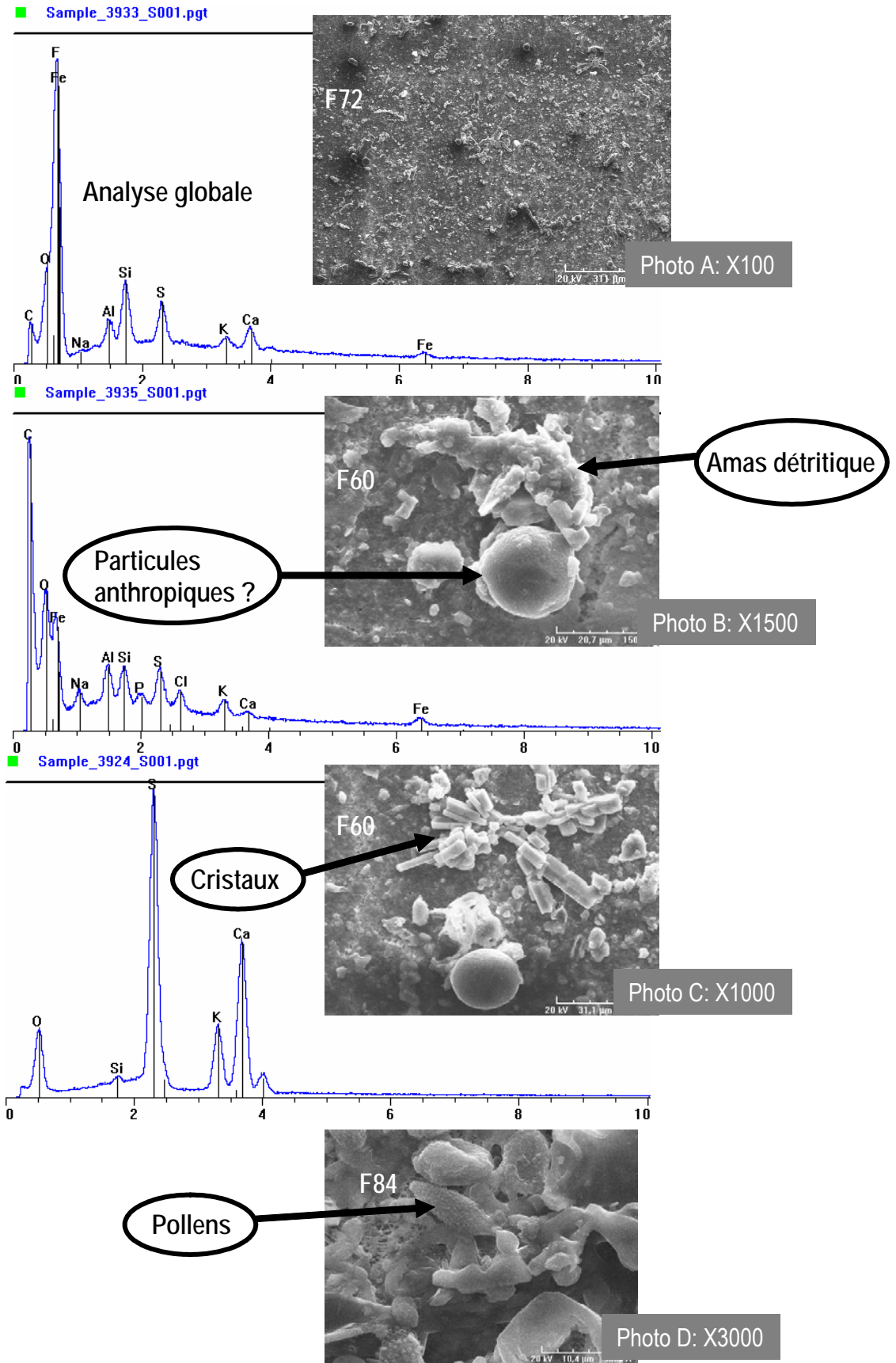


Figure 10: Analyse MEB des particules atmosphériques prélevées dans la vallée d'Ape.

Tableau 6 : Concentrations des particules atmosphériques et des ETM dans la vallée d'Aspe et d'autres régions en Europe.

Localisation	Espagne sud méditerranéen		Espagne Nord Est		Italy Ponzzone	Grèce Thessaloniki	Portugal	UK		Suisse	Vallée Aspe
			Zarragossa				Banlieue de Lisbonne			(Chaumont)	
Période d'étude	1991-1998		2001-2002	hiver 1998-/1999	mars1999-mai 2000		2001	1992-1996		1998-1999	2003/2004
Auteur	Moreno-Grau et al., 2000		Lopez et al., 2005	Rizzio et al., 2001	Samara et Voutsas, 2005		Almeida et al., 2005	Chester et al., 2000		Hueglin et al., 2005	cette étude
Type de site	industrie. urbain et fort trafic routier	urbain et trafic routier moyen	urbain, industriel et trafic routier- océan et mer	Petite ville industrie textile	Urbain et industriel (8700 tonnes de particules/an)		Banlieue et industrie	Urbain (Liverpool)	Rural (Lancaster)	Rural	Rural et montagnard
nombre échantillons	332-1947	303-1885	environ 24 (PM10)	6	32		104	60	45	104 (PM10)	71 (*:n = 15)
TSP µg/m3	200 ± 87	89 ± 37	42.9 ± 17.0			106 ± 43.4	40 (PM10) (40% de PM2.5)			10.8	13.7 ± 5.9
ng/m3											
Ca			1060 ± 2400				1330 (17%)			138	383 ± 232
Al			2690 ± 3180				257 (30%)	317 (72-1367)	210 (101-586)	91	370 ± 231
Na			935 ± 764							151	261 ± 79
K			1010 ± 671	493 ± 178			270 (44%)			91	161 ± 66
Fe			666 ± 396	807 ± 178	405 ± 238		400 (30%)	340 (64-120)	159 (65-486)	93	103 ± 66
Mg			367 ± 555	792 ± 85						40	73 ± 30
Zn	2100 ± 1430	1540 ± 1190	212 ± 220	98 ± 26			36 (50%)	36 (7.0-213)	25 (6.7-100)		9.8 ± 5.8
Pb	690 ± 640	250 ± 230	18.7 ± 25.6	36 ± 12	47.1 ± 19.8		14.6 (59%)	43 (7.5-215)	15 (3.6-82.5)	5.4	3.54 ± 4.90
Mn			24.7 ± 16.4	23 ± 9	17.7 ± 8.70		6.5 (30%)	8.4 (2.5-43)	4.4 (0.40-31.5)	2.4	3.15 ± 1.72
Ba			33.1 ± 38.8	8 ± 4.2							2.37 ± 1.36*
Cu	50 ± 40	30 ± 30	22.8 ± 10.6	21.4 ± 5.3	248 ± 238		11.1 (49%)	21 (5.4-169)	4.6 (1.3-15)	1.3	1.70 ± 0.81
Cr			7.70 ± 4.94	7.0 ± 0.42	2.47 ± 1.65			2,1 (0.81-7.)	1.7 (0.49-6.6)		1.10 ± 0.64
V			6.56 ± 9.17	12.1 ± 3.8	8.94 ± 4.73		11.2 (35%)	7.3 (1.3-52)	3.0 (0.24-12)	0.8	0.94 ± 0.52
Sb				4.9 ± 1.5			2.6 (58%)			0.19	0.39 ± 0.25
Rb				1.0 ± 0.1						0.26	0.36 ± 0.22
Sn											0.27 ± 0.14
Ce				1.07 ± 0.39							0.17 ± 0.12
Cd	9.23 ± 9.30	5.45 ± 4.77		0.75 ± 0.31	0.36 ± 0.23					0.11	0.078 ± 0.073
U											0.013 ± 0.011



## II.2.2. Les éléments « majeurs » : Ca, Al, Na, K, Fe et Mg

Les concentrations des éléments Al, Ba, Ca, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Rb, Sb, V, Zn, U et Sn mesurés dans les particules atmosphériques de la vallée sont comparées avec d'autres études dans le tableau 6 (p31). Les zones géographiques de la bibliographie sont situées en Europe dans (i) des zones industrielles et urbanisées (Chester et al., 2000, Morenau-Grau et al., 2000, Almeida et al., 2005, Lopez et al., 2005, Samara et al., 2005), (ii) des zones plus faiblement anthropisées (Rizzio et al., 2001) et (iii) des zones rurales (Chester et al., 2000, Hueglin et al., 2005).

Les éléments dits majeurs Ca, Al, Na, K, Fe et Mg, ont la particularité d'être des traceurs des processus atmosphériques de transport éolien mais également d'être émis abondamment par les sources anthropiques industrielles et du trafic routier (Pakkanen et al., 2001).

Les éléments traceurs des sources d'aérosols marins sont Na puis Mg (Berg et al., 1994, Reimann et al., 1996, Almeida et al., 2005). Dans la vallée Na et Mg sont plus concentrés (x2) que dans les particules prélevées en Suisse et moins concentrées (x4-x5) qu'à Saragosse au sud des Pyrénées (Lopez et al., 2005). La position géographique de la vallée entraîne une contribution océanique plus importante qu'en Suisse. Les concentrations de Na et Mg dans les aérosols marins diminuent du centre des océans à mesure que la distance diminue avec le continent et inversement pour Ca, K et Fe (Nair et al., 2005). Cependant, les concentrations de Na et de Mg sont moins élevées que celles rencontrées près des côtes méditerranéennes et océaniques de la péninsule Ibérique (Rodriguez, 2002, Almeida et al., 2005, Viana et al., 2005). Les aérosols marins se situent dans la fraction des grosses particules qui sont peu représentées dans les échantillons de cette étude (chapitre II.2.1).

Les éléments Al et Fe (provenant de poussières minérales) et Ca (origines naturelles minérale, biogène et marine) (Borbély-Kiss et al., 2004, Marcazzan et al., 2001, Almeida et al., 2005, Nair et al., 2005) sont au moins trois fois moins concentrés dans la vallée d'Aspe qu'à Saragosse (Lopez et al., 2005) et deux fois moins concentrés que dans la région de Barcelone (Rodriguez, 2002). Ce résultat suggère un faible apport des poussières continentales au nord des Pyrénées par rapport au sud qui est soumis aux poussières du Sahara (Almeida et al., 2005, Lopez et al., 2005, Querol et al., 2005)

Néanmoins, dans la vallée d'Aspe, les concentrations de Al ( $370 \pm 231$  ng/m<sup>3</sup>) sont plus élevées que sur les sites urbains (Chester et al., 2000), ruraux (Chester et al., 2000, Hueglin et al., 2005) et industriels (Almeida et al., 2005). Ces concentrations fortes en Al montrent un apport significatif des poussières minérales en zone de montagne (chapitre E).

Les concentrations de Fe, K et Ca par rapport à la bibliographie (tableau 6) sont faibles. Toutefois, Ca et K, comme Al sont plus concentrés que sur les sites ruraux (Chester et al., 2000, Hueglin et al., 2005). Ces apports supplémentaires de Al, K et Ca sont éventuellement issus (i) des cendres volantes des incinérateurs

du piémont des Pyrénées à Lescar et à Bayonne (Pakkanen et al., 2001, Almeida et al., 2005, Samara, 2005), (ii) de l'influence marine (Ca) ou (iii) du bruit de fond biogénique et crustal de la vallée (chapitre G). Samara et al. (2005) ont montré que les éléments Al, Ca, Mg, K et Fe issus des cendres d'incinérateurs et des feux de biomasse domestiques ou agricoles peuvent être la source prépondérante sur les sites ruraux.

Les concentrations des éléments Na, Mg, Fe, Al, Ca et K, déterminent que la vallée d'Aspe est soumise à un bruit de fond naturel typique d'un site de montagne au nord des Pyrénées. La contribution marine semble faible comparée à la contribution minérale des éléments Na et Mg. Les particules prélevées dans la vallée sont issues d'une matière minérale locale enrichie en Al et Ca.

### II.2.3. Les éléments traces (ETM) : Ba, Cd, Ce, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sb, V, Zn, U et Sn

Quelque soit l'élément trace considéré, les concentrations dans la vallée d'Aspe sont inférieures aux valeurs de la bibliographie des zones industrielles et urbaines (tableau 6). Les concentrations en ETM dans les particules de la vallée d'Aspe sont également plus faibles que pour le site rural anglais (Chester et al., 2000). Seul, le site rural suisse situé à 1000 m d'altitude (Hueglin et al., 2005) présente des valeurs similaires.

Les éléments issus des émissions anthropiques en Europe (Pacyna et Pacyna, 2001) sont peu concentrés comparés aux sites urbains et industrialisés. Par exemple, les concentrations de Pb, Cu et Zn sont 95, 30 et 185 fois respectivement plus concentrées sur le site très industrialisé et urbanisé du Sud de l'Espagne (Moreno-Grau et al., 2000) et 12, 13 et 3 fois plus concentrés sur le site urbain de Liverpool (Chester et al., 2000). Les sites ruraux anglais et suisse (Chester et al., 2000, Hueglin et al., 2005) montrent des concentrations d'au moins un ordre de grandeur inférieur aux sites industrialisés et urbanisés. Ces sites comme la vallée d'Aspe témoignent d'une faible influence anthropique.

La situation géographique de la vallée d'Aspe, éloignée des centres urbains et industrialisés, explique des concentrations en ETM faibles. Les concentrations de Pb ( $3.5 \text{ ng/m}^3$ ) et de Cd ( $0.008 \text{ ng/m}^3$ ) dans la vallée d'Aspe sont très en dessous des concentrations données par la norme sur la qualité de l'air (Décret 2004/107/CE 15 décembre 2004) avec respectivement  $500 \text{ ng/m}^3$  et  $5 \text{ ng/m}^3$  en moyenne annuelle.

## II.2.4. Enrichissement des éléments dans la vallée d'Aspe

Les facteurs d'enrichissement (FE) sont calculés (chapitre A) comme dans le reste de cette étude avec comme élément de référence le rubidium (Wedepohl, 1995). Les valeurs moyennes des FE dans la basse et la haute vallée d'Aspe sont présentées dans la figure 11.

Les FE des éléments inférieurs à 5 sont fortement liés à une source crustale (Roy, 1995). C'est le cas des éléments Ce, Fe, Ba, Mg, Al, Mn, K et U. Les éléments qui ont une origine naturelle et partiellement non crustale sont Na, Ca, V et Cr ( $5 < FE < 10$ , Roy, 1996) (figure 11). Des valeurs des FE du chrome montrent des apports particuliers non crustaux.

Les éléments d'origine anthropique sont par définition ceux dont les FE par rapport au rubidium sont supérieurs à 10 (Roy, 1996). Ces éléments sont : Sn, Cu, Pb et Zn ( $120 > FE > 10$ ) puis Cd et Sb ( $190 < FE < 800$ ) (figure 11).

Les éléments liés fortement à la source crustale présentent des moyennes et des maxima de concentrations plus élevés en haute vallée. Ces éléments (Ce, Fe, Ba, Mn, Rb, Al et U) déterminent un apport minéral prépondérant dans la haute vallée

Les éléments V, K, Mn, Ca, (Na), et Mg montrent donc un enrichissement mais qui n'est pas significatif. Ces éléments peuvent être issus des différents matériaux lithologiques de la vallée, de matrices biogéniques, d'aérosols marins ou d'apports anthropiques ponctuels (Pakkanen et al., 2001). Pour Roy (1996), les roches carbonatées entraînent un enrichissement des éléments U, Mg et Sr.

Dans la basse vallée les éléments Sb, Cd, Zn, Pb, Cu, (Na) et Sn présentent un enrichissement et des concentrations plus élevés que dans la haute vallée.

**Les niveaux d'enrichissement de Sb, Cd, Zn, Pb, Cu et Sn dans la vallée :**

Les facteurs d'enrichissement de ces éléments dans la vallée d'Aspe sont très élevés et ils pourraient suggérer une méthylation des éléments Sb, Cd, Sn et Pb par la matière organique lors du transport à grande échelle et du prélèvement des particules (Reimann et Caritat, 2005). D'autres formes chimiques inorganiques secondaires de ces éléments peuvent également expliquer le niveau de l'enrichissement de ces éléments mais elles n'ont pas été répertoriées dans la bibliographie.

Toutefois, les valeurs des FE du plomb, du cuivre et du zinc, sont inférieures aux résultats de la ville du piémont des Pyrénées espagnols à Saragosse (Lopez et al., 2005), des sites urbains et ruraux de Liverpool et Lancaster (Chester et al., 2000) et de la ville de Thessaloniki (Samara et Voutsas, 2005).

Le cadmium et l'antimoine présentent les valeurs les plus élevées des FE dans la vallée. Le cadmium avec des rangs de valeurs de 60-2800 montre le même enrichissement que dans la ville de Thessaloniki 100-1720 (Manoli et al., 2002, Samara et Voutsas, 2005), ce qui pourrait corroborer les résultats de (Reimann et Caritat,

2005). Cependant, les valeurs des FE de Cd et de Sb en basse vallée (figure 11) se distinguent de la haute vallée et ils concordent aux enrichissements du cuivre faiblement mobilisable par les phases organiques (Reimann et Caritat, 2005). Bien que les éléments Cd et Sb soient enrichis « artificiellement » par des processus biologiques leur origine anthropique dans la vallée ne fait aucun doute.

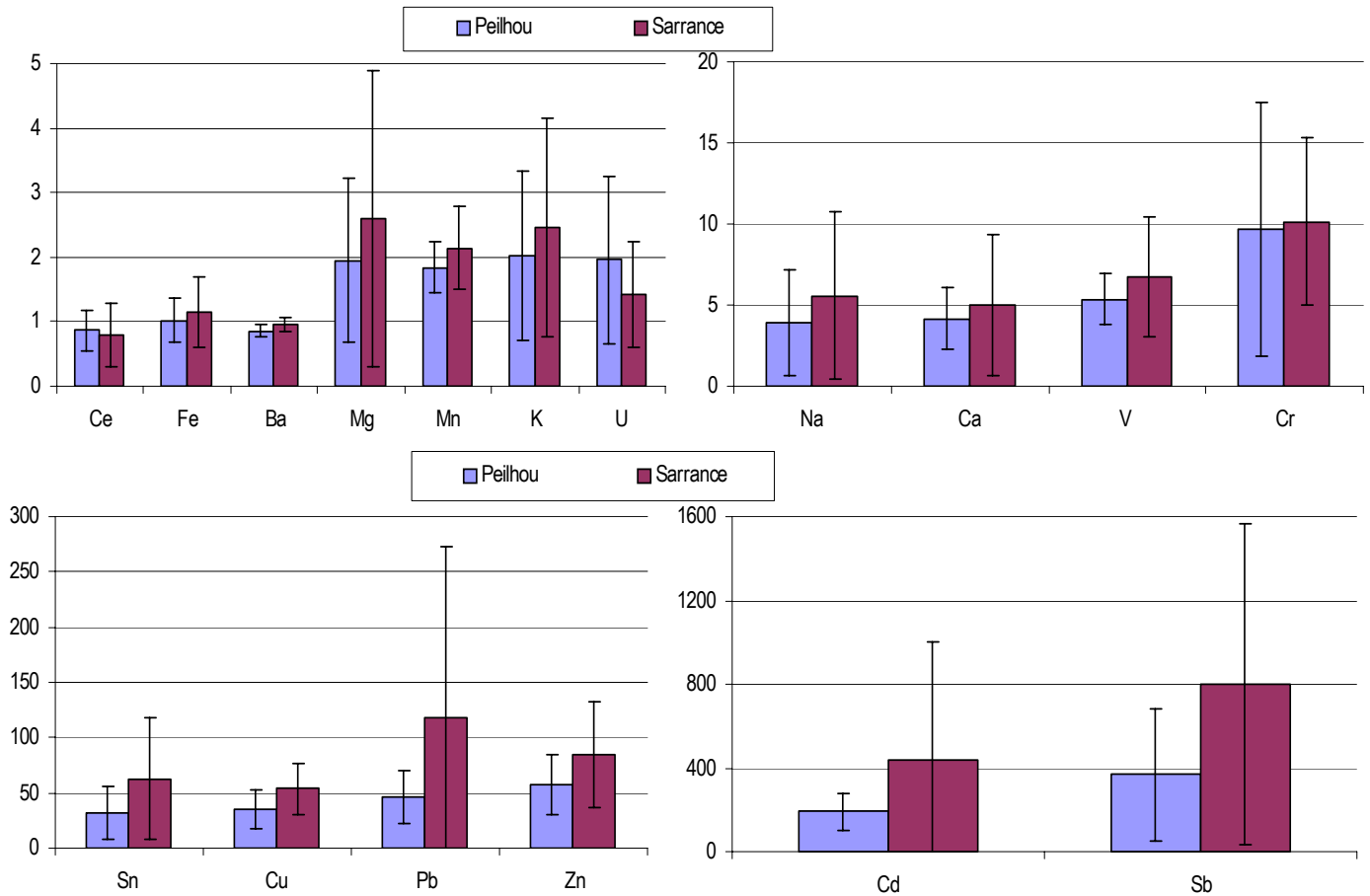


Figure 11: Facteurs d'enrichissements moyens dans la basse vallée (Sarrance) et la haute vallée (Peilhou).

### II.2.5. Compositions massiques des particules atmosphériques

La contribution des poussières minérales est estimée à partir des concentrations des éléments Al, Fe, Ca, Si et Ti (Si et Ti ont été analysés mais ne sont pas montrés dans cette étude) (Marcazzan et al., 2001, Hueglin et al., 2005). L'équation est celle utilisée par Marcazzan et al., 2001: la contribution de Na et Mg est représentée par le facteur 1.15 :

$$\text{Particule minérale} = 1.15x (1.89+2.14\text{Si}+1.67\text{Ti}+1.4\text{Ca}+1.2\text{K}+1.36\text{Fe})$$

Les concentrations des éléments dans chaque échantillon ont été divisées par leur facteur d'enrichissement moyen respectif (chapitre II.2.4).

La fraction minérale des particules varie de 3.2 à 34%, avec une médiane à Peillhou de 15% et à Sarrance de 10% (figure 12). La fraction minérale dans les particules de la vallée est inférieure à celle mesurée dans les PM10 à Saragosse (30 à 90%) (Lopez et al., 2005) et sur le site urbain de Madrid (25%) (Artinano et al., 2003). Elle est par contre du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les PM10 sur le site rural suisse (15%) (Hueglin et al., 2005), sur des sites européens éloignés des zones de contamination anthropique (19%) (Putaud et al., 2004).

Le pourcentage des fractions des ETM et de Na est calculé en fonction de leurs concentrations dans la concentration totale de particules atmosphériques prélevées (TSP).

La fraction « minérale » des ETM Mn, Ce, Rb et U varie de 0.001 à 0.1% et présente des valeurs médianes à Peillhou de 0.03% et à Sarrance de 0.02% (figure 12). Les constituants minéraux seraient majoritaires dans la haute vallée par rapport à la basse vallée.

D'après Pacyna et Pacyna (2001), la part des éléments traces V, Cr, Zn, Cu, Sn, Sb et Cu définis comme micro-polluants dans les poussières varie de 0.04 à 0.8%. La valeur médiane de 0.11-0.12% est similaire à Peillhou et à Sarrance (figure 13). Ces valeurs sont inférieures aux 0.6-0.8% mesurés dans les PM10 à Madrid pour les métaux lourds (Artinano et al., 2003). Les micro polluants présentent des contributions plus élevées épisodiquement à Sarrance en automne et en hiver (0.56-0.80%) et à Peillhou en hiver (0.27%). Dans cette première approche la part de Fe, Ca, K, Na, Mg comme éléments marins ou biogènes n'a pas été prise en compte.

La contribution de Na dans les particules a également été calculée. Elle varie de 1.2% à 7.6% et elle présente des valeurs médianes de 1.6% à Peillhou et 1.9% à Sarrance (figure 12). Ces valeurs sont comparables à la fraction marine mesurée dans aérosols de Barcelone de 2 à 9% (Viana et al., 2005) qui a été déterminée à partir de Na, Cl et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

La part non analysée varie de 64 à 94% (84 % à Peillhou et 88% à Sarrance). Cette fraction correspond majoritairement aux phases inorganiques et organiques du carbone, de l'azote, de l'oxygène et du soufre (figure 12). Le soufre et le phosphore non analysés quantitativement constituent une part non négligeable dans la composition des particules de la vallée (chapitre II.2.1). Sur le site rural suisse (Hueglin et al., 2005) cette fraction équivaut à 54% dans les PM10 et 27% de la masse totale est non définie. Au total, la fraction massique des éléments analysés dans cette étude équivaut à celle de la zone rurale en suisse tandis qu'en Espagne, sur un site urbain industrialisé cette fraction est de 30-56% dans les PM10 avec 7-14% de la masse non déterminée (Viana et al., 2005).

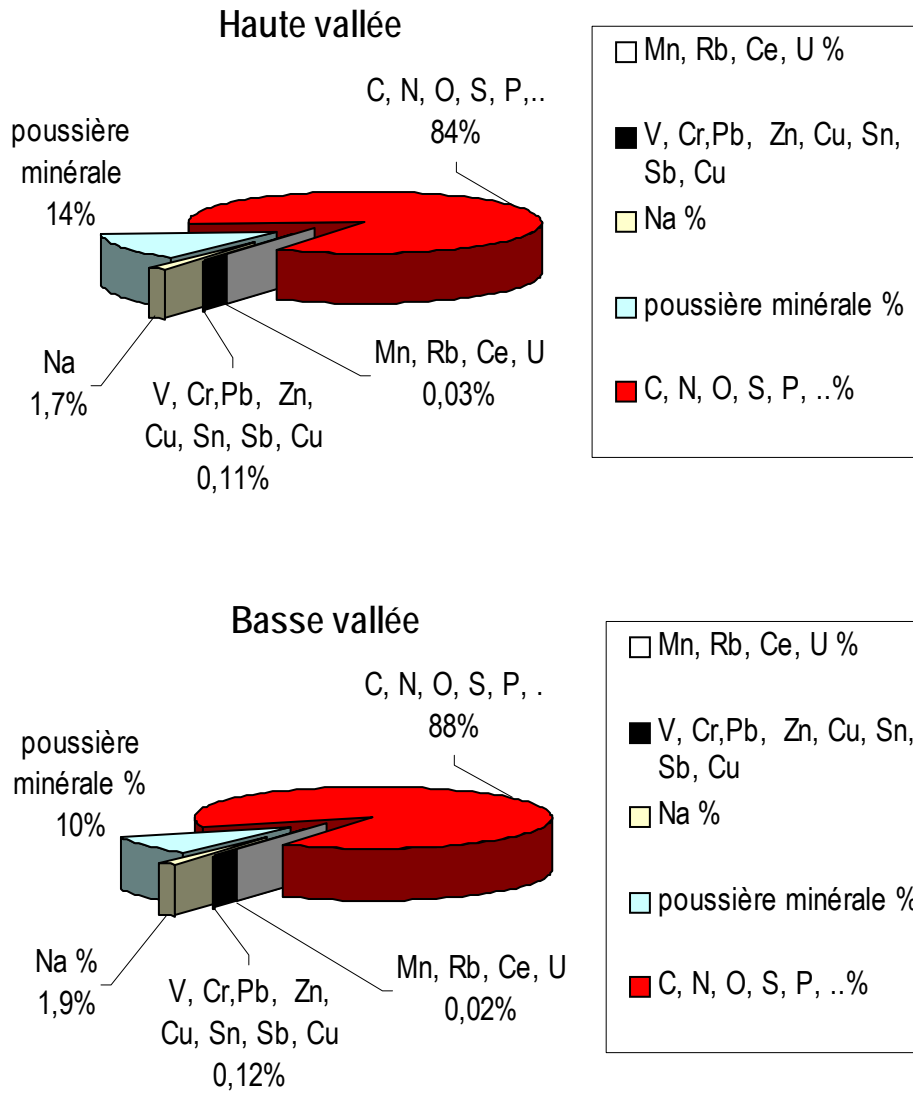


Figure 12: Pourcentage massique (%) de la fraction minérale totale, des micro-polluants, du sodium, des ETM minéraux et de la part non analysée des particules atmosphériques prélevées dans la basse et la haute vallée en 2003/2004.

## Conclusion

Les concentrations de particules atmosphériques dans la vallée d'Aspe présentent une variabilité saisonnière avec une augmentation des concentrations en été et une diminution en hiver. Les quantités de particules atmosphériques semblent évoluées en fonction des précipitations ou du trafic routier dans la basse vallée.

La fraction non analysée des particules est en moyenne de 86%. Et, la fraction minérale est plus abondante dans la haute vallée (15%) que dans la basse vallée (10%). Les particules échantillonnées sont essentiellement des particules inférieures à 5 µm qui correspondent au transport éolien de l'altération des roches. Les particules de taille supérieure, peu représentées, sont constituées de particules anthropiques et d'amas détritiques. La formation secondaire de gypse a été observée dans tous les échantillons analysés par MEB.

Les concentrations en éléments traces et majeurs dans les particules atmosphériques montrent que la vallée d'Aspe est soumise à un bruit de fond minéral faiblement concentré en éléments anthropiques. Les éléments définis comme anthropiques sont, dans l'ordre décroissant, Sb, Cd, Pb, Zn et Cu. Ces éléments sont plus concentrés et plus enrichis dans la basse vallée.

### **Partie III : Facteurs influençant la variabilité des concentrations des éléments dans les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe**

Les processus de dépôt et les éléments qui caractérisent les particules en suspension sont déterminés à partir des taux de précipitations et des concentrations de particules atmosphériques, sur les sites de la basse et de la haute vallée. La variabilité des éléments traces (Ba, Cd, Ce, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sb, V, Zn, U et Sn) et des majeurs (Ca, Al, Na, K, Fe et Mg) est étudiée en fonction des variabilités saisonnières dans la basse et la haute vallée. Des périodes particulières font l'objet d'une étude plus approfondie en fonction des flux synoptiques et des écoulements d'air dans la vallée pour définir la source des éléments liée au transport de fond de ceux des apports locaux.

#### **III.1. Relation entre les concentrations des ETM, les particules atmosphériques et les précipitations**

Les particules atmosphériques et les précipitations sur les sites de la basse et de la haute vallée évoluent différemment (chapitre II.1.2). En basse vallée (Sarrance), les particules et le taux de précipitation sont anti-corrélés alors qu'en haute vallée (Peilhou) aucune relation n'apparaît. Il est toutefois évident que les précipitations lessivent l'atmosphère, les plus grosses particules mais également les plus fines (chapitre A, Zhao et Zhang, 2006), ce qui entraîne une diminution des concentrations en particules atmosphériques (chapitre E). Ainsi, les concentrations des particules fines augmentent durant la saison humide mais elles dépendent également de la vitesse du vent. Lorsque le vent s'intensifie le dépôt des particules atmosphériques diminuent et quand les conditions météorologiques sont calmes le prélèvement des particules locales est prépondérant (Marcazzan et al., 2001, Manoli et al., 2002, Lopez et al., 2005, Nair et al., 2005). Aussi, lorsqu'il neige, la remise en suspension des grosses particules ne peut s'effectuer (Pakkanen et al., 2001), et, le dépôt des particules du bruit de fond atmosphérique devient majoritaire. Dans le but de définir les éléments apportés localement et ceux issus du bruit de fond dans les particules atmosphériques les relations entre les concentrations des éléments, les précipitations et les TSP sont étudiées ici.

Les concentrations des éléments dans les particules atmosphériques ont été comparées statistiquement avec le taux de précipitations et les concentrations de particules TSP (tableau 7). Des corrélations sont dites fortement significatives pour des probabilités inférieures à 99% de confiance ( $p < 0.01$ ) et significatives pour 95% de confiance ( $p < 0.05$ ). De plus une classification hiérarchique par similarité des éléments dans les particules atmosphériques, prélevées en haute et basse vallée, a été réalisée en fonction de la distance euclidienne (figure 13).



Tableau 7: Coefficient de corrélation de Pearson et probabilité associée des concentrations des éléments majeurs et traces dans les particules atmosphériques avec le taux de précipitation et les concentrations en particules atmosphériques dans la basse (Sarrance) et haute (Peilhou) vallée d'Aspe.

	haute vallée (Peilhou)					basse vallée (Sarrance)					
	corrélation avec les précipitations		corrélation avec les particules atmosphériques			corrélation avec les précipitations		corrélation avec les particules atmosphériques			
	R pearson	Probabilité	R pearson	Probabilité	R pearson	Probabilité	R pearson	Probabilité			
Cd	-0,44	0,008	Ba(n=8)	0,96	7E-03	Ca	-0,55	0,001	Fe	0,64	9E-05
Mn	-0,41	0,02	K	0,75	8E-08	Fe	-0,55	0,001	Ca	0,63	1E-04
Sb	-0,40	0,02	V	0,74	1E-07	Mg	-0,49	0,01	K	0,62	2E-04
Pb	-0,36	0,04	Pb	0,73	2E-07	Al	-0,42	0,02	V	0,56	9E-04
V	-0,36	0,04	Rb	0,68	4E-06	V	-0,38	0,04	Al	0,56	1E-03
Cu	-0,34	0,05	Mn	0,66	9E-06	K	-0,35	0,06	Na	0,56	1E-03
Rb	-0,34	0,05	Cd	0,66	1E-05	Rb	-0,34	0,06	Mn	0,53	2E-03
Sn	-0,33	0,06	Sn	0,63	3E-05	Mn	-0,34	0,07	Mg	0,51	3E-03
Fe	-0,27	0,12	Na	0,61	8E-05	Ba (n=7)	-0,28	0,69	Sn	0,49	5E-03
Ca	-0,27	0,12	Cu	0,58	2E-04	Na	-0,26	0,16	Rb	0,48	6E-03
Al	-0,27	0,12	Zn	0,54	8E-04	Ce	-0,25	0,18	Cu	0,40	2,79E-02
U	-0,27	0,13	Al	0,53	1E-03	U	-0,21	0,26	Sb	0,36	5,08E-02
K	-0,25	0,16	Fe	0,53	1E-03	Sb	-0,18	0,35	U	0,30	1,06E-01
Ce	-0,23	0,20	Ce	0,49	3E-03	Cu	-0,10	0,59	Ce	0,25	1,84E-01
Zn	-0,19	0,29	Cr	0,49	3E-03	Cr	-0,08	0,67	Cr	0,17	3,71E-01
Cr	-0,19	0,29	Mg	0,42	1E-02	Sn	-0,08	0,69	Zn	0,08	7E-01
Mg	-0,17	0,35	Ca	0,38	2E-02	Zn	0,12	0,55	Cd	0,03	9E-01
Na	-0,16	0,36	U	0,35	4E-02	Pb	0,19	0,31	Pb	-0,02	9E-01
Ba(n=8)	0,96	0,005	Sb	0,25	2E-01	Cd	0,28	0,13	Ba (n=7)	-0,92	3E-02

### Apports locaux - apports de fond dans la basse vallée :

Les relations des concentrations de Ca, Fe, Mg, Al, V, K, Rb et Mn, avec les TSP et les précipitations montrent l'origine prépondérante de ces éléments : liée à la fraction grossière des particules locales minérales. Ces éléments présentent de fortes corrélation avec les TSP ( $R > 0.5$ ,  $p < 10^{-3}$ ) (figure 14, tableau 7). Les concentrations de Ca, Fe, Mg, Al et V sont significativement anti-corrélées avec les précipitations ( $p < 10^{-3}$ ) et K, Rb et Mn moins significativement ( $p < 0.07$ ) (tableau 7).

A l'inverse Zn, Pb, Cd, Ce, Cr et U ne montrent aucune relation évidente avec les pluies et les particules (tableau 7). L'apport préférentiel de ces éléments est donc lié aux particules fines.

Les éléments Sn, Sb et Cu sont plus faiblement associés aux TSP ( $p < 0.05$ ), leur origine anthropique (chapitre I.2.4) peut être liée à des phases gazeuses ou d'aérosol humides ultra fins (Samara, 2005, Samara et al., 2005, Birmili et al., 2006). Ces éléments montrent une multiplicité des sources anthropiques locales et du transport à grande échelle.

Le baryum a été analysé dans 7 échantillons au printemps-été 2004. Ses concentrations sont anti-corrélées aux TSP ( $p < 0.027$ ), ces sources ne sont pas liées à la fraction minérale et son origine peut être liée à des phases chimiques similaires à Sn, Sb et Cu.

Les concentrations du sodium sont corrélées aux particules atmosphériques ( $R=0.56$  pour  $p<0.001$ ). Son apport prépondérant est donc lié à la fraction grossière des aérosols, à l'inverse des éléments Zn, Pb, Cd, Ce, Cr, Ba, U, Sn, Sb et Cu. Cependant Na présente une évolution de ses concentrations liée à Sn et à Sb (figure 13). Une fraction de ces éléments serait apportée par les particules fines, ils seraient issus d'une source anthropique caractéristique des combustions dans la basse vallée.

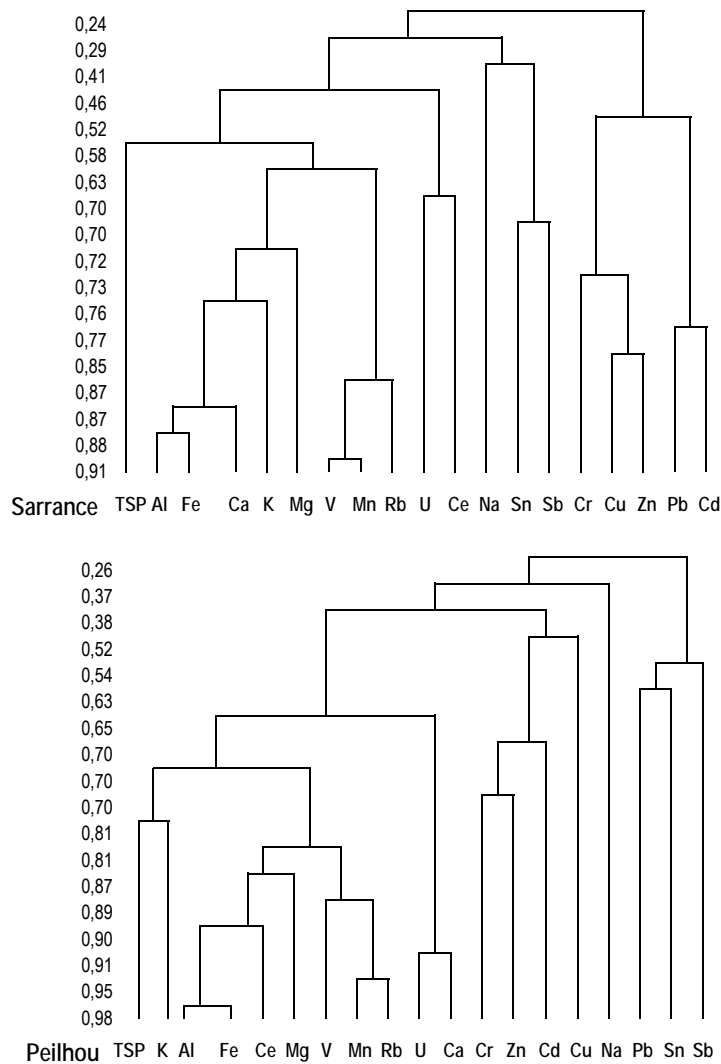


Figure 13: Classification hiérarchique des éléments par similarité dans la basse vallée (Sarrance) et dans la haute vallée d'Aspe (Peilhou).

**Apports locaux - apports de fond dans la haute vallée :** Le schéma est différent voire opposé à la basse vallée :

Les concentrations de tous les éléments (excepté Sb,  $R=0.25$  pour  $p<0.2$ ) sont corrélées aux concentrations des TSP ( $R>0.35$  pour  $p<0.04$ ). Cette relation est moins évidente dans la classification hiérarchique des éléments (figure 13).

Les concentrations de Cd, Mn, Pb, V, Cu, Rb et Sn sont anti-corrélées avec les précipitations ( $R > -0.33$ ,  $p < 0.06$ ). Ils définiraient l'origine locale de la fraction grossière des particules (tableau 7). A la différence de la basse vallée, Ca, Fe, Al, U, K, Mg, Ba, Ce, Zn et Cr montrent une relation moins évidente avec le taux de précipitation, qui définirait l'apport de ces éléments dans la fraction fine des particules. Les éléments non liés aux précipitations comme Na et Mg semblent définir une autre origine d'aérosols « humides » (ioniques et soluble). Quant à l'élément Sb, il définit le groupe des éléments contenus dans la fraction fine des particules issues d'une pollution locale non minérale ou de la pollution de fond (tableau 7)

Les groupes d'éléments (i) V, Rb, Mn, (ii) Ce, U, Cr, Sb, Pb, (iii) Ca, Fe, Al, U, K, Mg, présentent des comportements opposés entre la basse et la haute vallée d'Aspe, par rapport aux concentrations des particules (TSP) et aux précipitations. Ces zones géographiques, néanmoins proches, sont soumises à différentes sources atmosphériques principalement liées à la climatologie et aux activités anthropiques de la basse vallée, ainsi qu'au trafic routier.

Cependant, il n'existe pas de relation évidente entre les précipitations et les concentrations de TSP en haute vallée (chapitre II.1.2). La figure 13 montre que Sb, Sn, Pb, Na, Cu, Cd, Zn et Cr, ne sont ni liés aux TSP ni aux matrices minérales atmosphériques (chapitre II.2.4). Les précipitations lessivent plus efficacement les particules fines de diamètre inférieur à  $0.5\mu\text{m}$  que celles de diamètre compris entre  $0.5$  et  $1.5\mu\text{m}$  (Zhao et Zhang, 2006, chapitre A). Ces éléments, plus efficacement lessivés, montreraient et confirmeraient que la haute est soumise au transport de la pollution à grande échelle.

Aussi, dans la haute vallée, les vents pouvant atteindre des vitesses de 35 m/s semblent être le facteur prépondérant des concentrations en particules atmosphériques. On peut supposer qu'en altitude les précipitations et les vents d'intensité particulièrement élevée engendrent une érosion éolienne significative. Ceci expliquerait que les éléments Ca, Fe, Al, U, K, Na, Mg, liés à la lithologie locale (schiste) ont une relation avec les précipitations.

En comparant ces résultats avec l'enrichissement de Sb, Cd, Zn, Pb, Cu et Sn dans les dépôts humides (chapitre E) : la source anthropique de l'antimoine, du plomb et de l'étain est prépondérante dans les particules atmosphériques. L'origine de ces éléments confirme donc qu'ils constituent essentiellement les aérosols fins. Le dépôt sec est donc moins significatif pour ces éléments et l'apport anthropique est révélé par le prélèvement des particules atmosphériques. Ces éléments (Pb, Sb et Sn) sont liés aux processus de combustions (automobile et chauffage domestique, Samara et al., 2005) et aux traitements des déchets (chapitre A). Dans le cas de la basse vallée d'Aspe, leur origine peut être liée aux émissions du trafic routier et au chauffage domestique, ou encore ils peuvent être apportés par les émissions industrielles et urbaines du piémont pyrénéen (chapitre E).

## III.2. Influence des conditions climatologiques globales et locales

L'évolution des concentrations en particules diffère selon la localisation géographique dans la vallée d'Aspe. Les éléments montrent également des processus de dépôts et des sources différents (chapitre III.1). Les périodes particulières présentant des concentrations élevées et la variabilité saisonnière sont étudiées en fonction (i) des éléments définis comme des traceurs de processus naturels (chapitre II.2.2) (ii) des éléments définis comme anthropiques (chapitre II.2.4) (ii) et des conditions synoptiques.

### III.2.1. Variabilité des périodes de prélèvement - cas particuliers

Les éléments définis comme anthropiques Zn, Pb, Cu, Sb, Sn et Cd présentent des maxima de concentrations plus élevées en basse vallée. Tandis que les éléments définis comme crustaux sont plus abondants dans la haute vallée. Sur la série temporelle on observe également des concentrations élevées en haute vallée des éléments anthropiques (figures 14, tableau 8). Les flux synoptiques influencent la qualité de l'air de la haute vallée (chapitre E) et entraînent des écoulements bloqués en basse vallée. L'étude des périodes particulièrement concentrés en éléments et des facteurs d'enrichissements, associée à l'étude des flux synoptiques et des écoulements locaux, lorsqu'ils sont connus, va permettre d'identifier les sources et les paramètres qui déterminent l'enrichissement des particules atmosphériques de la vallée d'Aspe.

Tableau 8: Concentrations ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) moyennes, minimales, maximales (et périodes associées : voir figure 15) des éléments analysés dans les particules atmosphériques en basse (Sarrance) et haute (Peilhou) vallée d'Aspe en 2003-2004.

ng/m <sup>3</sup>	Peilhou 2003-2004					Sarrance 2003-2004				
	valeur moyenne	valeur minimale	périodes	valeur maximale	périodes	valeur moyenne	valeur minimale	périodes	valeur maximale	périodes
U	0.016 ± 0.012	0.002	13 (15-21)	0.052	24 (26)	0.010 ± 0.007	0.002	4 (17-20)	0.03	15 (11)
Cd	0.06 ± 0.03	0.02	21 (13-15)	0.13	1 (3-25)	0.10 ± 0.10	0.02	19 (17)	0.4	15 (16-20-21)
Ce	0.20 ± 0.15	0.03	23 (13-15-21-27)	0.57	18 (26-35)	0.14 ± 0.08	0.01	32 (17)	0.28	11 (7-19)
Sn	0.21 ± 0.09	0.04	21 (4-5-24)	0.38	1-35 (25-34)	0.32 ± 0.16	0.06	19 (25)	0.68	32 (14-15-21)
Sb	0.30 ± 0.17	0.07	21 (4-7-23)	1	27 (25-32-33)	0.50 ± 0.27	0.08	19 (15-25)	1.34	14 (20-21-27-32)
Rb	0.40 ± 0.25	0.1	21-13 (15-23)	1.1	26 (7-35)	0.32 ± 0.18	0.1	4 (17)	0.8	11 (9-12-20)
V	0.93 ± 0.49	0.3	21 (15-23)	2.1	7 (32-35)	0.95 ± 0.57	0.1	17 (25)	2.2	11 (12-21-32)
Cr	1.1 ± 0.7	0.3	13-14 (27-28)	3.5	1 (25-30)	1.1 ± 0.6	0.2	6 (26)	2.3	21 (22)
Cu	1.5 ± 0.6	0.3	4 (13-15-21)	2.7	34 (1-12-20)	1.9 ± 0.9	0.8	19 (17-25)	3.8	20 (15-21-32)
Ba	2.2 ± 2.1					1.3 ± 1.0				
Pb	2.3 ± 0.9	0.5	21 (20-23)	3.9	32 (2-7-35)	5.0 ± 7.0	0.8	19 (17-25)	35.1	15 (20-21)
Mn	3.4 ± 1.9	0.6	21 (13-23)	8.5	7 (26-32-35)	3.0 ± 1.5	0.6	17 (4-25)	6.4	11 (7-15-21)
Zn	8.4 ± 3.2	2.5	13 (14-15-21)	18.2	25 (9-10-20)	11 ± 7	2	14 (17)	34.7	20 (15-21)
Mg	72 ± 31	33	28 (13-15-23)	156	18 (3-7-26)	74 ± 29	25	25 (15-16-17-28)	142	11 (14-32)
Fe	112 ± 77	16	21 (23-13)	321	7 (18-26-35)	94 ± 50	14	15 (4-17-25)	230	11 (7-32)
K	166 ± 75	38	21-23 (27-28)	330	7 (16-18)	155 ± 55	42	15 (4-17-25)	244	11 (14-21-32)
Na	238 ± 53	143	14 -27-28	347	1 (5-35)	288 ± 95	82	25 (17-19-22)	475	32 (4-13-34)
Ca	399 ± 242	67	13 (15-23)	1138	18 (24-26)	365 ± 223	46	15 (4-17-25)	916	11 (14-32)
Al	419 ± 273	77	21 (13-15-23)	1221	7 (18-24-35)	314 ± 158	33	15 (4-25)	637	32 (11-14-20)

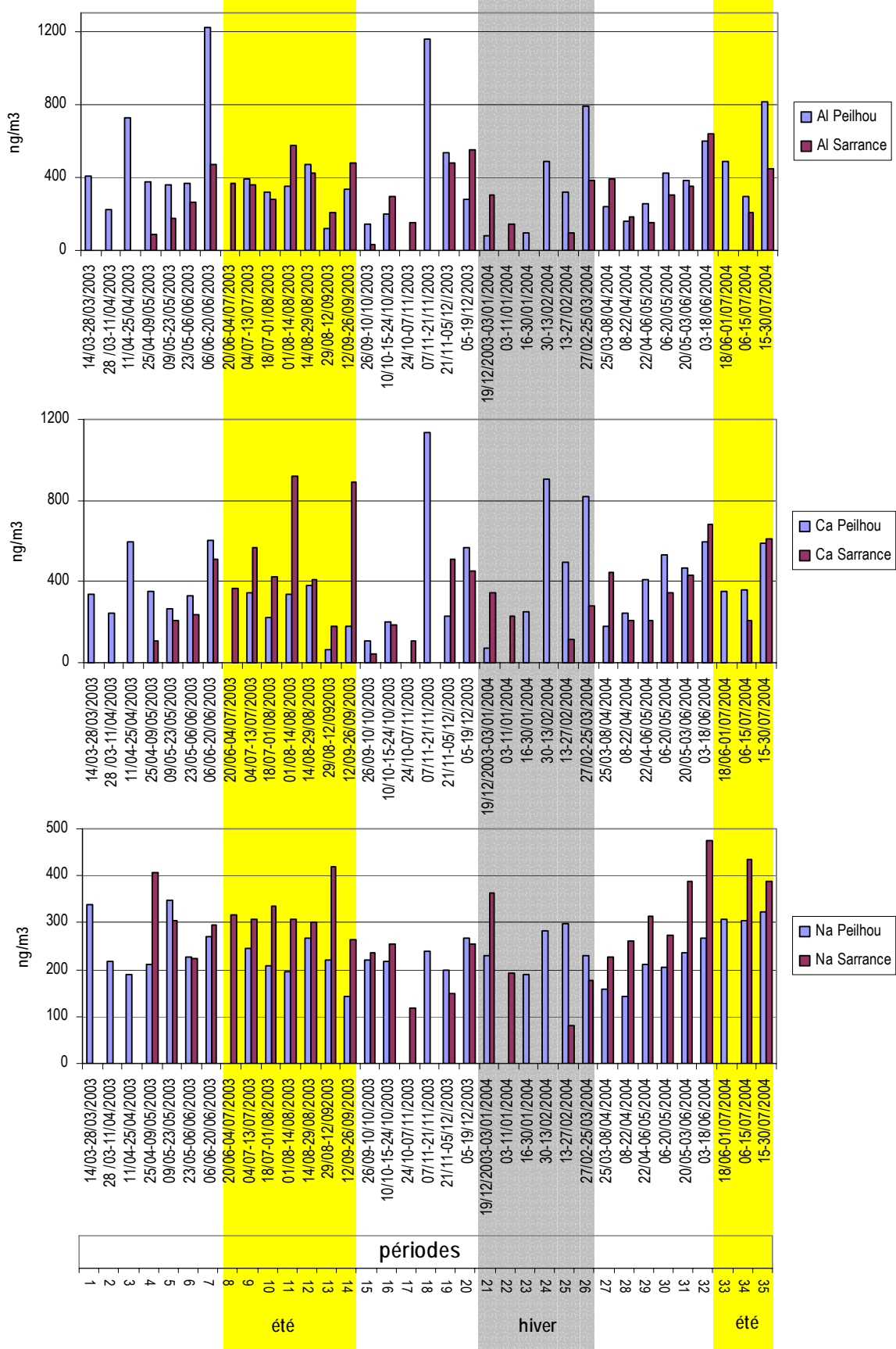


Figure 14 : Evolution des concentrations de Ca, Al, Na, K, Fe, Mg, Zn, Pb, Mn, Cu, Cr, V, Rb, Sb, Sn, Ce, Cd, et U dans les particules atmosphériques de la haute (Peillhou) et de la basse (Sarrance) vallée d'Aspe 2003/2004.

Les périodes particulières sont présentées en fonction des flux synoptiques. Cependant, les flux synoptiques d'un même secteur ne caractérisent pas de situations types dans la vallée. Les périodes étudiées ci-dessous (III.2.2 et III.2.3) montrent que les paramètres intensité du vent, taux de précipitations et les variabilités des écoulements locaux, ajoutés aux émissions locales et au transport de pollution à grande échelle ont un impact variable sur les concentrations des éléments dans les particules atmosphériques.

### III.2.2. Les flux synoptiques avec une composante nord-est

La composante nord-est (exprimée en %) des flux synoptiques est peu fréquente dans les Pyrénées (chapitre B), mais elle est intéressante car elle entraîne le transport des masses d'air du continent est européen. Les flux synoptiques de secteur nord-est apportent « la pollution de fond » du continent européen et sont prépondérants pour les périodes 11 et 14. La composante nord-est favorise les flux de sud pour la période 25. Au contraire, des périodes 21 et 32, lors des flux de nord, la composante ouest est plus significative.

#### *Les flux de nord-est (37-38%) :*

*Période 14 (12-26/09/2004) :* Les concentrations de Sn, Sb, K, Ca, Al et Mg, (Na), sont maximales dans la basse vallée (tableau 8, figure 14). Zn et Cr, Zn, Na, présentent respectivement des concentrations minimales en haute vallée (HV) et en basse vallée (BV). Les facteurs d'enrichissements des éléments Sn et Sb présentent des valeurs extrêmement élevées dans la basse vallée, suivis d'un enrichissement non négligeable de Cu et Cd. Alors que l'élément Zn faiblement concentré dans la vallée présente une valeur de FE supérieure dans la haute vallée (figure 15).

En basse vallée, les poussières locales remobilisées (K, Ca, Al, Mg et Na) pourraient être le vecteur de transport des éléments anthropiques (Sn, Sb). Ces particules suggèrent un apport local anthropique caractéristique de la basse vallée car Ce, Rb, V, Pb, Fe, Cu et U ne se distinguent pas par leur localisation géographique (apports de fond).

Cette période 14 est similaire à *la période 11 (01-14/08/2003)* : les concentrations sont maximales en basse vallée et strictement supérieures pour Ca, Al, Na, Fe, Mn, Cu, U, V et Rb (figure 14). Ces éléments suggèrent un apport minéral important. Les éléments dits anthropiques ne sont pas associés à cette augmentation. Ce résultat montre l'influence de particules lithologiques dans la basse vallée. Les concentrations et les FE (figures 14 et 15) des éléments dits anthropiques (excepté pour Zn) ne se distinguent pas significativement entre la basse et la haute vallée au contraire de la période 14.

Les résultats de concentrations en éléments et en TSP (18 et 22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) suggèrent une mise en suspension éolienne importante lors de ces périodes estivales dans la basse vallée (chapitre II.1.2). L'enrichissement de Sn et de Sb est caractéristique de la basse vallée (période 14), et, son origine peut être lié à aux activités locales du trafic routier ou des feux domestiques. Le zinc plus enrichi en haute vallée montre l'influence de la pollution à grande échelle pour des situations de flux de nord-est.

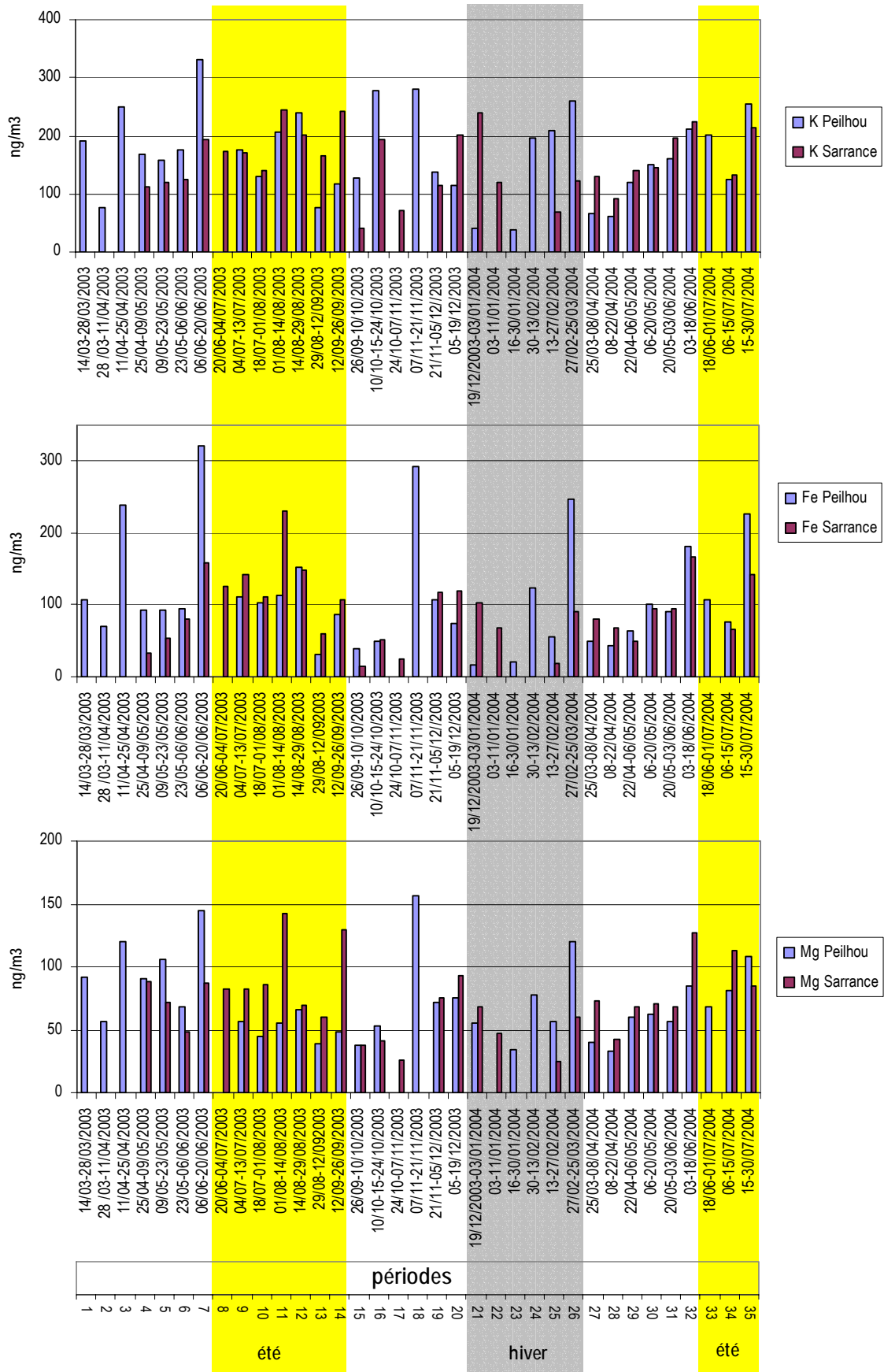


Figure 14 : Evolution des concentrations de Ca, Al, Na, K, Fe, Mg, Zn, Pb, Mn, Cu, Cr, V, Rb, Sb, Sn, Ce, Cd, et U dans les particules atmosphériques de la haute (Peilhou) et de la basse (Sarrance) vallée d'Aspe 2003/2004 (suite).

*Les flux de nord/nord-ouest (avec une composante nord-est de 29-30%) :*

*Période 21 (19/12/03 au 03/01/2004) :* cette période est très intéressante car elle correspond à des taux de précipitations supérieurs à 100 mm. Les concentrations de TSP dans la basse vallée ( $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) supérieures à la haute vallée ( $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Les concentrations de Sb, Sn, V, Cu, Cd, Pb, Mn, Zn, et K sont minimales dans la haute vallée et maximales dans la basse vallée. Les facteurs d'enrichissements de Sb, Sn, Cu, Cd et Pb sont plus élevés dans la basse vallée excepté pour le zinc (figure 15). En haute vallée, l'enrichissement des particules atmosphériques est marqué pour Mg et Cr.

Les concentrations de Fe, Rb, Al, Na, Ce et U, sont également plus élevées en BV (tableau 8, figure 14). Ces éléments montrent l'origine des particules anthropiques remises en suspension ou issues du bruit de fond atmosphériques durant l'hiver. L'activité anthropique locale peut correspondre à des poussières de routes ou des émissions du chauffage domestique, ainsi qu'à l'influence des centres urbains et des UIOM du piémont pyrénéen (Pakkanen et al., 2001, Manoli et al., 2002, Hueglin et al., 2005). Les prélèvements en haute vallée se caractérisent alors par des apports anthropiques du zinc et du chrome comparé aux autres éléments. Ces éléments caractériseraient l'apport anthropique du transport à grande échelle. Le zinc est, semble-t-il, caractéristique de la pollution de fond du secteur nord (périodes 11 et 14).

*Période 32 (03/06-18/06/2004) :* Les précipitations sont quasiment nulles. Cette période se caractérise par des concentrations en TSP ( $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pour la haute vallée et  $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pour la basse vallée) et en éléments très élevées sur les sites de la vallée.

Pour la haute vallée, les concentrations des éléments Sb, V, Mn et Pb ont des valeurs maximales (tableau 7) et les éléments U, Ce et Rb, sont associés à ces apports. Dans la basse vallée, Sb, Sn, Cu, Cd, Mg et Na présentent des concentrations plus élevées que dans la haute vallée.

Les facteurs d'enrichissements montrent des particules plus enrichies dans la basse vallée mais cette période présente un enrichissement faible comparé aux autres prélèvements de la série d'échantillonnage (figure 15). Les écoulements locaux présentent 10 cas de foehn de nord (cas 3n, chapitres B et E). Les dépôts atmosphériques sur le site de Sarrance sont donc représentatifs du confinement des masses d'air. L'enrichissement moyen des particules de la basse vallée est caractéristique de l'apport local anthropique de la vallée et du piémont pyrénéen.

Les éléments V, Pb, U, Ce et Rb plus concentrés dans la haute vallée pour la période 32 (cas 3n) et de concentrations homogènes dans la vallée pour la période 14, semblent constitués le bruit de fond du transport à grande échelle en situation de nord.



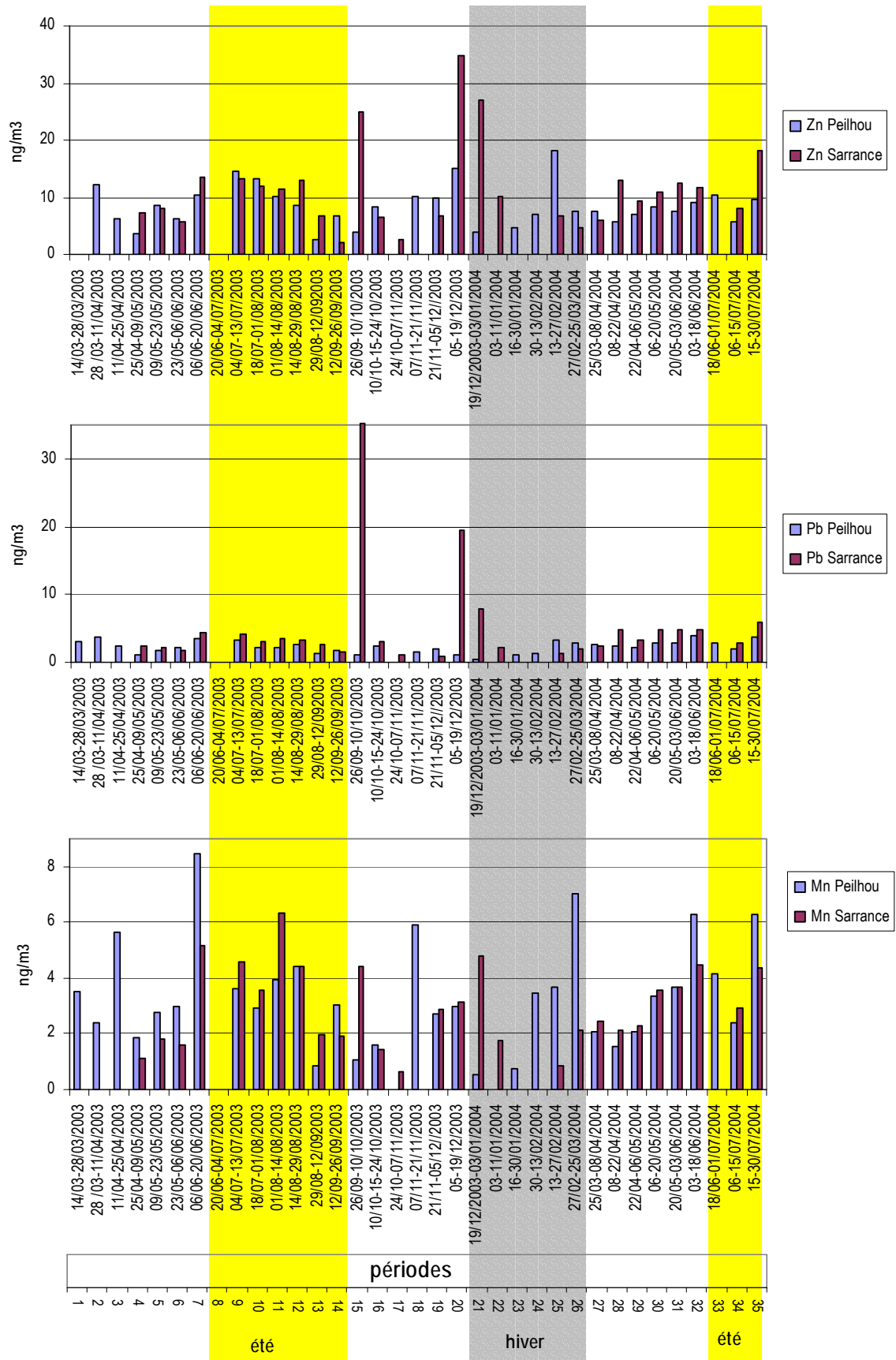


Figure 14 : Evolution des concentrations de Ca, Al, Na, K, Fe, Mg, Zn, Pb, Mn, Cu, Cr, V, Rb, Sb, Sn, Ce, Cd, et U dans les particules atmosphériques de la haute (Peillhou) et de la basse (Sarrance) vallée d'Aspe 2003/2004 (suite).

*Les flux de sud-ouest (avec une composante nord-est de 18%)*

*Période 25 (13-27/02/2004)*: Les précipitations dans la basse et dans la haute vallée sont similaires et moyennes (40mm). Les concentrations des TSP sont plus élevées dans la haute vallée ( $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que dans la basse vallée ( $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Dans la haute vallée, tous les éléments présentent des concentrations élevées et supérieures à la basse vallée (figure 14). On observe également des concentrations maximales pour Cr, Sn, Sb et Cd (tableau 8). Les facteurs d'enrichissements ne montrent pas d'apports anthropiques significatifs d'une source locale (figure 15).

Les FE en basse vallée, bien que supérieurs à ceux de la haute vallée, ne présentent pas d'enrichissement particulier. L'enrichissement du chrome est significatif dans la basse (25) et dans la haute vallée (18).

Les poussières sahariennes en flux de sud-est et sud-ouest peuvent avoir un impact sur les concentrations de la haute vallée. Les analyses des filtres (MEB, chapitre II.2.1) ont montré des particules plus grossières des sols en haute vallée et des particules anthropiques P-Cl-S-(K) dans la haute et la basse vallée. Dans la haute vallée, les éléments Cr, Sn, Sb et Cd peuvent correspondre à un enrichissement de particules (P-Cl-S-(K)) qui ont survolé la péninsule ibérique ou aux amas détritiques du sol de la vallée (HV).

La source minérale est donc prépondérante et les concentrations TSP mesurées suggèrent un apport des poussières du Sahara qui se sont chargées en éléments anthropiques en traversant la péninsule ibérique. Des événements sahariens ont déjà été observés au sud des Pyrénées durant ces périodes (Querol et al., 2005).

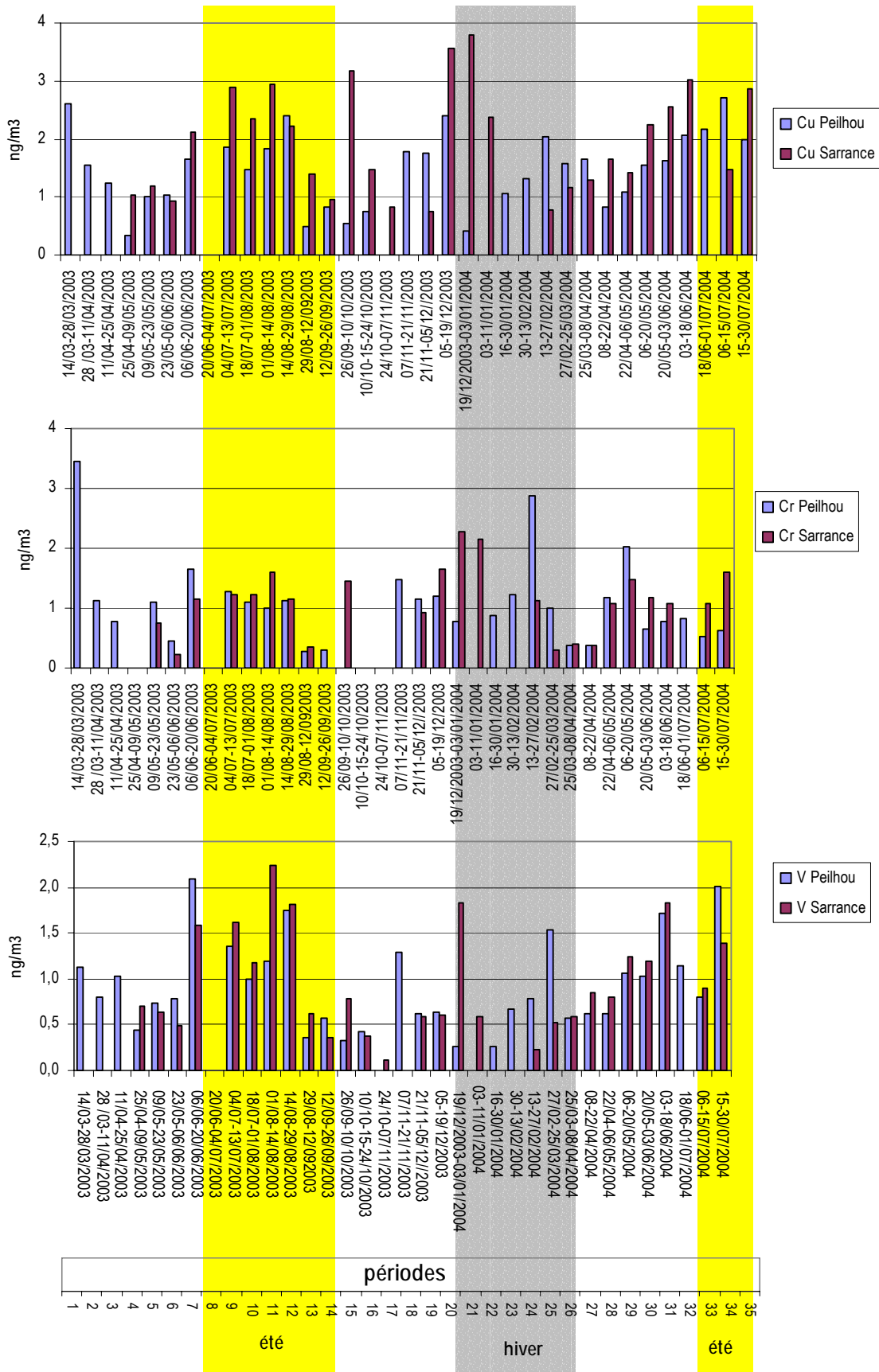


Figure 14 : Evolution des concentrations de Ca, Al, Na, K, Fe, Mg, Zn, Pb, Mn, Cu, Cr, V, Rb, Sb, Sn, Ce, Cd, et U dans les particules atmosphériques de la haute (Peilhou) et de la basse (Sarrance) vallée d'Aspe 2003/2004 (suite).

### III.2.3. Les flux synoptiques de secteur ouest

Les cas présentés ici correspondent à des concentrations élevées en éléments et, à la différence des périodes précédentes, l'influence du secteur ouest est majoritaire (80-97%) et on n'observe pas de flux de nord-est significatifs (2-8%).

*Période 15 (26/09/2004 au 10/10/2004) :* Les pluies sont abondantes (83 et 99mm) et les concentrations de particules atmosphériques sont peu élevées (9-12 µg/m<sup>3</sup>).

Les concentrations sont très élevées pour U, Mn, Cd, Sn, Cr, Cu, Pb, et Zn en basse vallée et, pour K, Mg et Fe en haute vallée (figure 14). L'enrichissement de Cd, Sn, Cu, Pb et Zn, est significatif dans la basse vallée. L'enrichissement de Sb est plus élevé dans la haute vallée (figure 16). Dans la haute vallée, le potassium est intéressant car il présente des concentrations plus élevées sur cette période et la suivante (période 16). Ses facteurs d'enrichissement sont également plus élevés dans la haute vallée (5 et 6).

Les précipitations abondantes suggèrent que la pratique de l'écobuage ne soit pas la source de K et de Sb dans la haute vallée. Les éléments (Cd, Sn, Cu, Pb et Zn) contenus dans les particules fines (chapitre III.1) sont caractéristiques, entre autres, d'émissions locales ou régionales de types métallurgiques, incinération d'ordures ménagères ou trafic routier (chapitre A). Au contraire, dans la haute vallée l'antimoine et le potassium montrent leur origine non crustale. Sb et K peuvent trouver leur origine dans des apports locaux de sols agricoles (Gélinas et Schmit, 1998) et des émissions du trafic routier (Pakkannen et al., 2001a et 2001b, Lin et al., 2005, partie I) ou dans le transport de la pollution à grande échelle des combustions de biomasses (Samara, 2005, et Yamasoe et al., 2006) de secteur ouest. Toutefois, les aérosols marins peuvent expliquer les apports de Sb (Nriagu, 1989) et de K (Nair et al., 2005), mais peu d'études sur les aérosols marins traitent de la composition et de la contribution de ces éléments dans l'atmosphère.

*Période 27 (25/03-08/04/2004) :* L'antimoine présente de maxima de concentrations dans la basse (0.975 ng/m<sup>3</sup>) et dans la haute (0.998 ng/m<sup>3</sup>) vallée. Les concentrations des éléments non enrichis sont plus élevées dans la basse vallée. Les FE des éléments sont plus élevés en haute vallée, excepté pour Pb (figure 15). L'antimoine est significativement plus enrichi que les autres éléments dans toute la vallée (figure 15). Cet apport de pollution n'est pas lié à la phase minérale.

Les flux synoptiques sont de secteur ouest avec des écoulements locaux de type 2s et 2n (chapitre B). Dans cette situation de flux d'ouest les écoulements des masses d'air entraînent des apports régionaux du sud et du nord des Pyrénées, tandis que les écoulements locaux en basse vallée sont confinés.

Dans cette situation climatologique, l'influence de la source anthropique régionale est plus significative dans la haute vallée que dans la basse vallée. L'antimoine semble être caractéristique des apports des piémonts pyrénéens ou du transport à grande échelle du secteur ouest (comme pour la période 15).

*Période 33 (18/06-01/07/2004) :* Sur cette période il n'y a pas de prélèvement pour la basse vallée. Les concentrations de Sb, Rb, Cu, K, Zn et Mn, sont élevées et pourraient correspondre aux pollens analysés par MEB (partie II).

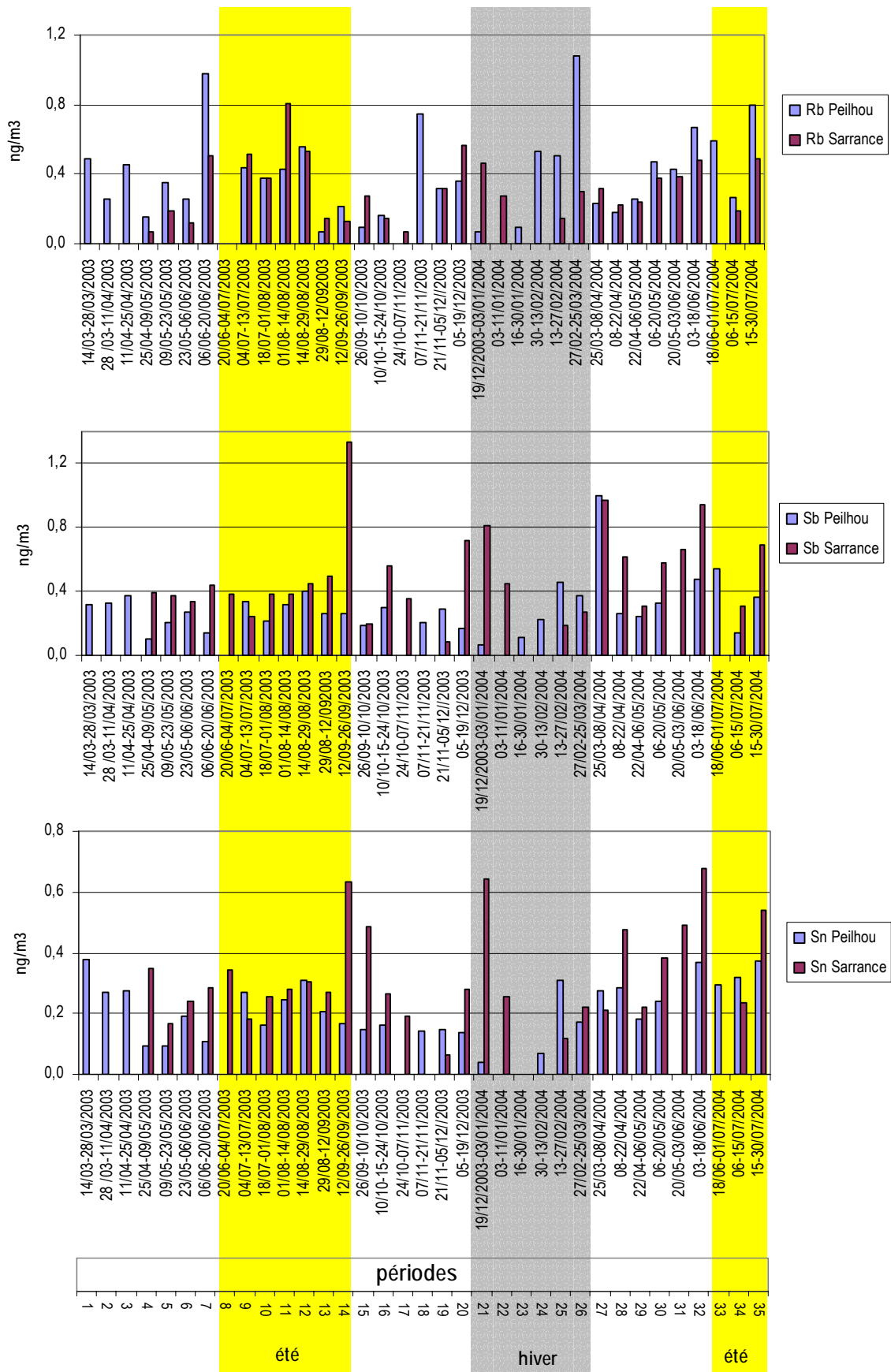


Figure 14 : Evolution des concentrations de Ca, Al, Na, K, Fe, Mg, Zn, Pb, Mn, Cu, Cr, V, Rb, Sb, Sn, Ce, Cd, et U dans les particules atmosphériques de la haute (Peilhou) et de la basse (Sarrance) vallée d'Aspe 2003/2004 (suite).

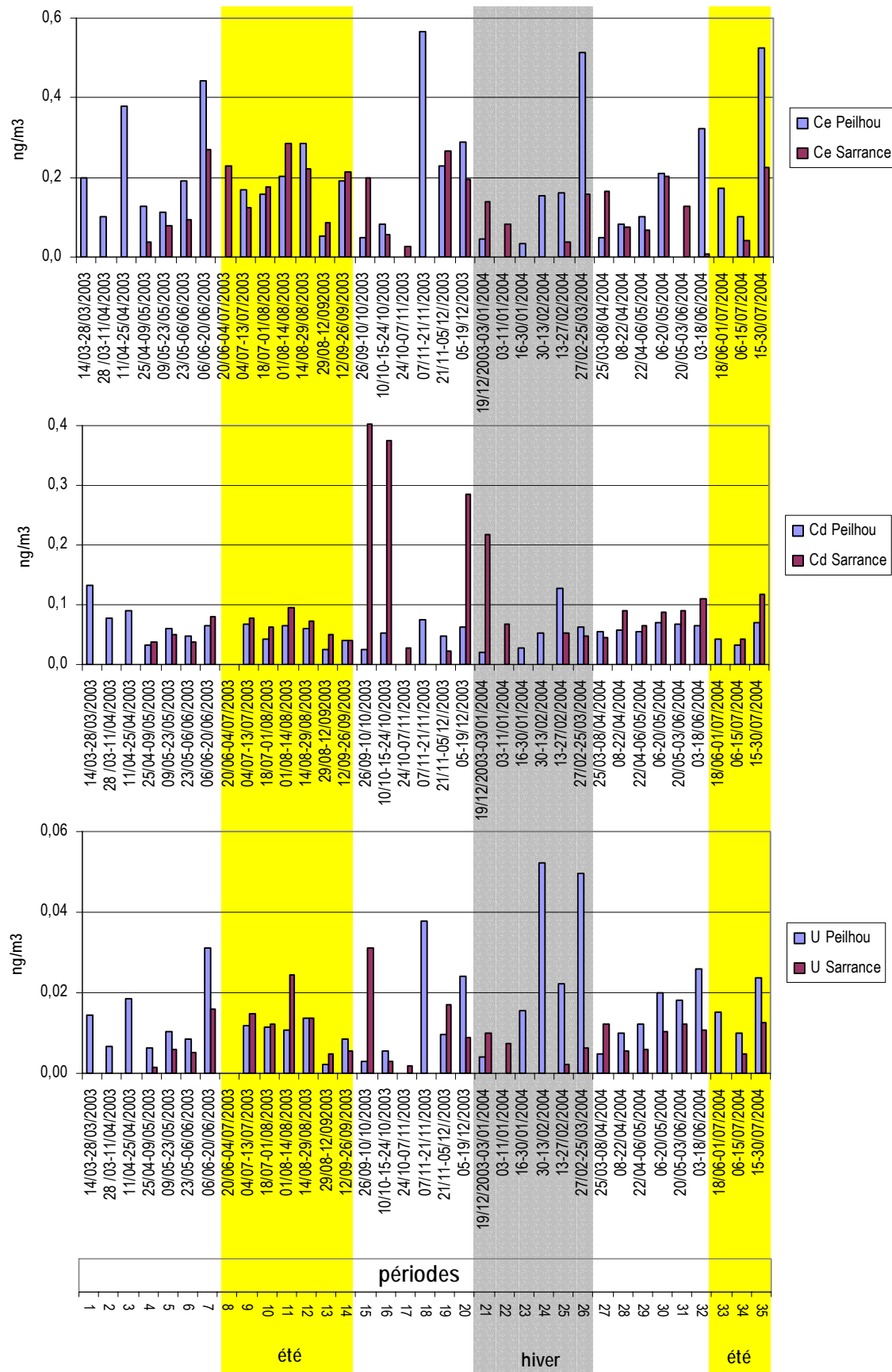


Figure 14 : Evolution des concentrations de Ca, Al, Na, K, Fe, Mg, Zn, Pb, Mn, Cu, Cr, V, Rb, Sb, Sn, Ce, Cd, et U dans les particules atmosphériques de la haute (Peilhou) et de la basse (Sarrance) vallée d'Aspe en 2003/2004 (fin).

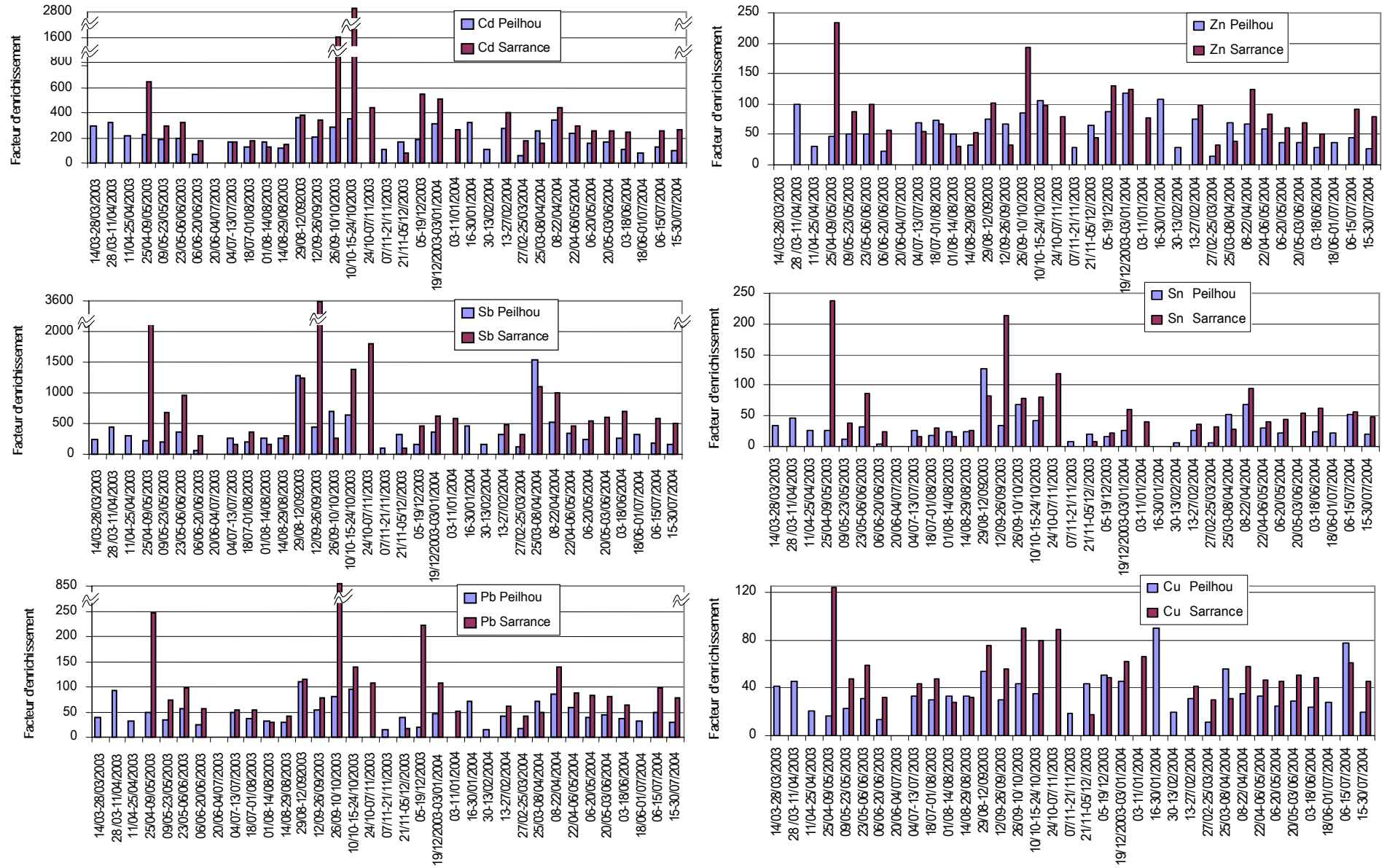


Figure 15: Facteurs d'enrichissements des éléments Sb, Cd, Pb, Zn, Sn et Cu dans la basse vallée (Sarrance) et la haute vallée (Peillhou) en 2003/2004.

### III.2.4. Evolutions saisonnières

La basse et la haute vallée du fait de leurs caractéristiques géographiques (chapitre B) et météorologiques (chapitre III.2.3) sont traitées séparément afin de dégager les influences saisonnières qui déterminent la variabilité des concentrations des éléments. Les moyennes des concentrations des éléments par saison sont présentées dans la figure 16 pour la basse et la haute vallée d'Aspe.

#### III.2.4.1. Les traceurs de processus naturels

Bien que des poussières du Sahara aient une influence à nos latitudes (Artinano et al., 2003, Lopez et al., 2005, Viana et al., 2005), ses constituants (Al, Fe, Mg et Ca) ne montrent pas de différence saisonnière de concentration caractéristique (figure 16). De telles observations ne semblent pas avoir été mises en évidence du fait de la résolution de l'échantillonnage sur 14 jours.

Quelles que soient les saisons, les éléments U, Ce, Rb et Al sont toujours plus concentrés dans la haute vallée. Les éléments U, Ce, Rb, et Al caractériseraient respectivement le bruit de fond atmosphérique (chapitre III.2.3) et le bruit de fond lithologique de la haute vallée (chapitre G, Lasheras, 2006).

La variabilité de concentration saisonnière la plus importante (RSD>75%) se présente durant la saison humide en haute vallée (automne et hiver) pour Al, Fe, Ce, Rb, Ca et U, et en basse vallée pour Al, Fe, Ca et U (automne). Ces périodes correspondent aux minima des concentrations en particules atmosphériques (chapitre II.1).

*Les éléments présentent des comportements différents sur les deux sites de la vallée et suivant les saisons :*

La plupart des éléments présentent les plus fortes concentrations en été à Sarrance, alors qu'elles sont minimales à Peilhou (figure 16). Durant cette saison, les éléments Ca, Fe, K et Mg ont des concentrations supérieures dans la basse vallée. Ces éléments seraient issus de la remise en suspension des particules issues du trafic routier (Hueglin et al., 2005, Lopez et al., 2005, Viana et al., 2005) ou du transport éolien. Et en hiver, les éléments, Al, Ce, Fe, K, Mg, sont faiblement concentrés dans la vallée.

Les éléments Ca, Na, Rb et U se distinguent par des maxima de concentrations en haute vallée et des minima en basse vallée. Ces variations opposées saisonnières révèlent les sources minérales, marines, biogéniques ou anthropiques, liées au flux synoptique dans la haute vallée. Les différences de concentrations saisonnières dans la basse vallée sont mises en évidence par des phénomènes météorologiques propres tels que le blocage de masses d'air dans la basse vallée, l'effet de fœhn, la brise de montagne et des phénomènes mécaniques locaux (mise en suspension des particules des émissions anthropiques et éoliennes (chapitre III.2.3)).



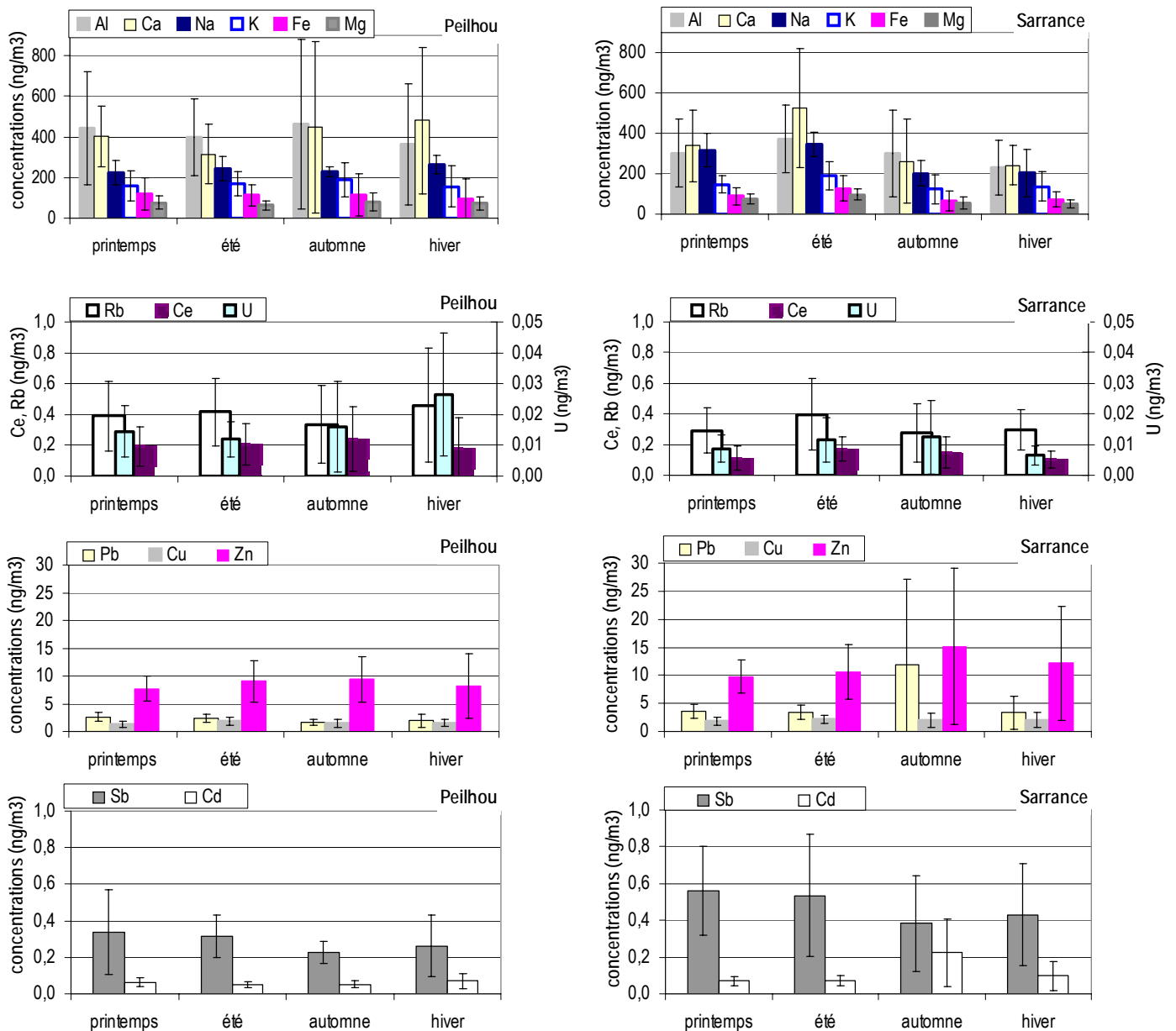


Figure 16: Evolutions saisonnières des concentrations des éléments majeurs et des ETM dans les particules atmosphériques de la basse (Sarrance) et de la haute (Peilhou) vallée d'Aspe.

Le potassium :

K présente, comme les autres éléments des concentrations élevées en été dans la vallée. Durant la saison hivernale, la basse vallée enregistre des minima de concentration. En hiver, sa source anthropique serait issue des chauffages domestiques (Hueglin et al., 2005), de la combustion du bois (Yamasoe et al., 2006) et des aérosols marins (Nair et al., 20005). En automne, dans la haute vallée, les concentrations du potassium montrent l'influence du transport à grande échelle de secteur ouest dont la source anthropique n'est pas identifiée (chapitre III.2.3) et la source naturelle serait marine.

Le sodium :

L'élément Na en haute vallée est plus concentré en hiver ( $262 \pm 45 \text{ ng/m}^3$ ). Ces événements correspondent à des épisodes marins issus du secteur ouest atlantique (chapitre B), qui ont été également observés au Portugal (Almeida et al., 2005). Au contraire, la basse vallée est marquée par de fortes concentrations de Na au printemps et en été ( $317\text{-}345 \text{ ng/m}^3$ ). Les masses d'air de la basse vallée n'influenceraient donc pas la haute vallée durant la saison sèche. A Sarrance, Na évolue comme les autres éléments terrigènes ce qui montre des apports issus de la remise en suspension des particules naturelles minérales et/ou anthropiques.

Le calcium :

En haute vallée, l'évolution du calcium est significativement opposée aux concentrations en particules (TSP) à l'inverse de la basse vallée (figure 17). Les roches calcaires caractérisent la basse vallée alors que les schistes caractérisent la haute vallée (Lasheras, 2006). Les particules issues de l'érosion éolienne sont plus concentrées en été (chapitre II.1). En été, les concentrations du calcium augmentent dans la basse vallée et elles diminuent dans la haute vallée. Cette période est donc représentative du bruit de fond lithologique de la vallée. En période hivernale, dans la haute vallée, les concentrations du calcium sont hétérogènes, tandis que dans la basse vallée elles sont minimales et peu variables (figure 16 et 17). Une origine du calcium dans la haute vallée peut s'expliquer par les sources marines d'ouest durant cette période (figure 9).

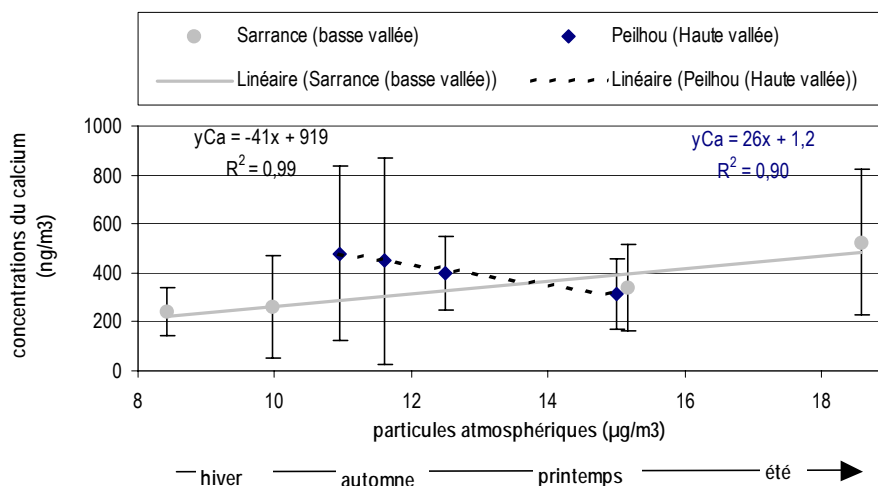


Figure 17: Evolution saisonnière des concentrations du calcium en fonction des particules atmosphériques à Peillhou et à Sarrance.

Les émissions de poussières de route et l'abrasion du revêtement émettent du calcium (Viana et al., 2005, Walhin et al., 2006). Ainsi, en Espagne, Viana et al., 2005, ont mesuré un rapport Al/Ca (0.6) en bord de route qui se détache du bruit de fond (1.5). A Sarrance (BV), le calcium est mieux corrélé avec l'aluminium ( $R^2=0.8$ ) qu'à Peillhou (HV) ( $R^2=0.6$ ) (figure 13). Dans cette d'étude, le village de Sarrance enregistre deux fois plus de trafic routier qu'à Peillhou (chapitre B). Le rapport de Al/Ca respectivement de  $0.92 \pm 0.25$  (BV) et de  $1.13 \pm$

0.44 (HV) est différent (*t-student*,  $p=0.03$ ). Le calcium à Sarrance pourrait être issu du trafic routier. Néanmoins, on ne peut exclure l'influence du bruit de fond géochimique de la basse vallée (calcaire) et de la haute vallée (schiste), dont, les rapports Al/Ca sont respectivement de 0.01 et de 4.14 dans la croûte continentale de surface (Reimann et Caritat, 1998) (figure 18).

Le rapport Al/Ca semble lié aux apports de la matière lithologique locale : au printemps et en été Al/Ca ( $0.85 \pm 0.17$ ) à Peilhou est significativement différent de celui mesuré à Sarrance ( $1.19 \pm 0.38$ ) (*t-student*,  $p=4.10^{-4}$ ). En automne et en hiver Al/Ca à Peilhou ( $0.99 \pm 0.53$ ) et à Sarrance ( $1.06 \pm 0.34$ ) sont similaires mais pas significativement (*t-student*,  $p=0.72$ ).

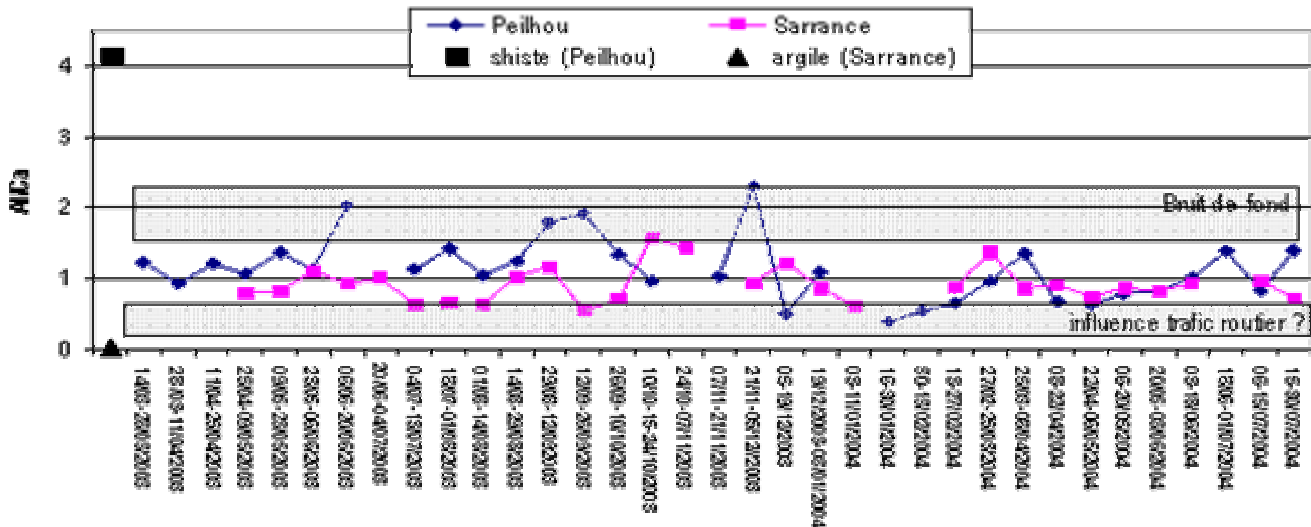


Figure 18: Rapport Al/Ca des particules atmosphériques prélevées à Sarrance (Basse vallée) et à Peilhou (Haute vallée).

En conclusion, les concentrations des éléments majeurs dans la haute vallée correspondent à un apport minéral prépondérant. L'augmentation des concentrations du sodium (du potassium et du calcium) en altitude montre l'influence des conditions synoptiques d'ouest en hiver. La basse vallée est soumise à la remise en suspension de particules lithologiques et anthropiques.

La haute vallée et la basse vallée se distinguent par des sources locales en été, tandis qu'en hiver, les concentrations mesurées suggèrent (i) le mélange des masses d'air (K, Mg, Fe) ou (ii) l'influence des flux synoptiques prépondérante (Na, Ca, Al, Ce, Rb et U). Dans la basse vallée, durant la saison estivale, l'importance de la remise en suspension des particules minérales est mise en évidence mais l'apport des éléments Al, Ca, Fe et K du trafic routier ne peut être exclu.

Les vents semblent être le facteur déterminant des concentrations en particules atmosphériques : de mars à octobre les vents à Peilhou sont homogènes ( $2.6 \pm 1.7$  m/s), à Sarrance les vents sont plus faibles de mars à juin (0.5 m/s) et de juillet à octobre (1.1 m/s). Les vents forts expliquent les concentrations des éléments minéraux dans la haute vallée. L'augmentation des vents en été et les faibles précipitations expliquent en partie les concentrations mesurées dans la basse vallée (figures 14 et 16).

### III.2.4.2. Les éléments traces enrichis

Les éléments anthropiques (chapitre II.2.4) montrent un enrichissement significativement plus élevé dans la basse vallée qui est attribué aux sources locales et régionales et que le confinement des masses d'air favorise (chapitre III.2.3).

Les concentrations des éléments anthropiques Pb, Cu, Zn, Sb et Cd, sont plus importantes à Sarrance qu'à Peillhou indépendamment des saisons (figure 16). La variabilité de concentration saisonnière la plus importante ( $RSD > 85\%$ ) est observée durant la saison humide dans la basse vallée pour Zn, Pb et Cd (figure 16). Ces périodes présentent des minima de concentrations de TSP suggérant une forte contribution anthropique des émissions directes des activités de la basse vallée ou du transport de pollution régional. Les sources stationnaires et mobiles durant la saison froide et humide sont mises en évidence par une diminution de la couche de mélange (Puxbaum et al., 2004, Almeida et al., 2005) dû à la couverture nuageuse plus importante (B. Benech, communication personnelle) qui limite la dispersion des polluants. Néanmoins, en hiver dans la basse vallée, le cuivre et le zinc ne montrent pas d'enrichissements supplémentaires par rapports autres périodes et l'enrichissement de Sb et Sn est moindre (figure 16). Au contraire l'enrichissement de Cd et de Pb s'explique par une source d'origine locale éventuellement issue du chauffage domestique et des industries manufacturières locales (chapitre A).

Les éléments Sb et Cu ne présentent pas de variations saisonnières. Ils évoluent similairement dans la vallée avec des rapports de concentrations à Sarrance et à Peillhou, respectivement de  $1.67 \pm 0.02$  (Sb) et  $1.32 \pm 0.06$  (Cu). Sb est donc plus enrichi que Cu dans la basse vallée. Bien que les conditions de blocage favorisent son enrichissement dans la basse vallée, l'antimoine semble provenir d'une source diffuse du piémont pyrénéen qui serait les UIOM (chapitres D et E). Les émissions de Cu seraient également liées aux UIOM mais elles semblent marquer plus significativement l'influence du trafic routier (CITEPA, 2005). Dans la vallée d'Aspe, des concentrations plus élevées de Cu et de Sb en été (haute et basse vallée) et en hiver (basse vallée) montreraient l'impact des particules du sol remobilisées et des émissions du trafic routier (Weckwerth, 2001, Viana et al., 2005, chapitre III.2.3).

Dans la haute vallée, Sb et Pb évoluent parallèlement ( $R > 0.998$   $p < 10^{-7}$ ), ce qui suppose une source commune : (i) locale (le trafic routier ?), (ii) ou de l'enrichissement global atmosphérique de l'hémisphère Nord.

Pb, Zn et Cd, comme les éléments majeurs, présentent des comportements différents suivant les saisons dans la haute et basse vallée. Néanmoins, à Sarrance, ces éléments voient leurs concentrations augmenter en automne à la différence des éléments majeurs (excepté K). Les apports anthropiques sont significatifs de Septembre à Octobre 2003 (figure 15). Excepté pour la période 13 (29/08 au 12/09/2003) l'apport anthropique est nettement plus marqué en basse vallée qu'en haute vallée. L'origine anthropique commune de ces éléments est la combustion (Puxbaum et al., 2004, Samara, 2005).

En conclusion, la variabilité saisonnière des éléments dans la vallée est mise en évidence par les éléments majeurs traceurs des processus naturels (Al, Ca, Fe, Mg, K). Tandis que les variations de concentrations des éléments Sb, Cd, Zn, Cu, Pb, des sources anthropiques locales ou du transport de fond dépendent des flux synoptiques et des conditions climatiques de la vallée (chapitre III.2.3).

L'apport non crustal dans la vallée est majoritaire en automne. En hiver, malgré des particules atmosphériques moins abondantes liées au lessivage de l'atmosphère, l'apport minéral reste majoritaire et significatif de l'enrichissement en plomb et en cadmium. Bien que les concentrations et l'intensification du trafic routier dans la vallée soient importantes durant la période estivale, l'origine anthropique des éléments n'est pas mise en évidence, du fait de la mise en suspension des particules prépondérante.

## Conclusion

L'étude des précipitations et des particules atmosphériques montre que dans la basse vallée les constituants minéraux sont issus de la fraction grossière des particules et que les éléments anthropiques sont issus des particules fines (et plus particulièrement pour Sb, Sn et Pb). Tandis qu'en haute vallée, des vents parfois violents et les aérosols fins ( $<0.5\mu\text{m}$ ) du transport de pollution à grande échelle semblent masquer ce signal. Dans ces conditions, les précipitations en altitude lessivent moins efficacement les particules atmosphériques. La remobilisation des particules en basse vallée est une source non négligeable des concentrations des éléments anthropiques mesurées. Le calcium caractérise la lithologie de la basse et de la haute vallée en été. La haute vallée et la basse vallée se distinguent par des apports locaux en été issus de la remise en suspension des particules du sol.

Des périodes de blocage des masses d'air en basse vallée mettent en évidence l'impact des éléments anthropiques dans les fractions fines et grossières des particules. Des conditions synoptiques favorables au confinement des masses d'air des émissions locales anthropiques et du transport régional, semblent caractérisées les émissions des UIOM du piémont pyrénéen. Des périodes montrent un enrichissement dans la haute vallée plus important que dans la basse vallée. Et, dans des situations de flux de nord, l'apport du zinc est significatif. La pollution de fond des industries manufacturières et des UIOM (Pacyna et Pacyna, 2001, CITEPA, 2005) des pays du nord et du continent nord américain expliquent les sources du zinc. Les flux d'ouest et de sud-ouest montrent des apports enrichis en antimoine qui peuvent être liés au transport à grande échelle mais aussi aux piémonts pyrénéens. Son origine peut être issue de l'incinération du traitement des déchets, des stations d'épurations (Pacyna et Pacyna, 2001) mais aussi du trafic routier (Weckwerth, 2001, Lin et al., 2005, partie I).

Alors que les concentrations des éléments sont strictement plus faibles dans la vallée d'Aspe que dans le tunnel du Somport, les facteurs d'enrichissements montrent que le plomb, l'étain et le cadmium sont issus d'une autre source de pollution dans les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe. Les éléments Sb et Zn avec des enrichissements similaires supposent que le trafic routier influence la pollution de fond à grande échelle. Tandis que le cuivre présente des facteurs d'enrichissement plus élevés dans le tunnel du Somport. Ce résultat montre que le cuivre émis par les automobiles (les systèmes de freinage) ne serait alors pas transportés sur de longue distance.

## Partie IV : Signatures élémentaires et compositions isotopiques du plomb dans les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe

Pour déterminer les processus qui conditionnent les apports des particules atmosphériques dans la vallée d'Aspe et pour discriminer la contribution des apports liés au transport à grande échelle des apports locaux, plusieurs paramètres ont été utilisés :

- (i) les signatures élémentaires caractérisant les sources naturelles telles que la contribution marine et l'influence de la lithologie de la vallée d'Aspe
- (ii) les signatures élémentaires caractérisant les apports anthropiques
- (ii) les signatures isotopiques du plomb.

### IV.1. Identification des sources naturelles et anthropiques par les signatures élémentaires

#### IV.1.1. Les sources lithologiques

Les facteurs d'enrichissements des éléments dans les particules atmosphériques ont été calculés comme dans les chapitres D et E avec le rubidium et l'aluminium comme éléments de référence crustal (Wedepohl, 1955) et sont présentés dans la figure 20. Les facteurs d'enrichissement présentent une évolution similaire pour les différents éléments avec un rapport constant de  $FE_{(Rb)}/FE_{(Al)}$  ( $1.5 \pm 0.2$ ) dans la haute vallée. Ce rapport dans les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe est identique au rapport de la composition des

schistes et des roches calcaires dans la croûte continentale de surface  $\frac{\left(\frac{Rb_{schiste}}{Rb_{limestone}}\right)}{\left(\frac{Al_{schiste}}{Al_{limestone}}\right)} = 1.54$  (Reimann et

Caritat, 1998). Ce résultat indique une abondance de Rb moins élevée relativement à Al dans les calcaires, ou plus de Rb dans les schistes relativement à Al. Le mélange des particules lithologiques (schiste et calcaires) de la vallée d'Aspe et les sources atmosphériques dans la vallée constituent le bruit de fond minéral de la vallée d'Aspe.

Dans la basse vallée, l'évolution et le rapport des FE est différent pour les éléments Mn, U, Cr, Pb, Zn et Cd (figure 19). Ces éléments montrent des apports anthropiques moins importants, par rapport à l'aluminium. Ce résultat suggère une contribution de Al minérale naturelle et anthropique plus élevée que la contribution du bruit de fond atmosphérique pour Mn, U, Cr, Cd, Pb et Rb dans la basse vallée. L'altération des roches calcaires dans la basse vallée entraînerait la mise en suspension de poussières minérales moins enrichies en

Zn, Pb, Cd, Mn, U et Cr relativement à l'aluminium et les émissions locales et le transport à grande échelle expliquent la source de Sb, Sn et Cu.

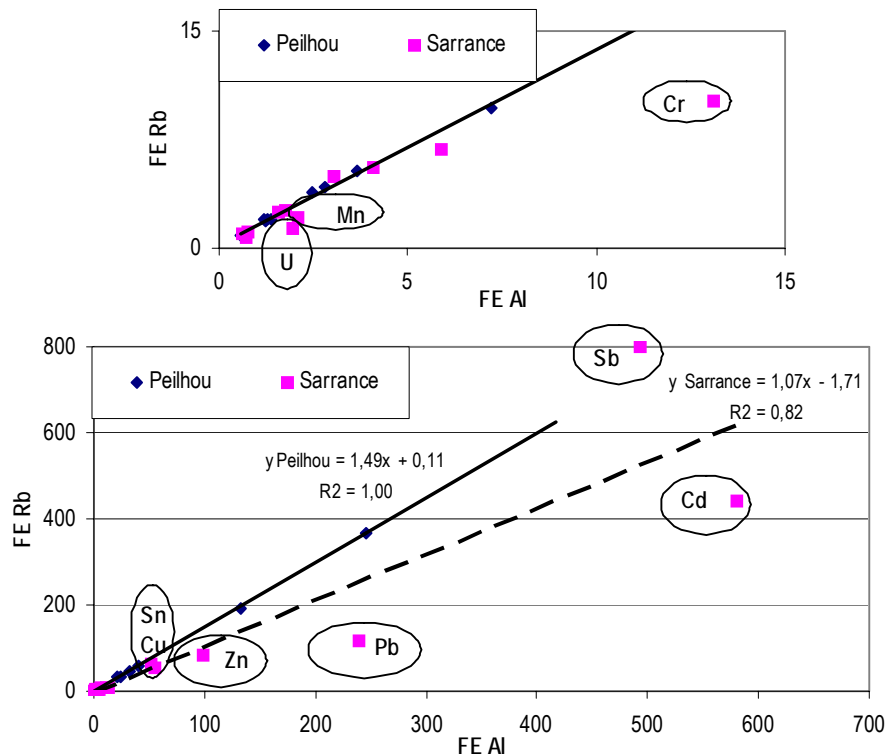


Figure 19: Facteurs d'enrichissements moyens par rapport aux éléments de référence Al et Rb.

Ce résultat montre qu'en haute vallée la source des éléments est liée au bruit de fond géologique schisteux et à la fraction minérale de l'apport de fond.  
 En basse vallée, la source des éléments est liée à des origines naturelles de la matière minérale locale calcaire ou anthropiques (Al) et de l'apport de fond.

#### IV.1.2. La source marine

Pour quantifier la contribution terrestre et marine des éléments (Na, Mg, K et Ca) dans les particules atmosphériques l'approche de Négrel et Roy, 1998, dans les précipitations est adaptée pour les particules atmosphériques. Na est l'élément marin de référence (Mref) et Al est l'élément terrestre de référence (Tref). La contribution de Na par les poussières minérales est estimée à partir de l'abondance et du rapport Na/Al dans les schistes (0.143, Reimann et Caritat, 1998) dans l'équation (1). La contribution de Na(Mref) est estimée à partir de l'équation (2). Enfin, la contribution des éléments X (Mg, K et Ca) est déterminée à partir de l'équation (3) ou  $(X/Na)_M$  est le rapport des éléments dans les aérosols marins (Nair et al., 2005, tableau 9).



$$Na_T = Al_p \times \left( \frac{Na}{Al} \right)_{Tref} \quad (1)$$

$$Na_{Mref} = Na_p - Na_T \quad (2)$$

$$X_M = Na_{Mref} \times \left( \frac{X}{Na} \right)_M \quad (3)$$

où : p : concentration de l'élément dans les particules atmosphériques  
 T : référence terrestre  
 M : référence marine.

Tableau 9: Comparaison des rapports élémentaires des éléments K, Na, Mg et Ca de la vallée d'Aspe avec la croûte continentale de surface, les aérosols marins, et les poussières urbaines.

	K/Na	Mg/Na	Al/Ca	Ca/Na
Reimann et Caritat, 1998				
schiste	2.1	1.2	4.1	1.7
granite	13.2	0.2	8.1	3.6
limestone	0.5	0.67	0.01	63
Nair et al., 2005				
prés des côtes	0.22-0.55 (0.36)	0.03-0.12 (0.08)		0.012-0.037 (0.028)
océan	0.04-0.09 (0.065)	0.08-0.46 (0.20)		0.08-0.15 (0.10)
Ooki et al., 2002				
PM1.1 urbain	1.8-2.7			
incinération ordure ménagère	1.2-1.7			
Viana et al., 2005				
poussière minérale (argiles)			1.5	
poussière de route (urbain)			0.6	
Vallée Aspe	0.18-1.31 (0.64)	0.14-0.66 (0.29)	(0.5-2.3) 1.0	0.26-4.77 (1.52)

Les contributions marines moyennes de Na, Mg, K et Ca, exprimées en pourcentage (%), sont respectivement pour la haute vallée 75%, 9%, 37% et 7%, et pour la basse vallée 83%, 11%, 46%, 10%.

La contribution marine de Na représente 75 à 83%, du Na total mesuré, détermine l'origine prépondérante de cet élément. En haute vallée, on observe (figure 20) une corrélation moyenne de Na avec les masses d'air de secteur océanique (NO) ( $R=0.30$ ,  $p=0.045$ ). En basse vallée, il n'y a pas de corrélation du secteur océanique avec Na ( $R=0.23$ ,  $p=0.22$ ). Ce résultat montre, encore, que la haute vallée est soumise au transport à grande échelle et que la composition en particule atmosphérique dépend des flux synoptiques. Des contributions de Na plus importantes dans la basse vallée suggèrent des apports anthropiques liés à l'apport minéral (Al) (chapitre III.2.4.1).

Contrairement à la contribution marine des éléments Na, Mg, Ca et K dans les précipitations (Négreel et Roy, 1998, Schmitt et Stille, 2005) où Mg est le second élément le plus abondant, dans la vallée K est le second élément dans les dépôts humides. L'élément K dans la vallée peut trouver son origine dans les aérosols biogéniques naturels ou anthropiques des feux de biomasse ou des fertilisants issus de l'agriculture (Yamasoe et al., 2000, Samara, 2005).

La source marine des aérosols correspond à 1.5% des aérosols dans la vallée d'Aspe et à 10% des éléments analysés dans cette étude (chapitre II.2.5). En hiver, la contribution marine montre une bonne corrélation avec les flux synoptiques du secteur nord océanique. En été, le flux synoptiques de sud-ouest ne montre pas une bonne corrélation de Na marin du fait de la source prépondérante des poussières remobilisées (chapitre III.2.1.1).

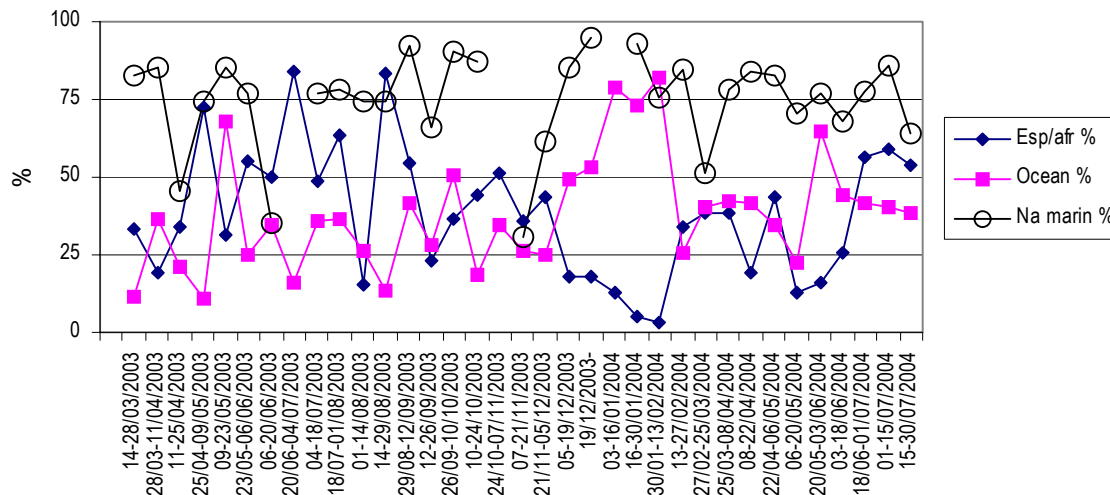


Figure 20: Contribution marine (%) de Na en haute vallée et représentation des composantes du flux synoptique des masses d'air des secteurs océanique (N-O) et Espagne/Afrique (S-O).

### IV.1.3. Les sources anthropiques (industrielles et trafic routier)

#### IV.1.3.1. Identification des sources anthropiques à l'aide des rapports élémentaires

Les rapports élémentaires des éléments issus du trafic routier, de l'incinération des déchets (un secteur prépondérant sur les émissions anthropiques (CITEPA, 2005), des schistes et des roches calcaires (caractéristiques du bruit de fond géologique de la vallée d'Aspe) sont représentés dans la figure 21.

Les rapports élémentaires des émissions de l'industrie manufacturière ne sont pas traités car les diverses industries engendrent des émissions d'ETM spécifiques à leur activité. Les rapports d'émissions de l'industrie manufacturière n'expliquent pas la contribution majoritaire des éléments Zn, Cu, Sb et Pb dans la vallée (chapitre A). De plus, l'éloignement de la vallée par rapport aux grandes manufactures supposent un impact peu significatif des émissions industrielles qui entraînent généralement des dépôts dans un rayon limité (Williamson et al., 2004, Schintu et al., 2005). L'étain n'est pas traité dans ce chapitre car les inventaires des émissions anthropiques sont approximatifs et peu de données sont disponibles dans la bibliographie.

Les signatures élémentaires caractéristiques du trafic routier ont été définies dans le tunnel du Somport par les rapports : Zn/Pb, Zn/Sb et Cu/Sb (chapitre I.3.3).

De nombreuses études ont montré que le rapport Cu/Sb est pertinent pour suivre le trafic routier (Weckwerth, 2001 et Sternberck et al, 2002, Lin et al., 2005, chapitre A). Dans la vallée Cu/Sb a une valeur moyenne de  $5.4 \pm 3.5$  qui est comprise dans la gamme des valeurs proposées par la bibliographie et de celles mesurées dans le tunnel du Somport (partie I). Néanmoins, ce rapport n'est pas corrélé avec l'intensité du trafic routier. Du 27/02 au 18/06/2004 les rapports sont similaires entre les deux sites de la vallée. Il semble que ce rapport ne conserve pas son origine liée à la source du trafic routier et qu'il soit représentatif des émissions globales anthropiques. Le rapport Cu/Sb est également caractéristique de l'incinération des déchets (incinérateurs) avec un rapport de  $1.3 \pm 0.4$  pour Sternberck et al., 2002 et de  $1.4 \pm 0.8$  pour Azimi, 2004, en région parisienne.

De plus, en représentant Zn/Pb et Zn/Sb en fonction de Cu/Sb : on observe un mélange de sources anthropiques avec la matière minérale locale. Les rapports Zn/Pb et Cu/Sb des échantillons prélevés en hiver dans la haute vallée, correspondent aux valeurs mesurées dans le tunnel du Somport et dans les aérosols parisiens (Azimi, 2004). Le trafic routier du transport de fond de secteur nord (chapitre III.2.2) serait donc caractérisé en haute vallée par le rapport Zn/Pb et Cu/Sb. Tandis qu'en basse vallée Zn/Pb se rapproche plus significativement du pôle de l'incinération des déchets.

Le rapport Zn/Sb montre une origine de ces éléments également liée à l'incinération des déchets ménagers et au trafic routier. La représentation de Zn/Sb en fonction de Cu/Sb montre une origine commune du zinc et du cuivre et particulièrement dans la basse vallée ( $R^2 = 0.85$ ). L'enrichissement de l'antimoine par des sources régionales et de secteur ouest (III.2) montrent des rapports Zn/Pb, Zn/Sb et Cu/Sb similaires (voire identiques) au pôle incinération des déchets.

Le rapport de Zn/Pb en fonction de Zn/Sb révèle une autre source atmosphérique qu'on observe particulièrement dans la haute vallée et en hiver. Cette source n'est pas liée aux apports du cuivre et semble correspondre à une source du zinc qui n'est pas répertoriée par le CITEPA, 2005. Elle pourrait correspondre à une source biogénique. Ainsi, les apports en Zn en hiver ne correspondraient pas à la source du trafic routier en France mais aux émissions des automobiles du secteur atlantique nord ou à une source non répertoriée. Les rapports élémentaires de Zn/Pb, Zn/Sb et Cu/Sb montrent que la basse vallée est soumise à la pollution de l'incinération des déchets ménagers qui peuvent trouver leur origine dans le piémont pyrénéen (chapitre A) mais également dans les apports globaux du continent européen.

Les rapports élémentaires avec le cadmium (résultats non présentés) définissent une dilution des échantillons entre les composantes crustales et l'incinération des déchets. Azimi, 2004, a également évalué

l'enrichissement du cadmium en Île-de-France lié à l'incinération des déchets ménagers. Toutefois, cet élément semble ne pas conserver le rapport lié à cette source mais il a la particularité de caractériser un mélange de sources atmosphériques.

Le rapport Al/Ca, dans l'étude de Viana et al., 2005, peut aussi être utilisé comme traceur du trafic routier. Toutefois dans la vallée son origine semble caractériser la lithologie de la vallée (tableau 9). En effet Cu/Sb et Zn/Pb en fonction de Al/Ca montrent un mélange d'une source atmosphérique avec le bruit de fond de la basse vallée et de la haute vallée d'Aspe. Dans cette étude la variabilité de l'aluminium et du calcium correspond au mélange du matériel minéral local (particulièrement en été) avec le dépôt minéral atmosphérique. En hiver, Zn/Pb a une valeur plus élevée qui correspond à l'enrichissement du transport à grande échelle de secteur nord (chapitre III.2.2).

Le rapport K/Na est également intéressant pour confirmer leur origine liée aux combustions (Pakkanen et al., 2001) et plus particulièrement à l'incinération des déchets ménagers (Ooki et al., 2002, tableau 9). Ooki et al., 2002, ont déterminé une valeur comprise entre 1.2 et 1.8 dans des aérosols au Japon issus de l'incinération des déchets. La représentation de K/Na en fonction de Al/Ca montrent que le sodium et la potassium en haute vallée ont une autre origine atmosphérique que les aérosols minéraux et marins.

**En conclusion,**

Les rapports élémentaires mesurés proches des sources d'émissions et en fonction des inventaires des émissions anthropiques atmosphériques permettent de définir la contribution des émissions anthropiques dans la vallée d'Aspe. Ainsi, le rapport Zn/Pb en fonction de Cu/Sb semble discriminer les émissions du trafic routier de l'incinération des ordures ménagères. Le rapport Zn/Sb montre une discrimination des sources en fonction de Zn/Pb. Toutefois la source atmosphérique principale du zinc (du transport à grande échelle du secteur nord) n'est pas identifiée, elle suggère un apport biogénique qui est une des sources atmosphériques prépondérantes non évaluée (chapitre A).

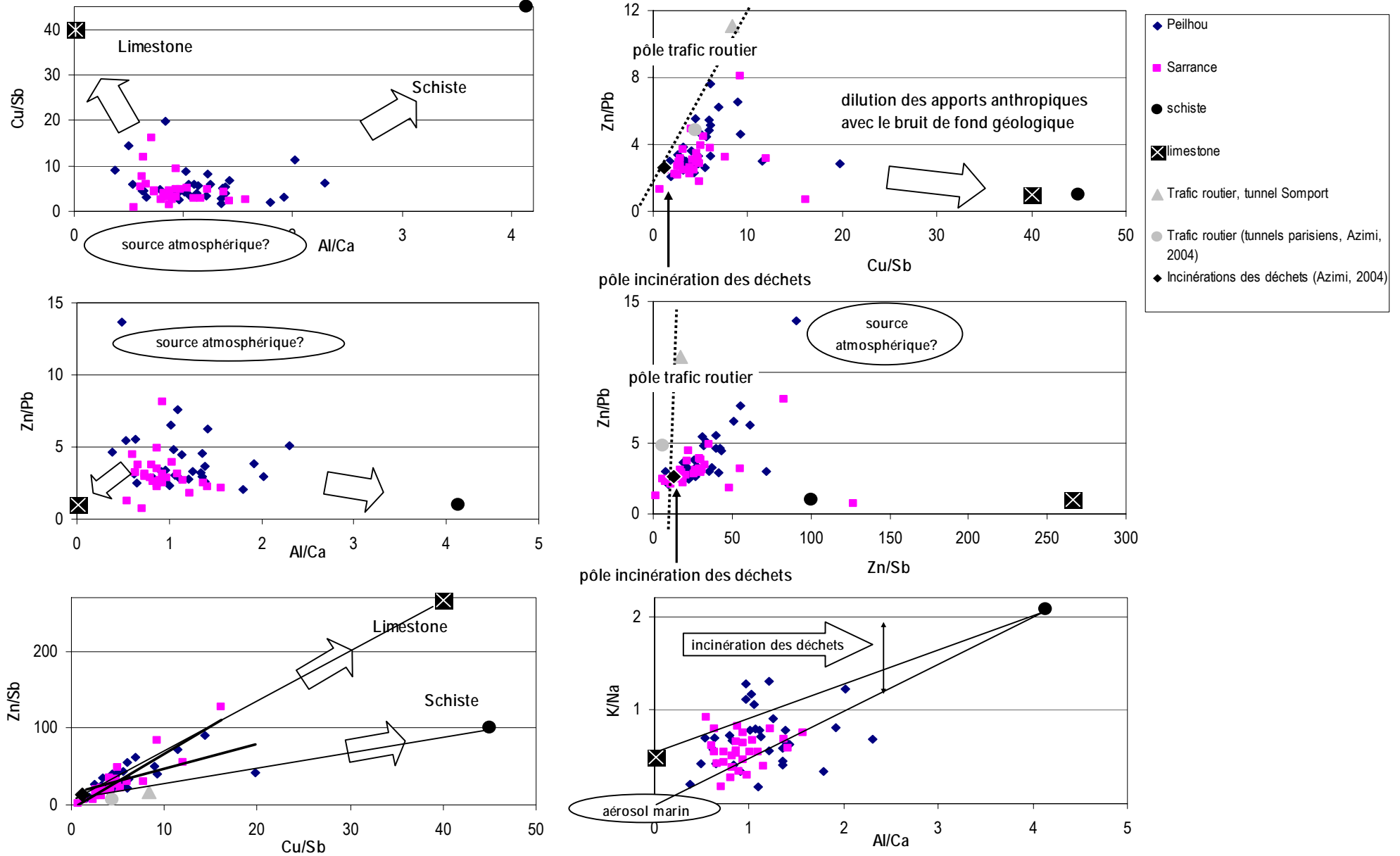


Figure 21 : Rapports élémentaires de Al, Ca, Zn, Cu, Sb, Pb, Na et K dans les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe, des sources d'émissions anthropiques et du bruit de fond géologique.

## IV.2. Identification de l'origine du plomb par ses signatures isotopiques

La composition isotopique du plomb est étudiée pour identifier et quantifier l'origine du plomb dans les particules atmosphériques de la vallée ainsi que pour évaluer son évolution temporelle. La variabilité spatio-temporelle des signatures isotopiques du plomb dans la vallée d'Aspe est étudiée en fonction des concentrations, des facteurs d'enrichissements et des conditions synoptiques. Enfin, les compositions isotopiques du plomb dans les dépôts humides et les particules atmosphériques sont comparées afin de définir les processus qui contrôlent les apports en plomb.

### IV.2.1. Comparaisons des signatures isotopiques du plomb dans les particules

#### IV.2.1.1. Les signatures isotopiques en France et dans la Vallée d'Aspe

Les signatures isotopiques moyennes du plomb  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , dans la vallée d'Aspe sont respectivement de  $1.152 \pm 0.006$ ,  $2.110 \pm 0.006$  et  $2.424 \pm 0.008$ .

Les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans les particules atmosphériques de la vallée sont comparés avec les aérosols prélevés en France entre 1990 et 2003 dans les villes et les massifs montagneux (figure 22).

Les villes entre 1993 et 1999 enregistrent un plomb non radiogénique compris entre 1.104 (Nantes, Monna et al., 1997) et 1.143 (Grenoble, Bollhofer et Rosman, 2001). Avant 2000, les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  inférieurs à 1.12 sont associées à l'impact des émissions du plomb automobile. Les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mesurés dans le tunnel du Somport montrent également une source non radiogénique liée au trafic routier (figure 23, partie I). Des valeurs plus radiogéniques montrent la proximité des sources industrielles (Monna et al., 1997, Bollhofer et Rosman, 2001). A Metz en 2003, des valeurs de  $1.153 \pm 0.002$  indiquent l'impact des émissions industrielles sur les émissions actuelles du trafic routier (Cloquet et al., 2006).

Les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (compris entre 1.133-1.143) et  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (compris entre 2.406-2.416,) mesurés dans les Alpes (Veysseyre et al., 2001a) montrent une source en plomb non radiogénique par rapport à la vallée d'Aspe. Ce plomb correspond au mélange des masses d'air locales et régionales industrielles et urbaines (Veysseyre et al., 2001a). Les valeurs du  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mesurées en 1990 dans les Pyrénées (Grousset et al., 1994), témoignent de la contribution d'une source du plomb radiogénique issue du plomb crustal qui correspondrait au bruit de fond des Pyrénées (Ariés, 2001, partie I).

La composition moyenne du  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) dans la vallée d'Aspe est similaire aux mesures réalisées sur des cendres d'usines d'incinération de  $1.154 \pm 0.003$  ( $2.107 \pm 0.003$ ) (Carignan et al., 2005). Ce plomb, également mesuré par Monna et al., 1997, représente la composante moyenne industrielle en France.

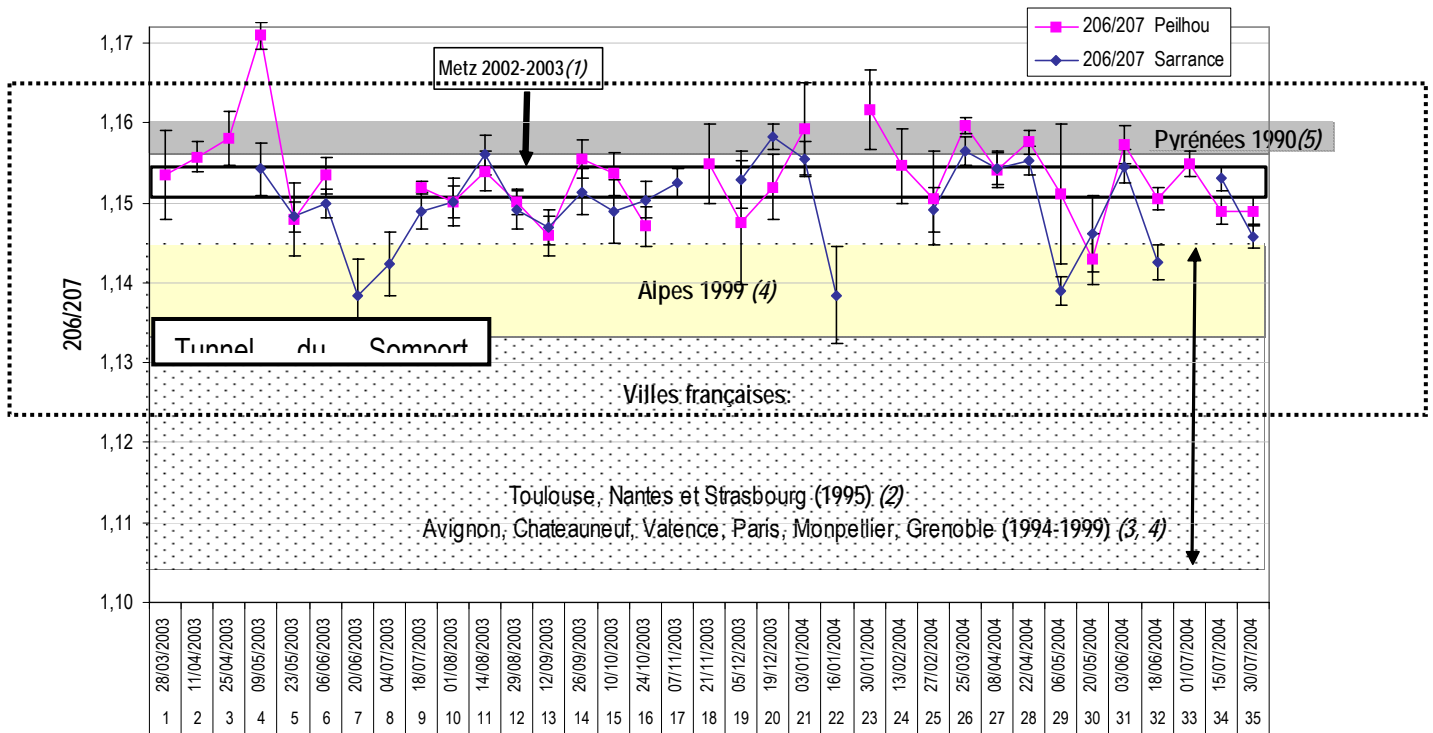


Figure 22 : Rapport isotopique du plomb 206/207(2s) dans la vallée d'Aspe en 2003/2004, dans les aérosols urbains français, (1, 2, 3,4), et dans les massifs de montagne des Alpes (4) et des Pyrénées (5).

(1) Cloquet et al., 2006, (2) Monna et al., 199, (3) Bolhlofer et Rosman, 2001, (4) Veyseyre et al., 2001, (5) (Grousset et al., 1994).

La composition isotopique moyenne du plomb dans les particules atmosphériques de la vallée correspond au plomb mesuré dans la ville de Metz en 2003 (Cloquet et al., 2006). Les valeurs les plus radiogéniques sont similaires au plomb mesuré en 1990 dans les Pyrénées (Grousset et al., 1994). Les signatures isotopiques du plomb dans la vallée sont plus radiogéniques que dans les aérosols des villes françaises et des Alpes avant 2000. Le plomb atmosphérique actuel témoigne donc d'un mélange de sources naturelles, d'émissions industrielles et d'émissions liées au trafic routier.

#### IV.2.1.2. Evolution des rapports isotopiques du plomb et du trafic routier dans la vallée

Les signatures isotopiques du plomb dans les particules atmosphériques de la vallée d'aspe sont plus radiogéniques que dans les aérosols en bordure d'autoroute de 1.135 (2.120) (Véron et al., 1999) et dans le tunnel du Somport de 1.138 (2.125) (partie I). Les rapports isotopiques du plomb (tableau 10) se recoupent aux valeurs du  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) mesurées dans des poussières en bord de route et dans le tunnel du Somport avec respectivement 1.137 - 1.161 (2.098 - 2.114) (Varrica et al., 2003), 1.145-1.155 (Franssens et

al., 2004) et  $1.164 \pm 0.009$  ( $2.105 \pm 0.007$ ) (partie I). Les essences sans plomb émettent actuellement du plomb plus radiogénique (Veysseyre et al., 2001a, chapitre E).

Dans la vallée d'Aspe, la composition isotopique du plomb n'évolue pas en fonction du trafic routier (figure 23). Les signatures  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  significatives d'un apport anthropique, inférieures à 1.14, ont été mesurées en basse vallée (Sarrance) pour les périodes S7 (juin 2003), S22 (janvier 2004) et S29 (avril/mai juin 2004).

En été, lors du pic d'intensité du trafic routier, les particules atmosphériques enregistrent un plomb ( $^{206}/^{207}$ ) moins radiogénique (1.142-1.156) que les dépôts humides (1.148 à 1.205) (chapitre F). Néanmoins, les valeurs dans les aérosols sont similaires entre la basse et la haute vallée. Les apports du plomb non radiogéniques ne sont donc pas liés au trafic routier dans la vallée d'Aspe. Ses sources semblent issues majoritairement de la mise en suspension des particules.

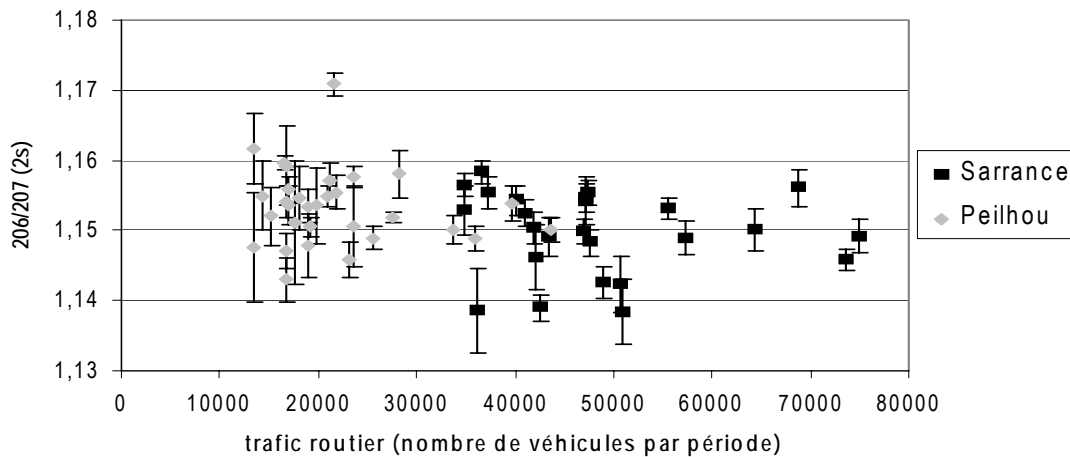


Figure 23: Evolution des rapports isotopiques du plomb  $^{206}/^{207}$  et du trafic routier à Sarrance et Peilhou.

Le suivi des rapports isotopiques du plomb dans les particules atmosphériques et les dépôts humides, sur 14 jours de prélèvement, ne permet pas de suivre l'impact du trafic routier actuel dans la vallée d'Aspe. Néanmoins, dans la perspective d'une augmentation du transport routier (chapitre A), les résultats des traceurs sources du plomb émis par les automobiles dans le tunnel du Somport (partie I) permet d'envisager un suivi du trafic.

#### IV.2.1.3. Comparaison avec les dépôts humides

Les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) moyens dans les dépôts humides respectivement dans la basse et dans la haute vallée de 1.159 (2.100) et de 1.159 (2.102) sont plus radiogéniques que dans les particules respectivement de 1.150 (2.109) et 1.153 (2.110). Les gammes de valeurs des signatures isotopiques du plomb sont moins fluctuantes dans les particules atmosphériques (figure 24).



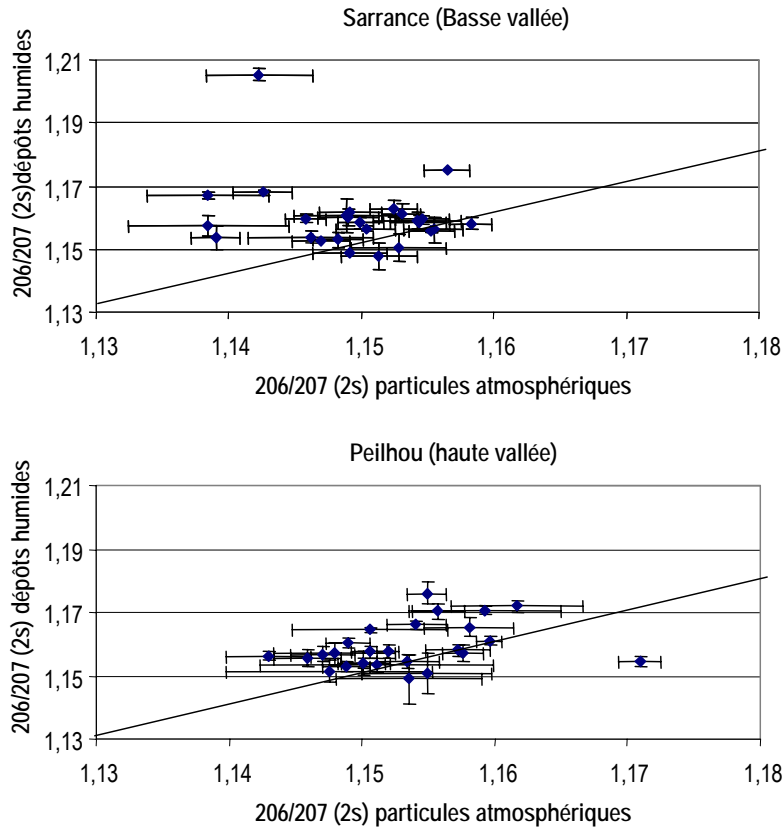


Figure 24 : Rapport isotopique du plomb  $^{206}/^{207}(2s)$  dans les dépôts humides en fonction des particules atmosphériques dans la basse (Sarrance) et la haute (Peilhou) vallée d'Aspe.

La fraction soluble des dépôts humides comporte la part la plus importante du plomb anthropique (chapitre A) car elle intègre le lessivage de la colonne d'air (12 000m) et la part des dépôts secs de la vallée. Alors que les particules atmosphériques correspondent aux aérosols de basse altitude. Néanmoins, la fraction humide comporte une composition isotopique plus radiogénique que dans les particules (figure 24) et particulièrement dans la basse vallée.

Les dépôts humides plus radiogéniques peuvent être expliqués (i) par des apports d'aérosols troposphériques dont l'origine anthropique est la source industrielle et (ii) des sources locales (lithologique et anthropique). Le plomb dans les particules atmosphériques indique un enrichissement significatif lié plutôt aux particules fines (chapitre III.1) qui correspond aux pollutions anthropiques.

Ces résultats mettent en évidence des origines différentes du plomb liées aux matrices de collectes ainsi qu'à la granulométrie des aérosols. Il semble donc que les particules atmosphériques intègrent plus significativement la pollution atmosphérique de la basse troposphère caractérisée par une source du plomb peu radiogénique.

## IV.2.2. Origine du plomb dans la basse et la haute vallée d'Aspe et bilan isotopique

### IV.2.2.1. Compositions isotopiques du plomb

Les valeurs moyennes du  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) à Sarrance et à Peilhou sont respectivement de  $1.150 \pm 0.006$  ( $2.111 \pm 0.006$ ) et de  $1.153 \pm 0.005$  ( $2.109 \pm 0.006$ ). Les compositions isotopiques de la haute vallée (Peilhou) montreraient l'influence d'une source radiogéniques plus importantes que la basse vallée (Sarrance) (tableau 10).

Tableau 10: Les rapports isotopiques moyens du plomb 206/207, 208/207 et 208/206 dans particules atmosphériques de la basse (Sarrance) et haute (Peilhou) vallée d'Aspe 2003/2004

	206/207	208/207	208/206
Basse vallée (Sarrance)			
moyenne (n=31)	$1.150 \pm 0.006$	$2.421 \pm 0.009$	$2.111 \pm 0.006$
minimum	1.138	2.396	2.121
maximum	1.158	2.436	2.098
Haute vallée (Peilhou)			
moyenne (n=28)	$1.153 \pm 0.005$	$2.426 \pm 0.007$	$2.109 \pm 0.006$
minimum	1.143	2.406	2.118
maximum	1.171	2.443	2.09

n: nombre d'échantillons

Les sources en plomb moins radiogéniques dans la vallée indiquent :

Des sources locales : (i) le trafic routier (essence, huile moteur, huile des systèmes de freinages,...partie I), (ii) les combustion locales biogéniques, le chauffage au fioul et au bois (Aberg et al., 1999, Chiarada et Cupelin, 2000) ou (iii) le plomb ancien issu des essences plombées.

des sources extérieures : des industries régionales (Véron et al., 1999, Franssens et al., 2004) peuvent également expliquer des apports moins radiogéniques qui dépendent de la direction du vent (Franssens et al., 2004).

Les sources du plomb radiogénique s'expliquent par :

- la remobilisation des particules locales minérales (partie I).
- les sources extérieures : (i) des industries régionales (Véron et al., 1999, Mukai et al., 2001) ou (ii) du transport de fond du continent ouest européen (Flament et al., 2002) ou encore (iii) des particules sahariennes (Grousset et al., 1994).

Les particules atmosphériques dans la basse et la haute vallée ont une composition isotopique homogène en comparaison des mesures réalisées dans et à l'extérieur du tunnel du Somport (figure 25). Les valeurs plus

radiogéniques en haute vallée correspondent aux poussières et aux aérosols prélevés à l'extérieur et dans tunnel du Somport. L'érosion et le transport éoliens sont les processus prépondérants du plomb dans les particules atmosphériques de la haute vallée d'Aspe. En basse vallée, les sources anciennes et actuelles du trafic routier, ainsi que le chauffage domestique, expliquent des valeurs non radiogéniques du plomb. Toutefois, dans la vallée les valeurs moyennes de la composition du plomb montrent l'influence de la pollution de fond.

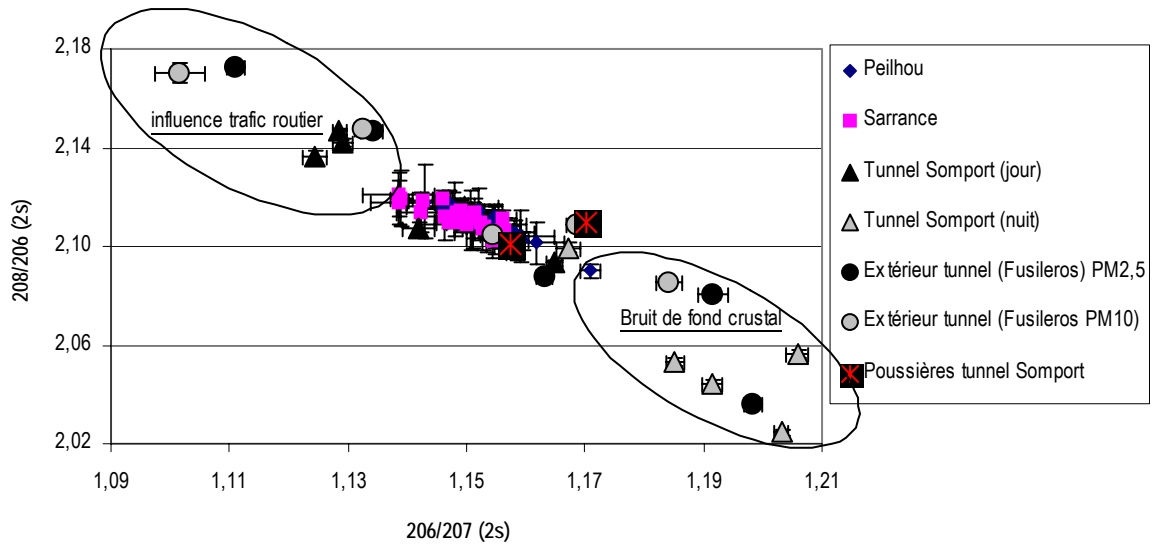


Figure 25 : Rapports isotopiques du plomb 208/206 en fonction du 206/207 dans la basse vallée (Sarrance), la haute vallée (Peillhou) et dans le tunnel du Somport et à sa sortie (Fusileros) (partie I).

*Compositions isotopiques du 206/207 du plomb dans la basse et la haute vallée :*

Les rapports isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans les particules atmosphériques sont représentés à Sarrance (BV) en fonction de ceux de Peillhou (HV) (figure 26).

La plupart des périodes enregistrent un plomb entre 1.14-1.16 avec des points proches de la bissectrice. Seuls quatre points se détachent de la bissectrice ( $\text{RSD} > 0.04\%$ ) : avec un apport de plomb plus radiogénique à Peillhou pour P4, P29 et P32 et à Sarrance pour S19, S20. Ces résultats indiquent qu'en décembre le site de Peillhou subit des apports particuliers peu radiogéniques de plomb (1.148-1.152) comparés à Sarrance (1.153-1.158). Alors qu'en mai et juin, les apports de plomb sont significativement plus radiogéniques à Peillhou (1.151-1.171).

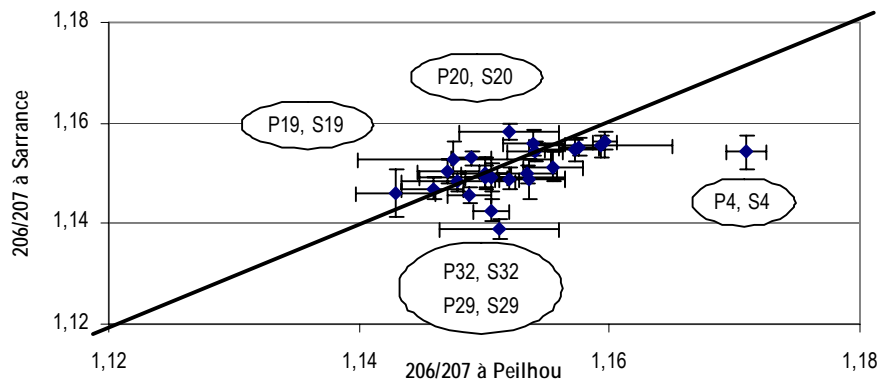


Figure 26 : les rapports isotopiques du plomb 206/207 de Sarrance (Basse vallée) en fonction de Peilhou (haute vallée).

Ces résultats montrent que :

- (i) la vallée est soumise au mélange du plomb crustal et du trafic routier local, du chauffage domestique et du transport à grande échelle.
- (ii) l'intégration du prélèvement sur 14 jours atténue le signal d'événements particuliers dans la vallée.
- (iv) l'origine du plomb dans la basse se distingue de la haute vallée par la proximité des sources d'émissions (trafic routier, chauffage domestique, écobuage, industries) et des conditions synoptiques particulières qui permettent de mesurer les sources locales et régionales du plomb (chapitre III.2).

#### IV.2.2.2. Influence des conditions climatologiques et saisonnières

Le rapport isotopique du plomb 206/207 et les concentrations en plomb sont présentés sur la figure 27 pour chaque période de prélèvement sur les sites de la basse et de la haute vallée. Les rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/206 et 208/207 présentent une RSD respectivement de 0.07-0.20%, de 0.10-0.21% et de 0.08-0.23% (Ils sont présentés dans l'annexe 3).

Les concentrations et les facteurs d'enrichissements (FE) du plomb présentent des résultats homogènes dans la haute vallée avec respectivement  $2.3 \pm 0.9 \text{ ng/m}^3$  et  $48 \pm 25$ . Au contraire dans la basse vallée les concentrations et les FE du plomb sont plus variables et plus élevés avec respectivement  $4.0 \pm 3.5 \text{ ng/m}^3$  et  $117 \pm 155$  (figure 27). Cette variabilité de l'enrichissement du plomb conjuguée aux signatures isotopiques confirme une influence anthropique dans la basse vallée. D'une façon générale, les concentrations et les facteurs d'enrichissements sont deux fois plus importants dans la basse vallée.

*En automne (périodes 15 - 20) :* Dans la haute vallée, on observe les plus faibles concentrations ( $1.6 \pm 0.5 \text{ ng/m}^3$ ) avec une composition isotopique 206/207 (208/206) de  $1.151 \pm 0.004$  ( $2.112 \pm 0.006$ ). Au contraire, en

basse vallée, les concentrations sont plus élevées et varient de 0.8 à 5.1 ng/m<sup>3</sup> avec des FE de 17 à 830 (figure 27). Toutefois, ces périodes significatives d'apport en plomb ne montrent pas de signature isotopique non radiogénique (figure 27). En automne, le trafic routier présente la plus faible fréquentation (-46% par rapport à l'été).

Durant la période 20, les signatures isotopiques sont plus radiogéniques (1.158) dans la basse vallée, et l'enrichissement significatif correspond à un apport minéral (figures 15) qui indiquerait la source carbonatée locale (Roy, 1996).

La période 15 correspond à un enrichissement important de Zn, Cd, Cu, Pb et Sn en basse vallée dont l'origine locale se distingue de la haute vallée (chapitre III.2.3). Le plomb en basse vallée de 1.149 (<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb) caractérise la source locale anthropique, tandis qu'en haute vallée le plomb de 1.154 caractérise le bruit de fond des masses d'air de secteur ouest. La source des éléments Zn, Cd, Cu, Pb et Sn, correspondrait aux industries manufacturières de la vallée d'Aspe, ou aux émissions du trafic routier du piémont des Pyrénées (chapitres A, III.2.3). La signature du plomb 206/207 en haute vallée de  $1.154 \pm 0.003$  correspond aux émissions de incinérations d'ordures ménagères en flux d'ouest (chapitre IV.1.3, Carignan et al., 2005). Ce résultat indique que l'enrichissement des ETM dans les particules atmosphériques en flux d'ouest n'est pas lié aux émissions radiogéniques du plomb du continent nord américain.

*En été (périodes 9-14 et 33 à 35) :* Durant cette période, l'augmentation des concentrations en TSP (partie II) explique les concentrations du plomb de 3.6 et 2.4 ng/m<sup>3</sup> respectivement dans la basse et la haute vallée. Les FE ne sont pas très élevés et dans la basse vallée ils sont mêmes minimums ( $68 \pm 29$ ) (figure 27).

La période 13 présente une distribution homogène des FE et des compositions isotopiques du plomb (1.146-1.147). Ces valeurs correspondent à une source non radiogénique homogène dans la vallée qui s'explique par : (i) des conditions synoptiques de sud-ouest et du transport régional des masses d'air du versant espagnol des Pyrénées (ii) des écoulements locaux favorables à la mesure des émissions du trafic routier et (iii) à la remobilisation des particules du sol enrichies en plomb des essences avant 2000 (partie I).

*En hiver (périodes 21 à 26) :* Dans la haute vallée le plomb a une concentration de  $2.0 \pm 1.2$  ng/m<sup>3</sup>, avec composition isotopique radiogénique de  $1.157 \pm 0.004$  ( $2.105 \pm 0.003$ ) et des FE de  $39 \pm 21$ . En basse vallée les concentrations sont plus variables ( $3.3 \pm 3.0$  ng/m<sup>3</sup>) avec des FE de  $70 \pm 35$  et du plomb moins radiogénique de  $1.150 \pm 0.005$  spécifiquement pour S22.

La périodes P25 présente des signatures du plomb homogène 1.149-1.151. Les concentrations et les FE (chapitre III.2.2) des éléments témoignent d'apports locaux ou des masses d'air issues de la péninsule ibérique et du continent africain. Comme pour la période 13, les flux de sud et d'ouest entraînent des conditions d'écoulements homogènes dans la vallée qui se caractérisent par des sources peu radiogéniques de 1.146 à 1.151.

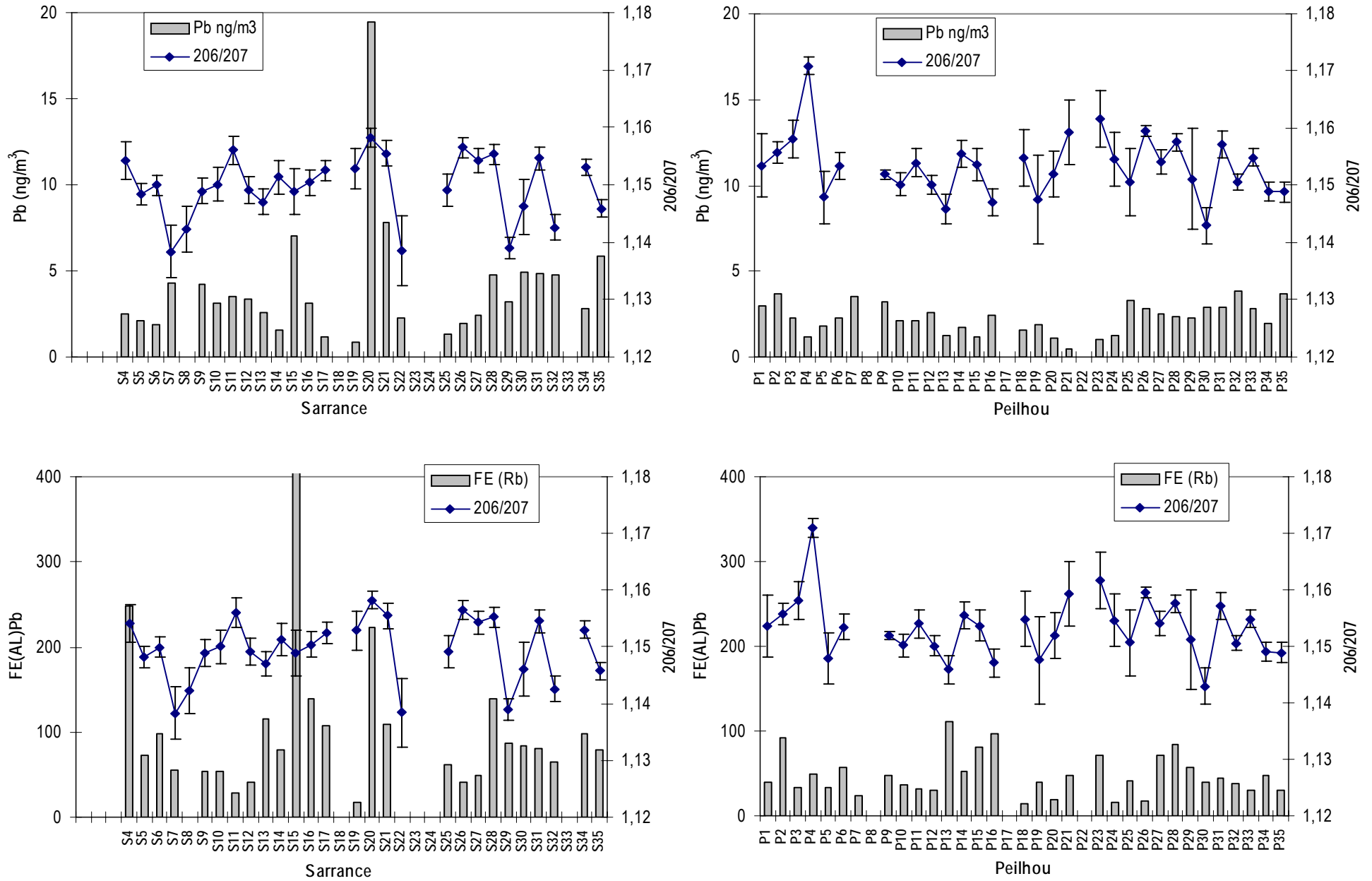


Figure 27 : Concentrations du plomb (ng/m³), facteur d'enrichissement et composition isotopique (206/207) du plomb dans la basse (Sarrance) et la haute (Peilhou) vallée en 2003/2004.

*Au printemps (périodes 1-8 et 27-32)* : Les concentrations sont maximales dans la basse vallée avec  $3.6 \pm 1.3$  ng/m<sup>3</sup> et elles sont également élevées pour la haute vallée ( $2.6 \pm 0.8$  ng/m<sup>3</sup>). Les facteurs d'enrichissements sont homogènes (excepté en S4) et les compositions isotopiques sont variables et plus radiogéniques à Peilhou avec  $1.155 \pm 0.007$  contre  $1.148 \pm 0.007$  à Sarrance.

La période 27 correspond à du plomb isotopique 206/207 identique sur les deux sites de la vallée (1.154). Les apports du plomb sont peu enrichis tandis que l'apport des éléments anthropiques est plus élevé dans la haute vallée. Le flux synoptique est de secteur ouest et les écoulements dans la vallée s'alternent avec des cas 2s et 2n (chapitre B) qui engendrent une alternance du transport des masses d'air régionales des piémonts pyrénéens (chapitre III.2.3). Le plomb mesuré en haute vallée ( $1.154 \pm 0.002$ ) correspond donc au transport régional de la pollution émise par l'incinération d'ordures ménagères (chapitre III.2.3) comme pour la période 15 ( $1.154 \pm 0.003$ ).

La période 30 présente des compositions isotopiques dans la basse vallée de 1.143 et dans la haute vallée de 1.146. Le flux synoptique du continent est européen est prépondérant (52%). Il a plu 8 jours sur 14 jours de prélèvement et les précipitations sont importantes (>50mm). Ce résultat montre une source non radiogénique différente de la source industrielle qui peut correspondre aux émissions du trafic routier local (Cu/Sb=4.7) ou aux particules du sol enrichies en plomb, ainsi qu'aux émissions du trafic routier continent est européen.

En conclusion, ces résultats indiquent une source non radiogénique du plomb dans l'atmosphère. Les sources non radiogéniques sont associées au transport des masses d'air du continent est européen et au continent africain. Les émissions en plomb du trafic routier sont actuellement peu significatives sur l'enrichissement global du plomb (Flament et al., 2002) et ne peuvent expliquer à elles seules de tels résultats. Toutefois, l'étude de Flament et al., 2002, a été réalisée dans le nord-est de la France et, la situation géographique de la vallée d'Aspe dans le sud, peut expliquer la contribution des émissions des essences plombées africaines. Les émissions anthropiques du plomb sont significatives en Europe de l'est (EMEP, 2004) et l'exploitation intensive des mines suggèrent une influence du plomb non radiogénique (Mukai et al., 2001). L'étude de la variabilité des signatures isotopiques en fonction des flux synoptiques est intéressante, toutefois, la contribution des sources atmosphériques du plomb atmosphérique n'est pas clairement identifiée. Ainsi, une étude des dépôts humides et des particules atmosphériques lors d'un événement pluvieux, des flux synoptiques et des écoulements locaux, aurait permis d'identifier la contribution du transport à grande échelle sur les émissions locales et de déterminer les processus qui contrôlent les particules dans l'air ambiant de la vallée d'Aspe.

## IV.2.2.3. Origines du plomb dans les particules atmosphériques - Bilan isotopique

La contribution des sources du plomb dans les particules atmosphériques (TSP) est calculée avec l'équation (1) (tableau 11) de la même façon et avec des hypothèses identiques que pour les dépôts humides (chapitre E partie III). La contribution de la source naturelle, industrielle et du trafic routier est estimée pour la haute et la basse vallée.

Tableau 11: Estimation de la contribution du plomb des sources naturelle(C), industrielle (B) et du trafic routier (A) dans les particules atmosphérique de la vallée d'Aspe.

$$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} (\text{TSP}) = A \times ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} (\text{T}) + B \times ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} (\text{I}) + C \times ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} (\text{N}) \quad (1)$$

Contribution du plomb dans l'équation (1)	Trafic routier A	Industrielle B	Naturelle C
cas n°1	0,10	inconnue	C=0,9-B
cas n°2	inconnue	0,6	C=A-0,4
cas n°3	A=C-0,4	0,6	inconnue
cas n°4	0,28-0,31	B=C-0,72(0,69)	inconnue

Ces estimations montrent que le trafic routier a une incidence peu variable sur le plomb de la vallée d'Aspe. Dans la basse vallée, il varie de 20 à 21.2% et dans la haute vallée il est constant avec 19.5%. Ce résultat montre un impact global du trafic routier dans la vallée. La contribution industrielle est la plus importante avec 67-69% de moyenne. Cette contribution est plus variable (53-74%) dans la haute vallée, ce qui lui confère la caractéristique d'un site de fond soumis au transport à grande échelle et au flux synoptique. La composante naturelle est donc plus faible dans la basse vallée et moins variable (10-17%).

L'impact du plomb des émissions du trafic routier et des industries est plus important dans les particules atmosphériques que dans les dépôts humides. L'origine de la source industrielle dans la vallée est le transport à grande échelle et régional. Cette contribution est identique à celle des villes françaises (Bollhöfer et Rosmann, 2002, et Flament et al., 2002), et montrent que le plomb anthropique issu du trafic routier est remplacé dans l'atmosphère par la composante naturelle et la composante industrielle.



En conclusion, les apports du plomb dans la vallée se caractérisent par l'érosion et le transport des particules lithologiques (radiogéniques) et par les émissions anthropiques du transport à grande échelle moins radiogéniques (figure 29).

Dans la basse vallée, les poussières du sol ont gardé la composition du plomb ancien des essences. Et, des différences lithologiques de roches carbonatées expliquent des facteurs d'enrichissement élevés et des rapports isotopiques plus radiogéniques. Le trafic routier a une influence moindre que d'autres sources de combustions comme le chauffage domestique ou l'écobuage. Les sources anthropiques du piémont pyrénéen sont mises en évidence dans la basse vallée en flux de nord. La contribution de l'UIOM située à 50km de la basse vallée semble être prépondérante. Les flux d'ouest entraînent des écoulements nord-sud ou sud-nord dans les vallées pyrénéennes, et, se caractérisent par des signatures élémentaires et des rapports isotopiques du plomb significatifs de l'incinération des déchets ménagers.

Des situations particulières de flux de sud et d'est montrent des apports anthropiques caractéristiques de sources non radiogéniques des pays industrialisés (1.143-1.151). Les apports extérieurs à la vallée montre un enrichissement des concentrations du plomb moins élevées que le plomb local naturel ou anthropique.

Ainsi, le plomb atmosphérique dans la vallée d'Aspe est majoritairement constitué du mélange des sources locales naturelles, de la pollution global du trafic routier actuel et ancien et de l'incinération des ordures ménagères (pôle industriel) (figure 28).

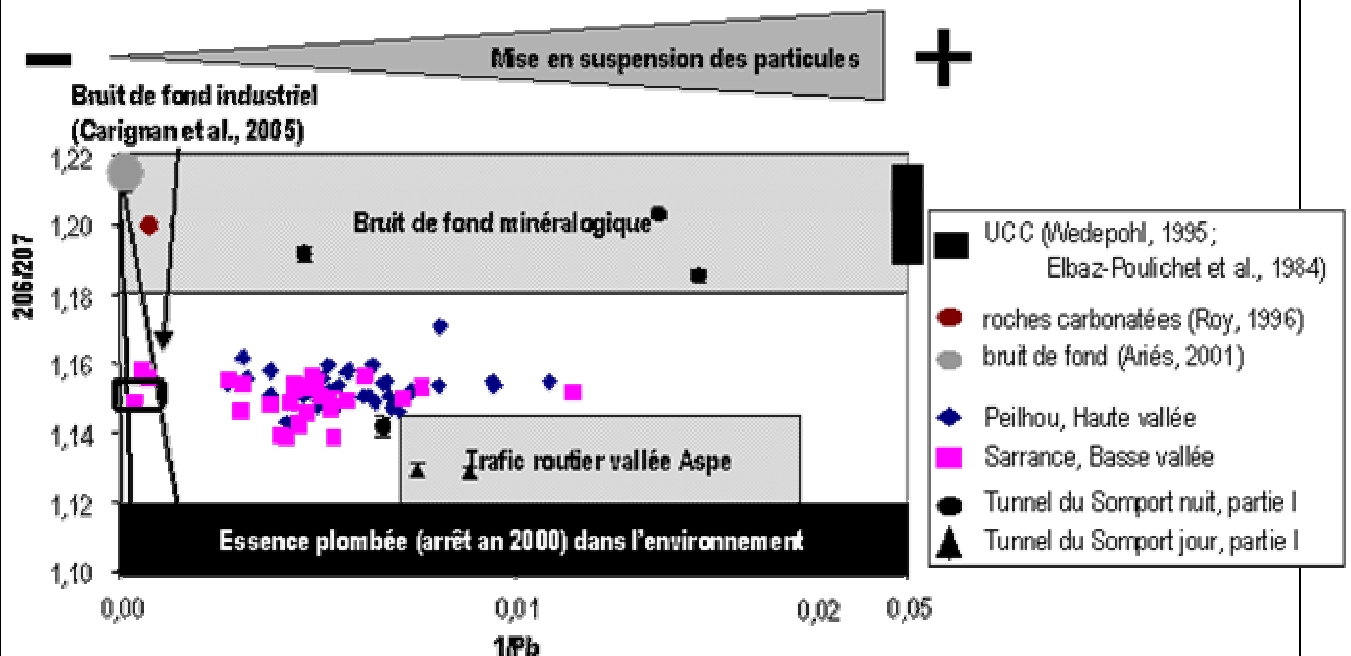


Figure 28: Rapport isotopique du plomb 206/207 en fonction des concentrations du plomb 1/Pb (mg/Kg)

## Conclusion

Le prélèvement des particules atmosphériques dans la basse et la haute vallée d'Aspe durant 16 mois a permis de définir la composition des éléments inorganiques traces et des éléments majeurs dans l'air ambiant de la vallée d'Aspe. Les concentrations, les rapports élémentaires et les rapports isotopiques du plomb ont montré que la vallée d'Aspe était peu affectée par des sources de contamination directes et que l'apport minéral local explique en majeure partie la composition des particules.

Les concentrations des particules et des éléments majeurs (Al, Na, Mg, K et Ca) présentent des variabilités saisonnières liées aux précipitations et à la mise en suspension des particules. Les éléments définis comme anthropiques (Sb, Cd, Zn, Cu, Pb et Sn) constituent la fraction fine des particules du transport à grande échelle et la fraction grossière des sols de la vallée. L'apport anthropique est significatif en basse vallée, il est issu des émissions locales principalement en automne (combustion de la biomasse, chauffage domestique) et du piémont pyrénéen (des centres urbains, des industries manufacturières et UIOM). Le blocage des masses d'air en basse altitude favorise le confinement des éléments anthropiques. En haute vallée, l'influence du transport des masses d'air du sud de la péninsule ibérique et du continent européen, peu fréquent, entraîne un enrichissement des particules atmosphériques de la vallée d'Aspe. Des situations de flux d'ouest ont également montré un impact des polluants dans la vallée. Le zinc est un élément caractéristique du transport à grande échelle du secteur nord et l'antimoine caractérise le transport de secteur ouest.

Durant la période estivale, le calcium et l'aluminium ont permis d'évaluer l'importance de la source lithologique de la basse vallée (calcaire) et de la haute vallée (schiste). Bien que l'intensification du trafic routier dans la vallée soit importante durant la période estivale, l'origine anthropique des éléments n'est pas mise en évidence, du fait de la mise en suspension des poussières du sol qui sont prépondérantes.

Les rapports élémentaires (Zn/Pb, Cu/Sb, Zn/Sb et Al/Ca) discriminent les apports globaux des émissions du trafic routier et de l'incinération des ordures ménagères ainsi que de la composante minérale locale. La source atmosphérique principale du zinc n'est pas identifiée, elle suggère un apport biogénique. Toutefois une source industrielle non répertoriée n'est pas exclue.

Les rapports isotopiques du plomb ont également montré que les émissions prépondérantes anthropiques étaient liées à l'incinération des déchets ménagers. L'antimoine et le cuivre caractérisent les émissions des UIOM. Mais l'antimoine semble plus spécifique à la source UIOM et le cuivre à la source automobile.

Les rapports isotopiques du plomb ont permis de distinguer les sources issues du transport de fond (non radiogénique) des secteurs sud de celles caractéristiques du trafic routier et de l'exploitation minière. Cependant, les apports extérieurs à la vallée montrent un enrichissement des concentrations du plomb moins élevées que le plomb local naturel ou anthropique (trafic routier, combustion du chauffage domestique et des feux de biomasse). Des apports en plomb dans la vallée se caractérisent par la remise en suspension de particules crustales (radiogéniques) en haute vallée et de poussières du sol moins radiogéniques qui ont

gardé la composition du plomb ancien des essences particulièrement dans la basse vallée. La composition isotopique du plomb atmosphérique actuel témoigne d'un mélange de la source naturelle et des émissions industrielles prépondérantes, avec une composante naturelle non négligeable dans la vallée. Néanmoins, le plomb, des essences avant 2000, persiste dans l'environnement et les particules remobilisées et issues du transport à grande échelle garde une composition originelle.

## Bioindications spatiales et saisonnières des lichens



## Résumé

L'utilisation des lichens pour leur caractéristique bioaccumulatrice permet d'évaluer la qualité de l'air (chapitre A). Cette technique présente l'avantage de réaliser un bilan des dépôts atmosphériques des éléments métalliques, mais aussi, d'évaluer l'impact sur le milieu vivant. Contrairement aux études sur les aérosols et les dépôts humides, elle s'avère peu onéreuse et facile à mettre en œuvre. L'étude des lichens permet de caractériser les dépôts secs et humides en zone de montagne et les processus qui les contrôlent.

La large répartition géographique des lichens dans la vallée d'Aspe a permis un échantillonnage conséquent couvrant toute la vallée selon l'axe nord-sud et avec un gradient altitudinal. Les concentrations des éléments traces et des éléments mineurs, ainsi que les rapports isotopiques du plomb ont été déterminés respectivement dans 24 et 71 échantillons de la vallée d'Aspe en 2002 et en 2004, puis dans 29 échantillons de la vallée d'Aragon et enfin dans 4 échantillons de la ville de Pau.

Le bilan des apports des éléments naturels et anthropiques en vallée d'Aspe est établi à partir de la comparaison des résultats obtenus dans les lichens des vallées pyrénéennes, de la ville de Pau et de la bibliographie. La répartition spatiale et temporelle (2002 et 2004, saison sèche et saison humide) des concentrations des éléments dans la vallée montre l'influence des variables géographique et météorologique en zone de montagne. Les lichens prélevés en bord de route indiquent un impact du trafic routier pour les éléments Sn, Zn, Cu et Sb. Les concentrations des éléments et les rapports isotopiques du plomb mettent en évidence l'influence de la morphologie et du métabolisme des espèces de lichens sur la bioaccumulation. Un des points essentiels de l'utilisation des lichens comme bioindicateurs de la qualité de l'air réside dans l'efficacité de collecte des éléments issus soit des dépôts humides et soit des dépôts secs. *Parmelia sulcata* bioaccumule les éléments issus des dépôts humides et s'est donc révélée être un bon bioindicateur de la pollution de fond. *Evernia prunasti* peut être utilisé comme bioindicateur des éléments issus des dépôts secs de la vallée d'aspe.

## Table des matières Chapitre G

<b>PARTIE I : VARIABILITE DES CONCENTRATIONS DES ETM ET DES ELEMENTS MINEURS DANS LES LICHENS.....</b>	<b>344</b>
I.1. VARIABILITE DES CONCENTRATIONS DANS LES LICHENS DE LA ZONE PYRENEENNE .....	345
I.1.1. <i>Caractéristiques du site urbain par rapport au site rural de montagne en 2004</i> .....	346
I.1.2. <i>Variation 2002-2004 dans la vallée d'Aspe</i> .....	347
I.1.3. <i>Variations sur le versant des Pyrénées : nord (vallée Aspe) et sud (vallée Aragon)</i> .....	350
I.2. COMPARAISON DES NIVEAUX DE CONCENTRATIONS ET D'ENRICHISSEMENT AVEC D'AUTRES ETUDES .....	354
I.2.1. <i>Comparaison des concentrations avec la bibliographie</i> .....	354
I.2.2. <i>Comparaison des facteurs d'enrichissements avec la bibliographie</i> .....	355
I.2.3. <i>Les rapports isotopiques du plomb dans les lichens</i> .....	357
I.3. REPARTITION GEOGRAPHIQUE DES ELEMENTS DANS LES LICHENS DE LA VALLEE D'ASPE EN 2004 .....	361
I.4. DETERMINATION DES SOURCES DES ELEMENTS DANS PARMELIA SULCATA .....	371
<b>PARTIE II : FACTEURS CONTROLANT LA BIOACCUMULATION .....</b>	<b>378</b>
II.1. BIOACCUMULATION DES ESPECES .....	378
II.1.1. <i>Evernia prunasti et Parmelia sulcata</i> .....	378
II.1.2. <i>Parmelia sulcata et Parmelia caperata</i> .....	379
II.1.3. <i>Evernia prunasti et Ramalina farinacea</i> .....	380
II.1.4. <i>Parmelia sulcata et Ramalina farinacea</i> .....	380
II.2. BIOCONCENTRATION DES ELEMENTS EN FONCTION DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES .....	382
II.2.1. <i>Le rôle du calcium</i> .....	382
II.2.2. <i>Comparaison de la bioconcentration des éléments anthropiques dans les lichens avec les dépôts humides et les particules atmosphériques</i> .....	385
II.2.3. <i>Les sources du plomb dans Evernia prunasti et Parmelia sulcata</i> .....	386
II.3. EVALUATION DES SOURCES DES ETM DANS LES LICHENS.....	389
II.3.1. <i>Les sources minérales</i> .....	389
II.3.2. <i>les sources de Zn, Cu, Pb et Cd</i> .....	391
II.4. EVALUATION DE L'EFFICACITE DE COLLECTE DES ETM POUR LES ESPECES DE LICHENS.....	392
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>394</b>

## Liste des figures chapitre G

Figure 1 : Classification hiérarchique par similarité des éléments dans les lichens de la vallée d'Aspe 2002/2004. ...	348
Figure 2 : Facteurs d'enrichissements des éléments dans la vallée d'Aspe et la vallée d'Aragon. ....	351
Figure 3 : Les rapports isotopiques du plomb 208/206 en fonction du 206/207 dans les lichens de la vallée d'Aspe, de la vallée d'Aragon et de Pau en 2004, dans les dépôts humides et les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe, dans les lichens et les mousses de la bibliographie et dans les sources du plomb naturelles et des essences. ....	359
Figure 4 : Concentrations de V, Pb et Ba (mg/kg) dans <i>Parmelia sulcata</i> et <i>Evernia prusnati</i> dans la vallée Aspe 2004. ....	362
Figure 5 : Concentrations de Al, Ca et Fe (mg/kg) dans <i>Parmelia sulcata</i> et <i>Evernia prusnati</i> dans la vallée Aspe 2004. ....	363
Figure 6 : Concentrations de Pb, Rb, V, U, Ce, Sb, et Fe en bord de route en fonction de l'axe nord-sud pour <i>Parmelia sulcata</i> . ....	365
Figure 7 : Concentrations de Mg, Cu et Sb (mg/kg) dans <i>Parmelia sulcata</i> et <i>Evernia prusnati</i> dans la vallée Aspe 2004. ....	366
Figure 8 : Concentrations de Mn, Cd et Sn (mg/kg) dans <i>Parmelia sulcata</i> et <i>Evernia prusnati</i> dans la vallée Aspe 2004. ....	367
Figure 9 : Concentrations de Rb, Zn et Sr (mg/kg) dans <i>Parmelia sulcata</i> et <i>Evernia prusnati</i> dans la vallée Aspe 2004. ....	368
Figure 10 : Concentrations de U et Ce (mg/kg) dans <i>Parmelia sulcata</i> et <i>Evernia prusnati</i> dans la vallée Aspe 2004. ....	369
Figure 11 : Représentation graphique de l'ACP (voir texte). ....	373
Figure 12 : Répartition des sites de prélèvements dans les zones définies par l'ACP. ....	374
Figure 13 : Différence de bioaccumulation entre <i>Parmelia sulcata</i> et <i>Evernia prunasti</i> (EP/PS) (46 sites–92 échantillons). ....	379
Figure 14 : Différence de bioaccumulation entre <i>Parmelia sulcata</i> et <i>Parmelia caperata</i> (PS/PC) (5 sites–10 échantillons). ....	379
Figure 15 : Différence de bioaccumulation entre <i>Evernia prunasti</i> et <i>Ramalina farinacea</i> (EP/RF) (6 sites–12 échantillons). ....	380
Figure 16 : Différence de bioaccumulation entre <i>Parmelia sulcata</i> et <i>Ramalina farinacea</i> (PS/RF) (10 sites–20 échantillons). ....	380
Figure 17 : Estimation des éléments liés au dépôt humide et au dépôt sec, exemple pour Mg, Sb, Fe et Cu en fonction de Ca pour les lichens prélevés en 2002 et en 2004 dans la vallée d'Aspe et dans la vallée d'Aragon en 2004. ....	384
Figure 18 : Facteurs d'enrichissements des éléments dans la vallée d'Aspe en 2002 et 2004, dans la vallée d'Aragon en 2004 et dans les dépôts humides en 2003/2004. ....	385
Figure 19 : Relations entre les facteurs d'enrichissement, les concentrations et les rapports isotopiques du plomb dans <i>Parmelia sulcata</i> et <i>Evernia prunasti</i> . ....	387
Figure 20 : Représentation des concentrations de V, U, Rb et Al en fonction des concentrations de Fe (mg/kg). ....	390
Figure 21 : Rapports élémentaires Zn/Cd, Zn/Pb et Cu/Pb, en fonction de l'altitude pour <i>Evernia prunasti</i> et <i>Parmelia sulcata</i> dans la vallée d'Aspe en 2004. ....	390

## Liste des tableaux Chapitre G

Tableau 1 : Concentrations des éléments dans la vallée d'Aspe en 2002 et 2004, dans la vallée d'Aragon en 2004 et dans la ville de Pau en 2004. ....	345
Tableau 2 : Coefficients de variation des concentrations en éléments (CV) dans la vallée d'Aspe en 2004. ....	348
Tableau 3 : Comparaison des concentrations en ETM et des mineurs dans la vallée d'Aspe en 2002 et 2004 avec la bibliographie. ....	353
Tableau 4 : Comparaison des facteurs d'enrichissement avec la bibliographie. ....	356
Tableau 5 : Compositions isotopiques du plomb 208/206, 206/207 et 208/207 dans la vallée d'Aspe, la vallée d'Aragon et à Pau. ....	357
Tableau 6 : Contributions des variables dans la détermination des facteurs. ....	371
Tableau 7 : Efficacité de collecte (uptake) des éléments dans les lichens de vallée d'Aspe en 2004 (voir texte). ....	392



## **Partie I : Variabilité des concentrations des ETM et des éléments mineurs dans les lichens**

Pour situer le niveau de la pollution de fond dans la vallée d'Aspe, dans un premier temps, les concentrations des éléments traces, des éléments mineurs, et les rapports isotopiques du plomb dans les lichens sont comparés aux mesures réalisées dans la ville de Pau représentatives de la pollution du piémont pyrénéen. Dans un deuxième temps, les caractéristiques de concentrations et des signatures isotopiques du plomb dans la vallée d'Aspe sont comparées aux résultats obtenus dans la vallée d'Aragon (versant sud des Pyrénées) puis aux études de la bibliographie.

Dans la vallée d'Aspe, les éléments anthropiques et les éléments crustaux sont décrits en fonction de la variabilité spatiale et temporelle (gradients altitudinaux et été/hiver). La variabilité spatiale de la distribution des éléments est également décrite pour définir les éléments lithologiques des Pyrénées et ceux issus du bruit de fond des dépôts atmosphériques. L'étude des lichens (concentrations, facteurs d'enrichissement et rapports isotopiques du plomb) de la vallée d'Aspe permet de caractériser l'influence des dépôts atmosphériques locaux et du transport de fond (à grande échelle).

## I.1. Variabilité des concentrations dans les lichens de la zone pyrénéenne

Les concentrations des éléments métalliques traces (Mn, Zn, Sr, Ba, Rb, Pb, Cu, V, Ce, Sn, Sb, Cd et U) et des éléments mineurs (Ca, Al, Mg et Fe) dans les lichens de la vallée d'Aspe prélevés en 2002 et en 2004, dans la vallée d'Aragon (continuité de la vallée d'Aspe versant espagnol) en 2004 et à Pau en 2004 sont présentés dans le tableau 1. Ces valeurs moyennes de concentrations sont calculées pour les quatre espèces suivantes lorsqu'elles étaient présentes : *Evernia prunasti*, *Parmelia sulcata*, *Parmelia caperata* et *Ramalina farinacea*. Les concentrations moyennes des éléments étudiés varient du ng/kg (U) au g/kg (Ca) et sont explicitées plus précisément dans les chapitres suivants.

Tableau 1 : Concentrations des éléments dans la vallée d'Aspe en 2002 et 2004, dans la vallée d'Aragon en 2004 et dans la ville de Pau en 2004.

mg/kg	Pau 2004		vallée Aspe 2002		vallée Aspe 2004		Vallée Aragon 2004	
	médiane	moyenne	médiane	moyenne	médiane	moyenne	médiane	moyenne
	n=4		n=24		n=62		n=25	
Ca	18 618	19460 ± 13540	2860	3193 ± 1480	3694	5323 ± 4851	3383	2897 ± 2148
Al	1 203	1203 ± 447	5816	9507 ± 8145	1222	2239 ± 2921	1190	3767 ± 3589
Mg	780	742 ± 97	932	942 ± 267	695	646 ± 341	430	408 ± 143
Fe	854	845 ± 336	859	973 ± 521	506	569 ± 334	429	511 ± 247

mg/Kg	Pau 2004		vallée Aspe 2002		vallée Aspe 2004		Vallée Aragon 2004	
	médiane	moyenne	médiane	moyenne	médiane	moyenne	médiane	moyenne
	n=4		n=24		n=71		n=29	
Mn	26	27 ± 5	66	88 ± 70	47	68 ± 60	31	35 ± 21
Zn	54	54 ± 13	29	38 ± 29	28	33 ± 33	23	27 ± 14
Sr	22	19 ± 8	23	25 ± 15	17	17 ± 10	18	20 ± 11
Ba	21	20 ± 8	19	29 ± 27	12	18 ± 17	9	12 ± 9
Rb	11	11 ± 4	6.5	9.0 ± 7.1	4.9	5.6 ± 3.9	2.8	3.5 ± 2.2
Pb	15	28 ± 28	5.7	7.3 ± 4.5	4.3	4.6 ± 3.5	3.6	5.6 ± 5.7
Cu	17	19 ± 4	5.2	5.4 ± 2.5	4.0	4.2 ± 2.6	3.3	4.0 ± 2.5
V	4.6	4.5 ± 1.5	3.2	3.3 ± 1.5	1.7	2.0 ± 1.5	2.9	3.8 ± 2.8
Ce		n.d	1.6	1.7 ± 0.9	0.9	1.1 ± 0.8	1.6	2.3 ± 1.3
Sn	1.0	1.2 ± 0.7	0.27	0.28 ± 0.14	0.22	0.24 ± 0.13	0.23	0.26 ± 0.15
Sb	1.5	2.2 ± 1.5	0.16	0.30 ± 0.35	0.13	0.16 ± 0.12	0.17	0.19 ± 0.09
Cd	0.26	0.26 ± 0.11	0.14	0.21 ± 0.18	0.14	0.17 ± 0.13	0.20	0.23 ± 0.15
U	0.09	0.08 ± 0.02	0.07	0.08 ± 0.04	0.04	0.05 ± 0.03	0.09	0.11 ± 0.08

n.d: non déterminé

n = nombre d'échantillon

### I.1.1. Caractéristiques du site urbain par rapport au site rural de montagne en 2004

Les éléments plus concentrés dans la ville de Pau permettent de définir la source urbaine et industrielle régionale à laquelle est soumise la vallée d'Aspe en condition de flux synoptique de nord (chapitre B).

Les lichens de Pau sont particulièrement plus concentrés que dans les vallées pyrénéennes pour les éléments suivants dans l'ordre décroissant : Sb(x10)>Ca>Cu-Sn>Pb>Rb(x3), ensuite on trouve des éléments plus faiblement concentrés Zn-V(x2.2)>Ba-U-Fe>Cd-Mg>Sr(x1.3) et, enfin, Al ne montre pas de différence de concentration significative tandis que Mn présente des concentrations plus importantes dans les vallées pyrénéennes (tableau 1).

Des études ont montré que l'impact du trafic routier était prépondérant sur diverses espèces de lichens urbains pour K, Fe, Mg, Zn, Mn, Pb, Cu et Cd (Garty et al., 1996, Cuny et al., 2001, Zschau et al., 2003, Giordano et al., 2005). Toutefois, le trafic routier n'est pas le seul responsable de l'accumulation des métaux. Des sources industrielles sont aussi responsables de fortes concentrations en polluants, mesurées dans des lichens de site urbain (Giordano et al., 2005, Cloquet et al., 2006) et en bord de route (Cuny et al., 2001). De plus, les vents entraînent le dépôt préférentiel des émissions industrielles extra et péri urbaines dans une direction et sur zone précise (Freitas et al., 1999, Rusu et al., 2005, Cloquet et al., 2006).

En prenant la ville de Pau comme la référence des émissions industrielles et anthropiques, il est alors possible de définir les sources anthropiques industrielles et urbaines (combustions et trafic routier).

Sur les quatre sites palois, les coefficients de variations des concentrations (CV) des éléments selon Garty, 2001 et Rusu et al., 2005, déterminent que Sb, Sn, Pb et Ca (0.6-1.02) auraient une origine locale limitée et émise par le trafic routier. Les éléments Fe, Al, Ba, Cd, Sr, V et Rb (0.32-0.43) seraient issus du bruit de fond de la pollution urbaine et les plus faibles CV (0.13-0.28) pour U, Cu, Zn, Mn et Mg, montreraient une distribution homogène du bruit de fond atmosphérique. Comparés aux valeurs mesurées dans les centres urbains, les zones industrielles et les sites éloignés des émissions directes anthropiques (tableaux 1 et 3), l'origine de U et de Cu s'explique par des émissions locales de la zone paloise. En effet, de telles valeurs n'ont pas été répertoriées dans la bibliographie. Au contraire, Mn et Mg présentent des niveaux de concentrations en deçà des valeurs répertoriées de la bibliographie montrant une origine naturelle des dépôts. **Quant aux éléments très nettement enrichis par rapport à la vallée d'Aspe Sn, Ca et Sb, ils montrent des valeurs de concentrations significatives d'émissions anthropiques (tableaux 1 et 3) issues du trafic routier (Harrisson et al., 2003, Walhin et al., 2006).**

## I.1.2. Variation 2002-2004 dans la vallée d'Aspe

### I.1.2.1. Variations des concentrations

Les lichens prélevés dans la vallée d'Aspe en 2002 présentent des concentrations plus importantes que les lichens de 2004 pour Al (x4) et pour Mg, Fe, Mn, Sr, Ba, Rb, Pb, V, Ce, U et Sb (x1.5) (tableau 1). De 2002 à 2004, les éléments Zn, Cu, Cd, et Sn ne présentent pas d'enrichissement supplémentaire significatif. Ceci implique des apports homogènes du transport à grande échelle de ces éléments essentiels (Zn) et non essentiels (Bergamaschi et al., 2002, Giordano et al., 2005).

Bien que le fer soit un micro nutriment pour les lichens (Reimann et al., 1999), les éléments Fe, Ce et U sont typiques des poussières minérales (Bargagli, 1995) et sont corrélés avec Pb, Ba, Cu, V et Rb ( $R > 0.59$  et  $p < 1E-6$ ) dont l'apport minéral ne fait aucun doute pour les prélèvements de 2002 et de 2004. Ces éléments montrent un comportement opposé au calcium dont les concentrations sont au contraire plus importantes en 2004 (x1.5). Il est connu que les lichens alternent des phases d'accumulation et de relargage dont la cause principale serait l'acidité relative des pluies (Conti et Cechetti, 2001). L'enrichissement des ETM en zone de montagne a déjà été mis en évidence par l'influence des pluies acides qui entraînent la mobilisation des métaux et donc une disponibilité plus grande pour les lichens (Garty, 2001).

Ainsi en 2002, les concentrations des éléments sont fortement corrélées avec celles de Ca : pour Fe, Ce, U, V ( $R > 0.93$ ,  $p < 6E-9$ ) et pour Sb, Cu, Pb, Sn, ( $R > 0.67$ ,  $p < 1E-5$ ). En 2004, tous ces éléments se voient plus faiblement corrélés avec Ca ( $R = 0.18$  à  $0.78$  pour  $p < 0.02$ ).

Toujours en 2002, les concentrations des éléments Al, Mn, Mg, Sr et Cd, sont ni corrélées avec Ca et ni avec Fe. Deux autres groupes se distinguent : (i) Al et Sr (corrélés pour  $R = 0.71$  et  $p < 2.1E-5$ ) et (ii) Ba, Mn, Rb et Sn ( $R > 0.52$ ,  $p < 0.003$ ). Ceci montre une source différente des dépôts ou des processus d'adsorption/absorption (uptake). Selon Bennet et Wetmore, 1997, les éléments Al et Sr sont caractéristiques de poussières éoliennes plus grossières et donc plus locales que les autres éléments.

### I.1.2.2. Les groupes d'éléments dans les lichens (2002-2004)

En réalisant une classification hiérarchique des concentrations des éléments par similarité (distance euclidienne) dans les lichens de la vallée en 2002 et 2004, on retrouve sur la figure 1:

- (i) le groupe des éléments (Fe, V, Ce, U et Pb) associés à la matrice minérale
- (ii) le groupe des éléments alcalins et alcalino-terreux (Ba et Rb) avec Mn, typiques des poussières alcalines (Reimann et al., 1999) et du lessivage de la canopée (Rea et al., 2000).
- (iii) le groupe des éléments typiques issu du bruit de fond dans la vallée (Cu, Zn, Cd et Sn, Sb) liés plus ou moins à Sr et Mg qui pourraient constituer l'apport des carbonates.

- (iv) et l'élément Ca, en fait peu associé aux éléments, dont la source dans les lichens peut être reliée aux carbonates issus des dépôts atmosphériques mais également au processus intra et extra cellulaires (Garty et al., 1996, Riga-Karandinos et Karandinos, 1998).

Cette représentation hiérarchique des éléments met en évidence que les éléments Ba, Rb et Mn sont liés à la source minérale ( $R=0.43$ , figure1).

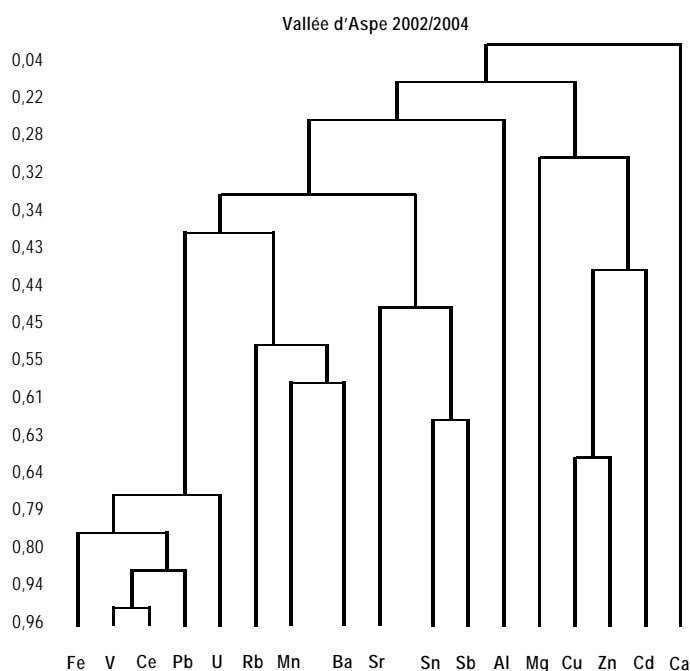


Figure 1 : Classification hiérarchique par similarité des éléments dans les lichens de la vallée d'Aspe 2002/2004.

### I.1.2.3. Éléments issus du bruit de fond et de la source locale en 2004

La variabilité des concentrations est un outil pour préciser les apports de fond des éléments des apports locaux. Les coefficients de variations des concentrations (CV) dans *Evernia prunasti* et *Parmelia sulcata* ont été calculés pour les prélèvements de 2004 dans la vallée d'Aspe car on dispose d'une série d'échantillons trois fois plus importantes qu'en 2002 (tableau 2). Des CV élevés reflètent le pouvoir d'assimilation des éléments par les lichens variant suivant l'espèce, mais aussi, suivant l'origine des éléments (naturelle ou anthropique, particulière ou non, Garty, 2001).

Tableau 2 : Coefficients de variation des concentrations en éléments (CV) dans la vallée d'Aspe en 2004.

CV (%) pour 2004	Fe	Sn	V	Mg	U	Rb	Pb	Cu	Ce	Sr	Zn	Sb	Ba	Mn	Cd	Ca	Al
<i>Parmelia sulcata</i>	41	43	50	58	59	61	61	62	63	65	74	77	78	80	90	101	136
<i>Evernia prunasti</i>	57	48	58	47	72	60	62	51	68	66	90	76	82	92	71	76	74

Selon Garty, 2001, les CV les plus faibles traduisent une distribution homogène ou non particulière (dépôts humides ou essentiels) mais de telles valeurs ne sont pas rencontrées dans cette étude (tableau 2). Ces résultats sont le reflet (i) d'une bioaccumulation hétérogène des espèces selon l'âge et le métabolisme des lichens (ii) de l'origine de l'élément (organique ou minérale), (iii) de l'influence des facteurs géographiques (altitude, latitude), (iv) de la lithologie et des émissions anthropiques locales et surtout (v) du dépôt des particules sur les thalles qui caractérisent cette étude (lichens non rincés).

**Les CV importants (Al (136%), Ca, Zn, Sb, Ba, Mn, Cd (71%)) montrent l'influence de la source particulaire grossière et de la mise en suspension des particules locales anthropiques ou naturelles.**

#### I.1.2.4. Evolution temporelle de l'enrichissement entre 2002 et 2004

Les facteurs d'enrichissements (FE) sont calculés (chapitre A) comme dans le reste de cette étude en fonction de l'élément de référence Rb. Les FE des éléments sont présentés et discutés dans la partie II de ce travail (figure 18, chapitre II.2.2). L'intérêt, ici, de comparer les facteurs d'enrichissement en 2002 et en 2004 est de s'affranchir en partie des variations liées aux dépôts sec et humide qui engendrent d'importantes variations de concentrations (Bargagli et al., 1995). Les facteurs d'enrichissement ne sont pas plus élevés significativement ( $t_{\text{-student}} > 0.17$ ) pour une année en particulier. **Contrairement aux valeurs de concentrations, les FE des éléments ne sont pas plus élevés en 2002 qu'en 2004.**

Si on compare seulement les points d'échantillonnages communs à 2002 et à 2004 :

Les valeurs pour l'antimoine sont très variables d'une année sur l'autre et d'un site à l'autre. On observe un enrichissement supplémentaire en cadmium, en cuivre et en étain depuis 2002 pour quelques points de prélèvements. Au contraire, le plomb montre un enrichissement moins important en 2004.

**En conclusion**, malgré une diminution des concentrations en 2004 par rapport à 2002, la composante non crustale ne montre pas de différence significative dans l'évolution des polluants atmosphériques. Quelques points de la vallée d'Aspe se distinguent par une évolution de l'enrichissement en 2004 pour Cd, Cu et Sn. Toutefois, cette tendance n'est pas globale.

L'ouverture du tunnel du Somport n'a pas entraîné de modifications importantes dans l'impact des polluants en vallée d'Aspe. Ce constat est en accord avec une faible augmentation du trafic routier (+11% depuis 2002) depuis l'ouverture du tunnel (chapitre B).

### I.1.3. Variations sur le versant des Pyrénées : nord (vallée Aspe) et sud (vallée Aragon)

La variabilité des concentrations et des facteurs d'enrichissements des éléments dans les lichens des vallées pyrénéennes est étudiée afin d'évaluer l'impact des conditions météorologiques (chapitre B) sur deux zones de montagnes proches et soumises à des activités humaines similaires. La principale différence entre les deux vallées est que le versant sud est soumis à des précipitations avec des taux d'humidité inférieurs (600mm) au versant nord (1100mm) (mars à octobre 2004, Benech et Aramis, 2005). De plus, les différences thermiques et le rayonnement global sont plus importants dans la vallée d'Aragon.

#### I.1.3.1. Variations des concentrations en 2004

Les concentrations mesurées dans les lichens en 2004 (tableau 1), montrent que :

- (i) V, U et Ce sont significativement plus concentrés dans les lichens de la vallée d'Aragon ( $t_{\text{-student}} < 0.001$ ) suivis de Cd et Al ( $t_{\text{-student}} < 0.07$ ).
- (ii) au contraire Mg, Mn, Rb sont significativement moins concentrés en vallée d'Aragon ( $t_{\text{-student}} < 0.008$ ) suivis de Ba et Ca ( $t_{\text{-student}} < 0.06$ ).

Ces éléments (ii) sont pour la plupart des éléments essentiels (Mg, Mn et Ca). Ils peuvent être issus d'une matrice minérale alcaline associée au dépôt local ou issu des précipitations (Mg, Ca).

Les éléments U, Ce, Rb, Ba, Cu, Pb, Sn et Zn sont corrélés avec Fe pour  $R > 0.63$  ( $p < 0.0001$ ). La majeure partie des éléments dans les lichens est donc liée à une source minérale (chapitre I.1.2.).

Les concentrations de Sb et de V sont particulièrement corrélées en Aragon ( $R = 0.76$ ,  $p < 1E-6$ ) ce qui traduit un comportement similaire. Cependant, Sb et V ne sont pas liés à la phase minérale (Fe), mais plutôt au calcium pour V. L'origine de Sb est difficilement estimable vu le nombre d'échantillons dont les concentrations sont inférieures à la limite de détection (annexe 4).

Les concentrations de Zn et de Cd sont corrélées dans les lichens des vallées d'Aragon et d'Aspe avec respectivement  $R = 0.76$  ( $p < 1E-6$ ) et  $R = 0.46$  ( $p < 3E-3$ ). Malgré le caractère d'élément essentiel de Zn, il serait lié au même type de dépôt que Cd. Ces éléments sont également reconnus pour entrer en compétition dans les processus intracellulaires. Leur bioaccumulation est corrélée avec la présence d'autres ions comme le calcium (Riga-Karandinos et Karandinos, 1998, Antonelli et al., 1998).

Ainsi, les différences observées entre les deux vallées seraient dues à la nature des dépôts qui sont conditionnés par les précipitations et les conditions météorologiques. En conséquence, la vallée d'Aspe serait soumise à des précipitations qui entraînent un enrichissement des lichens plus importants qu'en Aragon pour Mg, Mn et Rb, tandis que le dépôt sec en vallée d'Aragon entraînent un enrichissement de Ce, U, V.

### I.1.3.2. Facteur d'enrichissement dans les vallées pyrénéennes

Le facteur d'enrichissement (FE) est un paramètre qui renseigne de l'origine crustale ou non de l'élément étudié (chapitre A). Le rubidium a été choisi comme élément de référence dans les chapitres précédentes (D, E et F) puisqu'il n'est pas un polluant engendré par le trafic routier et qu'il dépend essentiellement de l'érosion des sols par le vent. Toutefois cet élément dans les lichens semble plutôt lié à une matrice minérale alcaline (chapitre I.1.2.). L'utilisation du fer, dont l'origine lithologique ne fait aucun doute (chapitre I), paraîtrait plus judicieuse. Néanmoins, c'est un micro nutriment. En comparant les valeurs des facteurs d'enrichissement par rapport au rubidium ( $FE_{Rb}$ ) et au fer ( $FE_{Fe}$ ), il serait alors possible d'évaluer la contribution de la source biogénique (Fe) et de la source minérale (Rb). Sur la figure 2, les facteurs d'enrichissements montrent une hiérarchie identique qui suit l'ordre décroissant suivant :

$$Cd > Zn > Sb > Pb > Cu > Ca > Mn > Sn > Sr > Al > V > Mg > Rb > U > Ba > Ce > Fe.$$

Ainsi, en utilisant le fer comme élément de référence tous les éléments sont deux fois plus enrichis qu'avec le rubidium (de 2.03 à 2.51). Ce rapport constant entre  $FE_{Rb}$  et  $FE_{Fe}$  des éléments montre que la contribution non crustale, par rapport au fer, ne révèle pas le caractère prépondérant d'éléments essentiels. Cette distinction des facteurs d'enrichissements par rapport au fer et au rubidium montre plutôt une origine des ETM différente dans les dépôts atmosphériques. Le fer caractériserait plutôt les particules minérales les moins solubles (Ce et U) tandis que le rubidium semblerait plutôt lié aux éléments solubles des dépôts atmosphériques (Mg, Ba et Mn). L'utilisation de Rb comme élément de référence permet donc de déterminer, dans la suite de ce travail, la source non crustale des éléments dans les lichens.

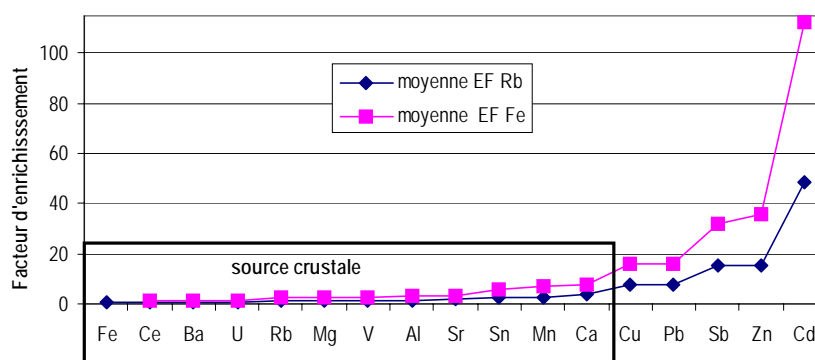


Figure 2 : Facteurs d'enrichissements des éléments dans la vallée d'Aspe et la vallée d'Aragon.

Un élément est principalement issu du transport à grande échelle des sources anthropiques ou naturelles. Il peut aussi révéler une sélectivité de « collecte » lorsque son facteur d'enrichissement est supérieur à 10. Un élément est issu des particules du sol lorsque sa valeur est proche de l'unité (Bergamashi et al., 2004).



Les éléments Fe, Ce, Ba, U, Rb, Mg, V, Al, Sr, Sn, Mn et Ca présentent des valeurs inférieures à 5 suggérant un apport des particules du sol. Les éléments Cu et Pb ont des valeurs identiques ( $FE_{Rb} = 8 \pm 5$ ) qui montrent une faible influence de la source anthropique atmosphérique du transport de fond. Les  $FE_{Rb} = 15$  de Zn et de Sb indiquent une source non négligeable du transport à grande échelle. Seules les valeurs de Cd (figure 2) témoignent d'une source anthropique plus importante dans les dépôts atmosphériques.

**Globalement, les facteurs d'enrichissement de la vallée d'Aspe ne sont pas significatifs d'une pollution importante et correspondent à une pollution de fond.**

Cependant, des valeurs de FE caractéristiques d'une pollution anthropique sont aussi observées à l'échelle locale. Les maxima observés concernent le cadmium ( $FE_{Rb} = 182$ ), le zinc ( $FE_{Rb} = 95$ ), et l'antimoine ( $FE_{Rb} = 76$ ). Cependant, ces sites ne présentent pas de caractéristiques particulières de positionnement. Ils peuvent être liés aux sources de combustion de la vallée (trafic routier, chauffage domestique, écobuage et feux de cheminées) et à la remobilisation des particules du sol des zones agricoles (Gélinas et Schmit, 1998).

**En conclusion**, dans les lichens de la vallée d'Aspe, les niveaux de concentrations de Zn, Cu, Cd et Sn sont inchangés entre 2002 et 2004. Ces éléments ont donc une origine liée au bruit de fond de la vallée et/ou la régulation intracellulaire des lichens. Au contraire, tous les autres éléments présentent une variabilité annuelle (2002/2004) des concentrations mais pas des facteurs d'enrichissement. Les facteurs d'enrichissement montrent que les lichens de la vallée d'Aspe sont soumis aux apports anthropiques de fond pour Cd et plus faiblement pour Zn, Cu et pour Pb.

Les éléments qui constituent l'apport minéral sont Fe, Ce, U, V, Rb, Ba, Pb, Sn, Ca et Cu. Ils sont fortement liés au calcium en 2002 mais pas en 2004. Les variabilités de concentrations des éléments sur les versants pyrénéens semblent s'expliquer par la variabilité des précipitations et des conditions météorologiques. En effet, les concentrations des éléments issus de la matrice minérale dans la vallée d'Aragon présentent des niveaux de concentration plus élevés pour V, Ce et U et moins élevés pour Ba et Rb que dans la vallée d'Aspe. Le comportement de l'aluminium est différent des autres éléments et suggère un apport local dans la vallée d'Aspe.

La vallée d'Aspe présente des concentrations en éléments Zn, Sr, Rb, Pb, Cu, V, Ce, Sn, Sb, Cd, U, Ca, Mg, Fe, strictement inférieures à la ville de Pau excepté pour Mn, Ba, issus de la source minérale et biogénique plus importante en zone de montagne. Les émissions anthropiques urbaines et en partie le trafic routier engendrent un enrichissement de Sb, Ca, Sn, Pb et Rb. Quant aux éléments U et Cu leurs concentrations élevées s'expliquent par une source diffuse éventuellement industrielle.

Tableau 3 : Comparaison des concentrations en ETM et des mineurs dans la vallée d'aspe en 2002 et 2004 avec la bibliographie.

Localisation	lichens									mousses	
	Himalaya <sup>1</sup>	ouest du Canada <sup>2</sup>	nord Italie <sup>3</sup>	nord Italie <sup>3</sup>	Italie <sup>4</sup>	Portugal <sup>5</sup>	Vosges <sup>6</sup>	Alpes <sup>6</sup>	Vallée Aspe (2002/2004)	France <sup>7</sup>	Suede <sup>8</sup>
Type de site	National parc	pollution de fond nord américaine	site urbain (zone industrie textile)	National parc	zone minière		sites ruraux	sites ruraux	sites ruraux	1995 à 2000	2000
n	47	37	4	4	84	259-306	20	9	95	528	75-150
mg/kg											
Al		569 ± 535			649 ± 395		313 ± 351	298 ± 299	4300 ± 5900*		171 ± 34
Mg	2760 ± 1500		1200 ± 560	1620 ± 590					730 ± 350*		1050 ± 155
Ca									4700 ± 4240*		2130 ± 350
Fe	1370 ± 790		212 ± 120	107 ± 57	541 ± 368				683 ± 433*	(654)	138 ± 26
Mn	63 ± 25		60 ± 38	35 ± 12	66 ± 39				73 ± 63		289 ± 94
Cu	5.6 ± 0.6	3.1 ± 1.1	5.3 ± 1.9	3.7 ± 2.7	5.8 ± 5.5		4.0 ± 2.3	4.9 ± 1.9	4.5 ± 2.6	(6.4)	4.5 ± 0.7
Zn	35 ± 7	38 ± 18	55 ± 11	56 ± 9	35 ± 7		35 ± 19	61 ± 23	34 ± 32	(40)	32 ± 4
Rb	15 ± 8	3.4 ± 1.8	11 ± 3	20 ± 6					6.4 ± 5.1		31 ± 9
Sr		19 ± 27							19 ± 12		10 ± 2
Pb	14 ± 5	3.9 ± 4.9	35 ± 5	31 ± 7	3.9 ± 2.6	18 (14)	11 ± 15	11 ± 8	5.3 ± 3.9	(5.7)	4.2 ± 0.9
Ba		43 ± 35	5.3 ± 1.7	4.3 ± 1.6	8.1 ± 3.5				21 ± 21		15 ± 4
V	2.3 ± 1.3		3.9 ± 2.1	1.2 ± 0.6	1.3 ± 1.0	15 (11)			2.3 ± 1.5	(2.9)	1.2 ± 0.2
Cd	0.06 ± 0.05	0.16 ± 0.10	0.32 ± 0.10	0.28 ± 0.19	0.26 ± 0.11		0.33 ± 0.23	0.37 ± 0.16	0.18 ± 0.15	(0.20)	0.18 ± 0.04
U	0.44 ± 0.21		0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01					0.05 ± 0.04		0.015 ± 0.003
Sn									0.25 ± 0.14		0.09 ± 0.01
Sb	1.3 ± 1.0		6.2 ± 1.8	4.9 ± 1.7		0.36 (0.23)			0.19 ± 0.20		0.11 ± 0.01
Ce	3.5 ± 2.5		0.47 ± 0.30	0.24 ± 0.10					1.30 ± 0.87		0.36 ± 0.08

*n* = nombre d'échantillons

 (\*): *n* = 85

() : valeur médiane

1 Bergamaschi et al., 2002

2 Simonetti et al., 2003

3 Rizzio et al., 2001

4 Bargagli et al., 2002

5 Freitas et al., 1999

6 Doucet et Carignan, 2001

7 UNECE ICP Vegetation, 2003

8 Rühling et Tyler, 2004

## I.2. Comparaison des niveaux de concentrations et d'enrichissement avec d'autres études

L'étude des concentrations des éléments : Mn, Zn, Sr, Ba, Rb, Pb, Cu, V, Ce, Sn, Sb, Cd, U, Ca, Al, Mg et Fe, est un outil intéressant pour évaluer les polluants issus des dépôts atmosphériques. Dans la vallée d'Aspe, la source minérale semble contrôler majoritairement les apports dans les lichens (chapitre I.1).

Dans cette partie, les niveaux de concentrations et les facteurs d'enrichissement des éléments mesurés, ainsi que les rapports isotopiques du plomb, sont comparés avec ceux de la bibliographie dans le but de déterminer : (i) les sources principales d'enrichissement des lichens et (ii) les éléments qui caractérisent ce site rural et montagnard.

### I.2.1. Comparaison des concentrations avec la bibliographie

Les résultats des études de la bibliographie présentées dans la chapitre A sont rassemblées dans le tableau 3.

Les concentrations des éléments dans les lichens de la vallée d'Aspe suivent l'ordre suivant :

$$\text{Ca} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Rb} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{V} > \text{Ce} > \text{Sn} > \text{Sb} > \text{Cd} > \text{U}.$$

Dans d'autres régions de l'hémisphère Nord (tableau 3), on observe globalement la même hiérarchie avec quelques variations notamment concernant l'aluminium, le fer et le plomb. En effet, les concentrations de Al dans la vallée sont exceptionnellement élevées (tableau 3) et suggèrent une contribution naturelle locale importante des travaux réalisés pour la construction du tunnel du Somport ou encore de l'usine Toyal Europ (chapitres A et F). Quant au fer, les études sur les zones polluées (Bargagli et al., 2002, Rizzio et al., 2001, cette étude(Pau)) et sur les zones éloignées des sources fixes d'émissions (Berg et Steinnes, 1997, Bergamaschi et al., 2002, Bergamaschi et al., 2004) présentent des concentrations identiques (tableau 3).

Assez paradoxalement, les lichens de la vallée d'Aspe semblent moins riches en éléments métalliques que l'Himalaya (Bergamaschi et al., 2002). Bien que les concentrations du manganèse et du cadmium soient supérieures dans la vallée d'Aspe, elles sont caractéristiques d'un site de fond de l'hémisphère nord (tableau 3, Berg et Steinnes, 1997). Les éléments Fe, Ce, U et Ba, sont plus abondants sur les sites de fond (éloignés des émissions directes anthropiques et d'altitude) du fait de la source lithologique plus abondante (tableau 3, Berg et Steinnes, 1997). De même, les concentrations de Zn et de Rb sont similaires aux sites de fond et inférieures aux sites soumis à la pollution anthropique dans les Alpes et en Italie (Doucet et Carignan, 2001, Rizzio et al., 2001). Ca, Sr, Sn et Cu présentent des valeurs similaires au tableau 3.

Parmi les polluants caractéristiques du trafic routier et des combustions, en vallée d'Aspe, le plomb et l'antimoine ont des concentrations relativement faibles. Elles sont similaires aux valeurs mesurées dans les

mousses européennes (UNECE ICP Vegetation, 2003, Rülhing et al., 2004) et dans les lichens de l'ouest du Canada (Simonetti et al., 2003). Les prélèvements dans cette étude ont été réalisés en 2002-2004, en 1998-1999 en Italie, en 1999 en Himalaya, en 1995-1997 au Canada et en 1996 dans les Vosges et les Alpes (tableau 3). En ce qui concerne le plomb, il semble que comme l'étude des dépôts humides et des particules atmosphériques (chapitre D, E et G), les lichens ont enregistré la diminution des émissions dans l'atmosphère suite à l'interdiction des essences plombées depuis 2000.

Cu, Zn, Cd et Pb mesurés dans les lichens de la vallée d'Aspe sont comparés avec les concentrations d'*Evernia prunasti* dans les Vosges et les Alpes (Doucet et Carignan, 2001). Dans l'étude de Doucet et Carignan, 2001, les méthodes de préparations d'échantillon et d'analyses sont quasiment identiques et permettent une comparaison précise avec nos valeurs. La différence est que les lichens ont été prélevés au sommet des branches des arbres de seulement quelques millimètres pour intégrer le signal atmosphérique récent. En moyenne, que ce soit pour le cadmium, le cuivre, le zinc ou le plomb, la vallée d'Aspe enregistre des concentrations plus faibles que pour les autres massifs montagneux français avec des maxima relevés également plus faibles. Les lichens des Vosges et des Alpes ont été prélevés en 1996, alors que les lichens de la vallée d'Aspe ont été échantillonnés en 2002 et 2004. Depuis 1995, les émissions de Cd, de Zn et de Pb ont diminué respectivement de 40%, 60% et 90% (CITEPA, 2005). En revanche, les émissions de cuivre n'ont pas évolué ce qui explique des concentrations similaires avec l'étude de Doucet et Carignan, 2001. Les lichens « âgés » présentent des concentrations plus élevées que les « jeunes » (Garty, 2001). Toutefois, des études sur des périodes variant de 1 an (Bargagli, 1995) à 13 ans (Bennet et Wetmore, 1999, Garty, 2001) ont montré que les lichens bioaccumulent ou relarguent les éléments en fonction des dépôts atmosphériques et de la remobilisation des particules du sol. Même si les lichens de la vallée d'Aspe ont bioaccumulé la pollution depuis plusieurs années, les données du CITEPA, 2005, expliquent donc les faibles concentrations mesurées. Les résultats de l'étude de 528 mousses en France entre 1995 et 2000 (UNECE ICP, 2003) donnent des valeurs de concentrations pour Pb, Cd et Fe identiques et pour Cu et Zn plus élevées.

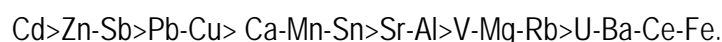
Malgré un trafic routier croissant et une géomorphologie de la vallée propice à l'impact des sources locales, la vallée d'Aspe enregistre des niveaux de concentrations caractéristiques d'une pollution de fond excepté pour l'aluminium dont la source locale (industrie manufacturière ou bruit de fond géologique) semble être prépondérante. Les lichens dans la vallée d'Aspe ont enregistré la diminution des émissions anthropiques nationales (Zn, Cd et Pb).

### 1.2.2. Comparaison des facteurs d'enrichissements avec la bibliographie

Dans le but de définir les éléments issus des sources anthropiques sur les sites caractéristiques de la pollution de fond les facteurs d'enrichissement des vallées pyrénéennes sont comparés avec ceux de la littérature du

tableau 4. Les facteurs d'enrichissement présentés dans le tableau 4 ont été recalculés à partir des données de Rizzio et al., 2001, Bergamaschi et al., 2002, et Simonetti et al., 2003, avec une normalisation par le rubidium.

Les facteurs d'enrichissement dans les lichens des vallées pyrénéennes décrivent la hiérarchie suivante :



Le Canada (Simonetti et al., 2003) présente les mêmes caractéristiques que les vallées pyrénéennes : un enrichissement important en cadmium et en zinc avec des valeurs de concentrations similaires (tableau 4). Cette étude dans l'ouest canadien présente donc les mêmes caractéristiques malgré une influence des grands centres urbains et industriels du nord des U.S.A., ce résultat confirme que les lichens de la vallée d'Aspe enregistrent la pollution de fond de l'ouest européen.

Dans les autres régions, les facteurs d'enrichissement ne suivent pas strictement cet ordre. En Italie (Rizzio et al., 2001), les sites sont soumis aux émissions des industries textiles, puis à la contamination urbaine. L'enrichissement très important en antimoine est lié à l'industrie textile. En Himalaya (Bergamaschi et al., 2002), la valeur la plus forte concerne également l'antimoine qui est également plus élevée que dans cette étude. Les facteurs d'enrichissement des autres éléments sont faibles et du même ordre de grandeur que la vallée d'Aspe.

Tableau 4 : Comparaison des facteurs d'enrichissement par rapport à l'élément de référence Rb avec la bibliographie.

	vallée d'Aspe et Aragon n=125	nord de l'Italie <sup>1</sup> n=4	Himalaya <sup>2</sup> n=15	l'ouest du Canada <sup>3</sup> n=37
Al	1.6 ± 2.5			0.3 ± 0.2
Ca	3.7 ± 5.0			
Fe	0.5 ± 0.4	0.1 ± 0.0	0.3 ± 0.2	
Mg	1.2 ± 1.0	0.8 ± 0.4	1.5 ± 1.1	
Ce	0.6 ± 0.5	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.3	
Ba	0.6 ± 0.4	0.1 ± 0.0		2.7 ± 3.0
U	0.7 ± 0.6	0.1 ± 0.1	1.9 ± 1.1	
V	1.3 ± 1.1	0.6 ± 0.3	0.4 ± 0.2	
Sr	1.7 ± 1.5			2.5 ± 2.8
Sn	2.7 ± 2.4			
Mn	2.8 ± 1.8	1.0 ± 0.5	1.0 ± 0.7	
Pb	8 ± 6	19 ± 9	5 ± 5	9 ± 11
Cu	8 ± 5	4 ± 2	3 ± 3	9 ± 5
Sb	15 ± 16	163 ± 77	37 ± 29	
Zn	15 ± 13	10 ± 5	7 ± 4	30 ± 20
Cd	49 ± 41	31 ± 12	3 ± 3	63 ± 48

*n* = nombre d'échantillons

(1) Rizzio et al., 2001 (2) Bergamaschi et al., 2002 (3) Simonetti et al., 2003

En prenant comme référence l'Himalaya, qui est une région exempte de pollution locale routière et industrielle, la vallée d'Aspe se caractérise alors principalement par des facteurs d'enrichissement élevés en cadmium

(x15). De même, on observe pour le cuivre et le zinc des valeurs supérieures (x 2-x 3). La vallée d'Aspe se situe donc remarquablement plus proches des émissions anthropiques du cadmium que l'Himalaya. Paradoxalement, les facteurs d'enrichissement pour le plomb dans la vallée d'Aspe ne sont pas significativement différents. On peut expliquer ce phénomène par la diminution des émissions de plomb en Europe et une source importante liée au bruit de fond.

**En conclusion**, les éléments les plus enrichis dans la vallée comme dans les autres études sont Cd>Zn-Sb>Pb-Cu. La situation particulière de la vallée d'Aspe dans l'ouest européen entraîne un enrichissement caractéristique des lichens en cadmium lié à la pollution de fond du traitement des déchets (chapitre A) qui a été mesurée dans les dépôts humides, les neiges et les particules atmosphériques de la vallée.

### I.2.3. Les rapports isotopiques du plomb dans les lichens

La mesure des rapports isotopiques du plomb dans les lichens présente une RSD des rapports 206/207, 208/206 et 208/207 respectivement de 0.06-0.28%, 0.09-0.42% et 0.06-0.42%. Ces valeurs sont satisfaisantes (chapitre B), néanmoins la précision des signatures ne permet pas de réaliser une répartition géographique de la composition isotopique du plomb. Les résultats des mesures des rapports isotopiques du plomb dans les lichens de cette étude pour chaque échantillon sont présentés en annexe 4.

Dans ce chapitre les signatures du plomb sont comparées à la bibliographie, aux particules atmosphériques et aux dépôts humides de cette étude (chapitres E et F) à fin de déterminer les sources du plomb dans les lichens de la vallée.

#### I.2.3.1. Compositions isotopiques du plomb dans les lichens de la vallée d'Aspe

Les valeurs des concentrations, des facteurs d'enrichissements et des rapports isotopiques du plomb montrent que les vallées pyrénéennes sont typiques des sites éloignés des émissions urbaines et industrielles régionales mesurées dans la ville de Pau en 2004 (tableau 5, figure 3).

Tableau 5 : Compositions isotopiques du plomb 208/206, 206/207 et 208/207 dans la vallée d'Aspe, la vallée d'Aragon et à Pau.

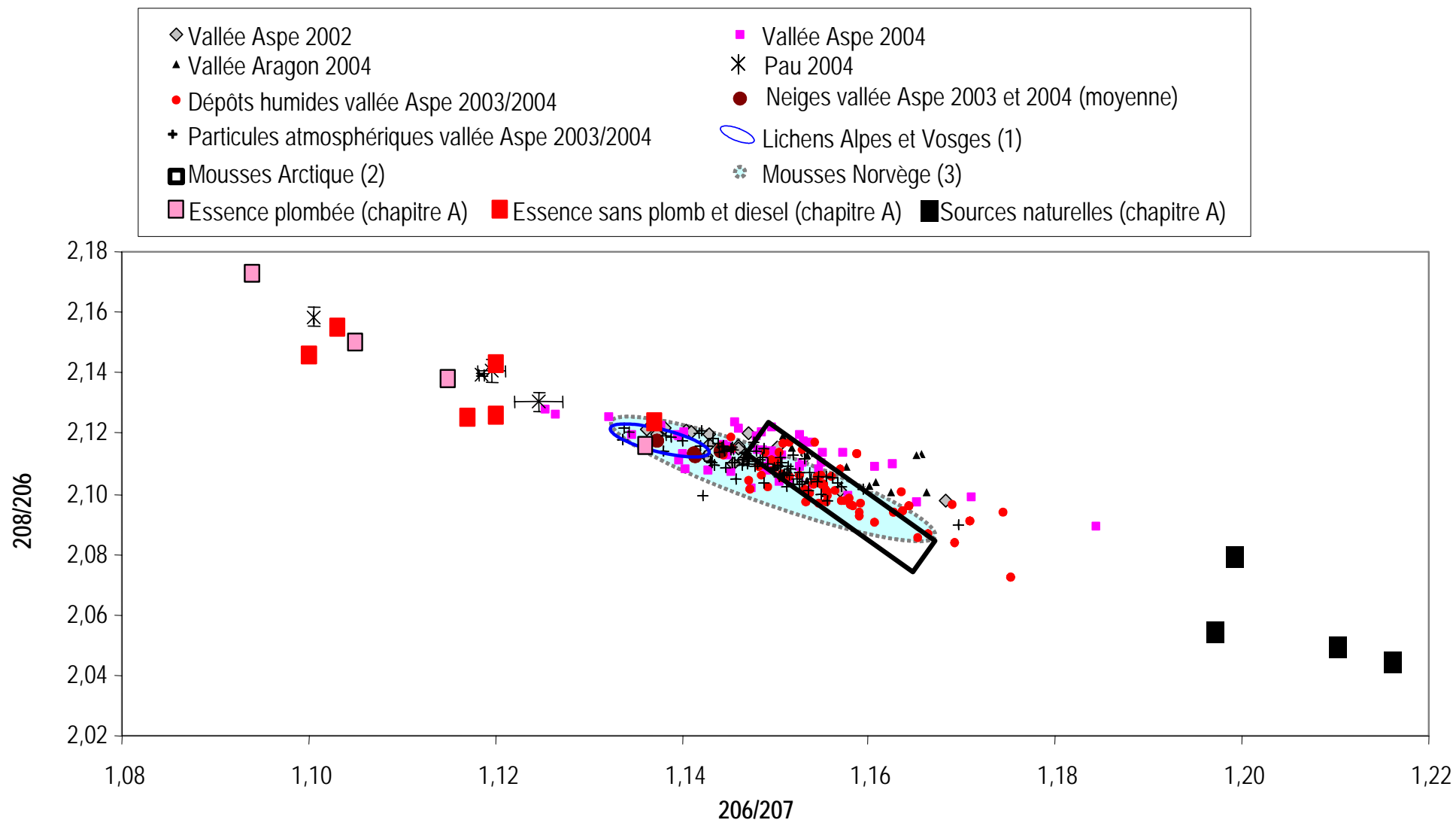
		208/206	206/207	208/207	FE <sub>(Rb)</sub> Pb	Pb mg/Kg
Vallée Aspe 2002	n=17 (13 sites)	2,115 ± 0,007	1,149 ± 0,007	2,426 ± 0,008	5 ± 3	7,3 ± 4,8
Vallée Aspe 2004	n=49 (30 sites)	2,112 ± 0,008	1,152 ± 0,009	2,430 ± 0,016	7 ± 5	4,4 ± 3,6
Pau 2004	n=4 (4 sites)	2,141 ± 0,011	1,122 ± 0,010	2,398 ± 0,008	23 ± 31	28 ± 28
Espagne 2004	n=15 (11 sites)	2,109 ± 0,007	1,159 ± 0,006	2,441 ± 0,010	10 ± 5	5,6 ± 5,7

*n= nombre d'échantillons*

Les valeurs du  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans la vallée d'Aspe en 2002 et 2004, respectivement de  $1.149 \pm 0.007$  et de  $1.152 \pm 0.009$ , soulignent un apport du plomb homogène qui n'est pas affecté par une évolution des dépôts atmosphériques globaux et locaux entre 2002 et 2004. Toutefois, les signatures isotopiques dans la vallée d'Aspe montrent que les lichens intègrent un signal moins radiogénique que celui mesuré dans les dépôts humides ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.159 \pm 0.011$ ) (figure 3). Au contraire, les particules atmosphériques ont une composition du plomb en  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) de  $1.152 \pm 0.006$  ( $2.110 \pm 0.006$ ) identique à celle des lichens (tableau 5, figure 3).

Au contraire, les signatures isotopiques dans les lichens de la vallée d'Aragon ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.159 \pm 0.006$ ) recoupent celles des dépôts humides ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.159 \pm 0.011$ ) (tableau 5, figure 3). Toutefois cette similitude des valeurs moyennes n'est pas significative d'une relation. Car, ce versant sud des Pyrénées, sujet à des précipitations moins importantes que le versant nord, est plus significatif des dépôts secs que la vallée d'Aspe (chapitre 1.3). **Ces résultats mettent en évidence l'impact du mélange de la mise en suspension des particules du sol de  $1.191 \pm 0.009$  (chapitre F, Lasheras, 2006) sur les dépôts globaux. Ainsi, ces systèmes bioaccumulateurs de métaux semblent « fractionner » les dépôts secs au détriment des dépôts humides, ou bien, ils intègrent un signal décalé dans le temps dû à l'âge des lichens (chapitre 2.1).** Cloquet et al., 2006, estiment que le plomb « ancien » (non radiogénique) encore présent dans l'environnement contribue à l'enrichissement des lichens par remobilisation des particules. Dans cette dernière hypothèse, les lichens seraient donc principalement des systèmes bioaccumulateurs des dépôts secs et non des dépôts humides.

Les signatures isotopiques du plomb des lichens dans la vallée d'Aspe comme en vallée d'Aragon correspondent au mélange de la source minérale radiogénique locale et de celle des dépôts atmosphériques secs et humides de fond. L'efficacité de collecte des dépôts humides ou secs par les lichens (uptake) reste à définir (partie II).



(1) Doucet et Carignan, 2001 (2) Haack et al., 2004 (3) Steinnes et al., 2005

Figure 3 : Les rapports isotopiques du plomb 208/206 en fonction du 206/207 dans les lichens de la vallée d'Aspe, de la vallée d'Aragon et de Pau en 2004, dans les dépôts humides et les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe, dans les lichens et les mousses de la bibliographie et dans les sources du plomb naturelles et des essences.



### I.2.3.2. Comparaison de la composition isotopique du plomb des lichens de la vallée avec la bibliographie

Les lichens prélevés dans la ville de Pau présentent une valeur moyenne des rapports isotopiques du plomb 206/207 de  $1.122 \pm 0.010$ , et, des valeurs de concentrations en plomb supérieures à la ville de Metz de composition isotopique étonnement plus radiogénique (de 1.130 à 1.156) qu'à Pau (Cloquet et al., 2006). Le plomb mesuré à Metz, correspond au mélange de sources radiogéniques actuelles issues des industries et du trafic routier et du plomb « ancien » des essences remobilisé dans l'environnement. La source du trafic routier mesurée à Metz, dans les particules atmosphériques prélevées sur des filtres à air des bus, montre que les émissions du trafic routier ne présentent pas de sources non radiogéniques liée à l'utilisation des additifs du plomb dans les essences avant 2000. Elles présentent un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) de  $1.153 \pm 0.002$  ( $2.108 \pm 0.001$ ) et elles correspondent en fait à la source industrielle (Cloquet et al., 2006). Ces compositions isotopiques du plomb plus radiogéniques dans les lichens de Metz montrent que le plomb palois comporte une composante non radiogénique issue du plomb ancien des essences. Cette différence s'explique en partie par le fait que Cloquet et al., 2006, prélèvent des lichens sur les jeunes branches des arbres à fin de mesurer le signal récent, tandis que dans notre étude les lichens sont prélevés sur les troncs d'arbres à hauteur de 2m, ils ont donc intégrer le signal atmosphérique ancien. **Le plomb mesuré dans la ville de Pau correspondrait donc au plomb ancien qui n'a pas été relargué par les lichens.**

La composition isotopique du plomb dans les lichens de la vallée d'Aspe,  $1.153 \pm 0.011$ , est similaire à celle des mousses de la Norvège soumise au transport des masses d'air issues de la Grande Bretagne et du nord de la Russie,  $1.151 \pm 0.008$ , (en 2000, Steinnes et al., 2005) (figure 3). La composition isotopique du plomb dans la vallée est d'une part moins radiogénique que dans l'Europe arctique soumise à la pollution européenne globale,  $1.157 \pm 0.006$  (en 1995, Haack et al., 2004) et d'autre part plus radiogénique que le plomb mesuré dans les lichens des montagnes françaises,  $1.141 \pm 0.006$  (en 1996, Doucet et Carignan, 2001) (figure 3). Bien que les lichens prélevés dans cette étude soit plus ancien que ceux collectés dans les massifs montagneux français (Doucet et Carignan, 2001, chapitre 2.1), la vallée présente une évolution du plomb (en concentration et en composition isotopique) confirmant la diminution des émissions anthropiques liées au trafic routier.

Ces résultats indiquent donc que la vallée d'Aspe est un site éloigné des sources fixes d'émissions du plomb. La vallée est soumise au dépôt global du plomb typique du continent européen industrialisé. Une composante non négligeable du plomb « ancien » des essences est encore présente dans l'atmosphère.

### I.3. Répartition géographique des éléments dans les lichens de la vallée d'Aspe en 2004

La répartition géographique des éléments a été réalisée pour les espèces *Parmelia sulcata* et *Evernia prunasti* dans le but visualiser les variations spatiales des concentrations dans la vallée d'Aspe. Les cartes réalisées (figures 4, 5, 7, 8, 9 et 10) mettent en évidence que *Parmelia sulcata* bioaccumule plus significativement les éléments qu'*Evernia prunasti* excepté pour les éléments essentiels Ca, Mn, Mg, Zn et non essentiels Al, Sr, Cu, Mn, Cd.

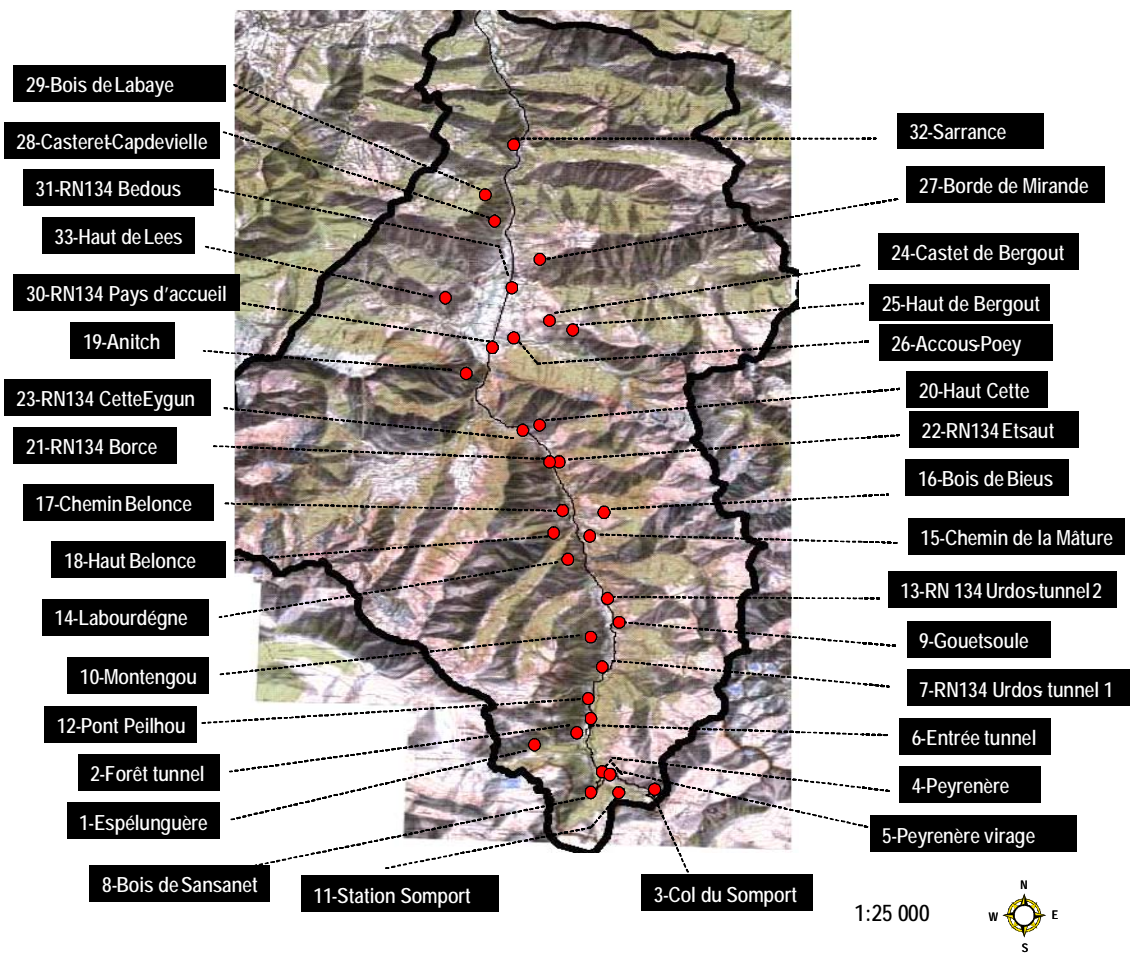


Schéma : Représentation des sites de prélèvements des lichens dans la vallée d'Aspe en 2004 (chapitre A).

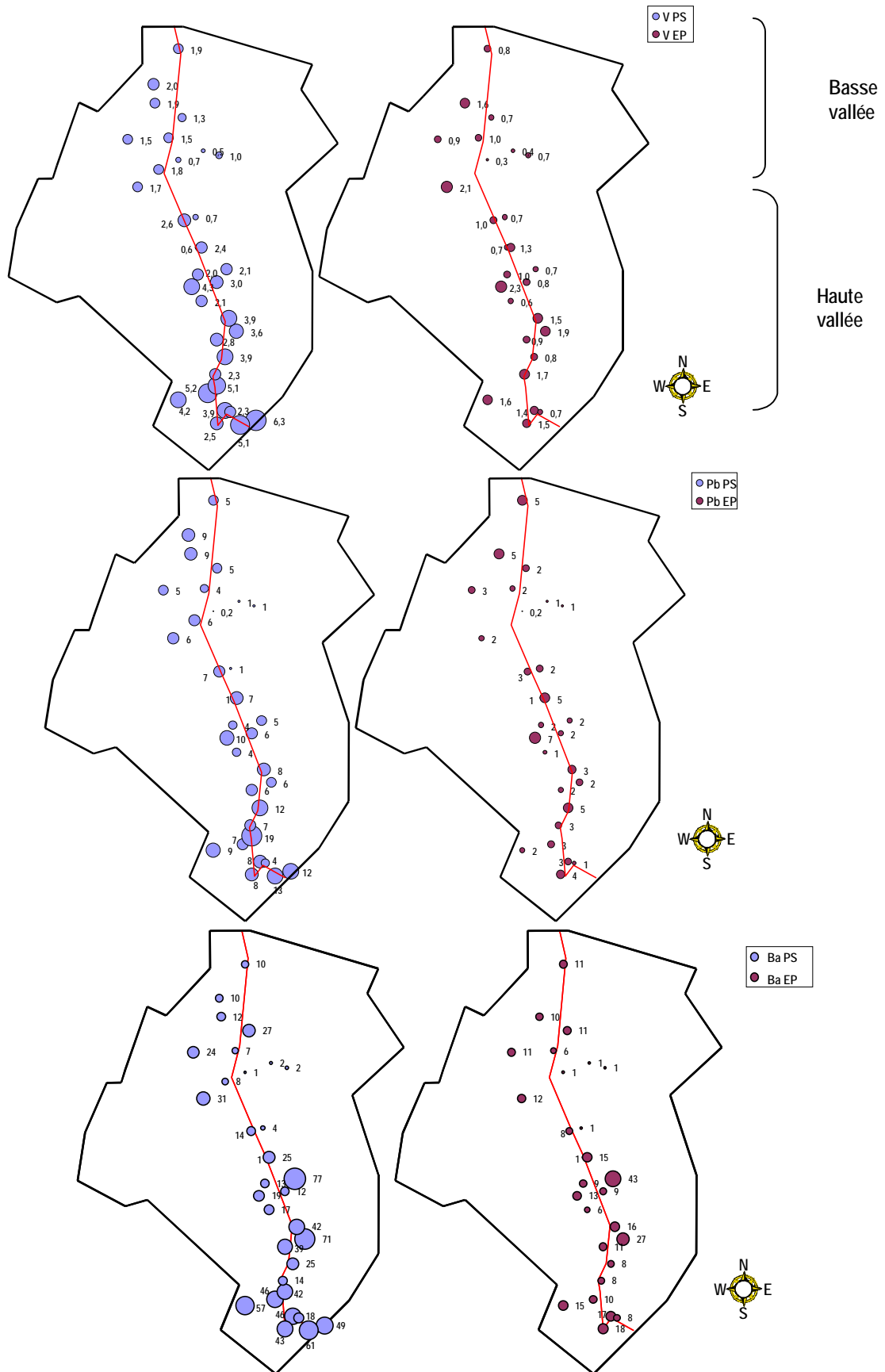


Figure 4 : Concentrations de V, Pb et Ba (mg/kg) dans *Parmelia sulcata* et *Evernia prunata* dans la vallée Aspe 2004.

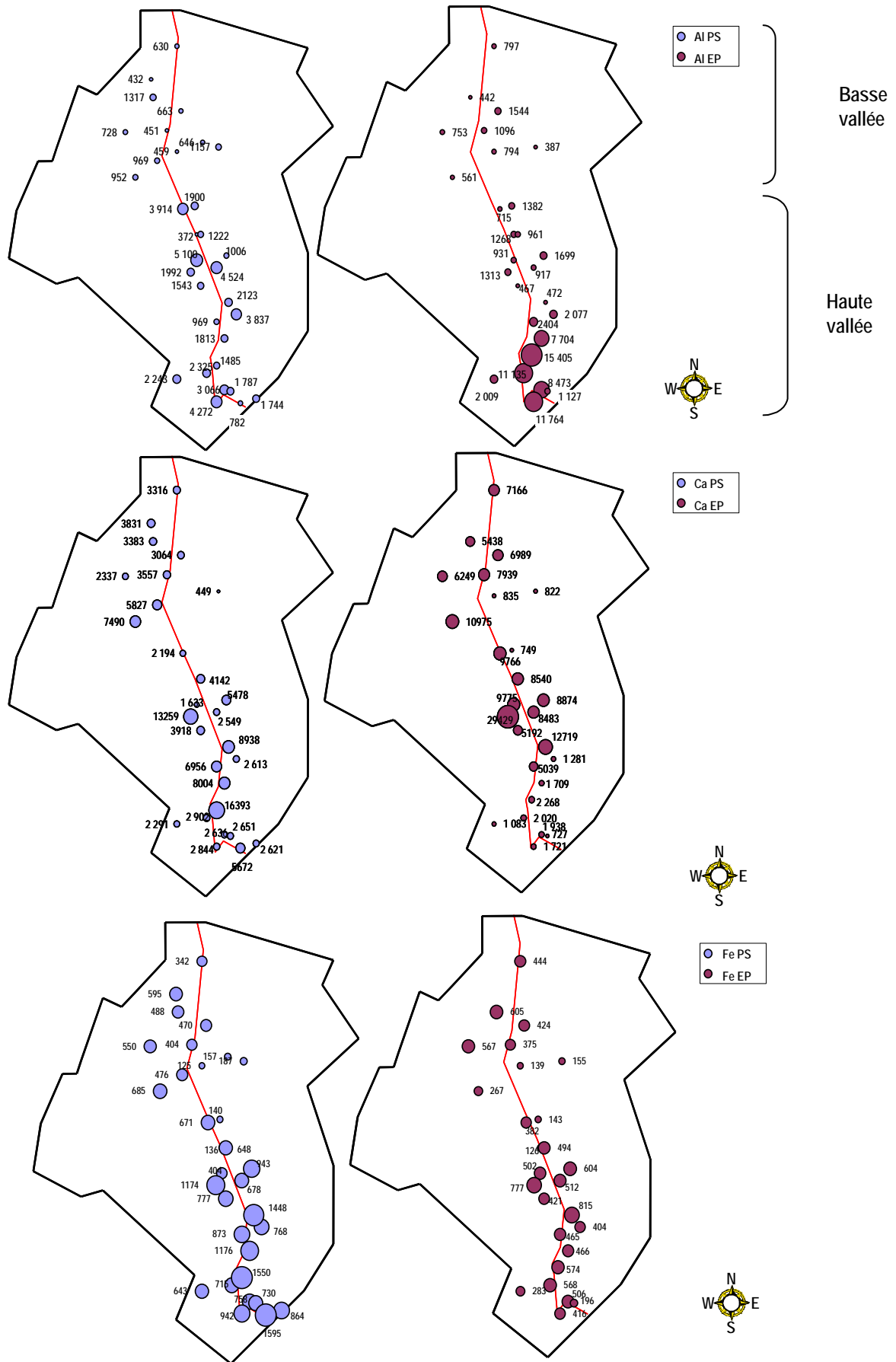


Figure 5 : Concentrations de Al, Ca et Fe (mg/kg) dans *Parmelia sulcata* et *Evernia prunata* dans la vallée Aspe 2004.

**Plusieurs comportements sont définis à partir des figures 4, 5, 7, 8, 9 et 10 :**

- Les concentrations de Fe, Rb, V, Pb, Ba, U, Ce et Sr augmentent dans *Parmelia sulcata* du nord vers le sud tandis que *Evernia prunasti* est plus homogène ou moins concentrée. Ces éléments sont issus de la matrice minérale, ils suggèrent une mise en suspension éolienne plus importante dans la haute vallée ou la mise en évidence des processus biochimiques des lichens différents suivant l'altitude.
- Les éléments Ca et Al voient leurs concentrations augmenter du **nord vers le sud dans *Parmelia sulcata***. Tandis que dans *Evernia prunasti* les concentrations de Ca et de Cu augmentent du sud vers le nord. Et, Al et Cu présentent un gradient de concentrations plus significatif dans *Evernia prunasti*. Ces résultats mettent en évidence l'impact de la physiologie des lichens sur le bioaccumulation et la capture des aérosols.
- Mn, Cd et Zn ne présentent pas de gradient nord sud pour les deux espèces de lichens, mais seulement quelques points de concentrations plus élevées : éléments essentiels et/ou issus de la source anthropique locale.
- Mg, Sb et Sn présentent des concentrations plutôt homogènes dans la basse et dans la haute vallée pour les deux espèces : ces éléments seraient donc issus du bruit de fond atmosphérique.

*Evernia prunasti* permet de mettre en évidence les caractéristiques géologiques spatiales de la basse et la haute vallée. Dans un rapport interne au LCABIE, Lasheras, 2006, montre que la basse vallée est caractéristique des calcaires (Ca) tandis que la lithologie de la haute vallée est composée majoritairement par des schistes, puis des grès plus caractéristiques de l'aluminium.

*Parmelia sulcata* est l'espèce qui présente la variabilité spatiale des concentrations la plus importante. Ceci suggère des propriétés bioaccumulatrices représentatives du dépôt atmosphérique de la matrice minérale pour Fe, Rb, V, U, Ce, (Mn) et Pb et du dépôt anthropique locale pour Cd, Zn et Pb (chapitre I.1.3.2). La répartition homogène des concentrations dans l'axe nord-sud de Mg, Sb et Sn, indique une source diffuse liée au transport à grande échelle ou au trafic routier dans la vallée d'Aspe.

***L'espèce *Parmelia sulcata* est la plus représentée dans la vallée à toutes les altitudes, cette espèce est donc plus précisément étudiée dans ce chapitre :***

Des points particuliers chargés en éléments métalliques permettent de caractériser deux zones (figures 4, 5, 7, 8, 9 et 10) :

- La basse vallée, de Sarrance à Cette Eygun.
- La haute vallée, de Etsaut au Somport.

Cette représentation graphique des concentrations dans les lichens des éléments met donc en évidence un gradient de concentrations de la basse vallée vers la haute vallée.

La basse vallée est significativement moins concentrée en éléments Fe, Rb, V, Pb, Ba, U, Ce et Sr que la haute vallée. Ce gradient est d'autant plus marqué pour les sites de prélèvements en bord de route, en particulier pour le baryum, le plomb, le rubidium, le vanadium, l'uranium, le cérium et le fer (figure 6), qui indiquent l'influence de la mise en suspension des particules. L'antimoine montre également des concentrations plus élevées en bord de route mais qui ne correspondent pas au gradient nord-sud (figure 6).

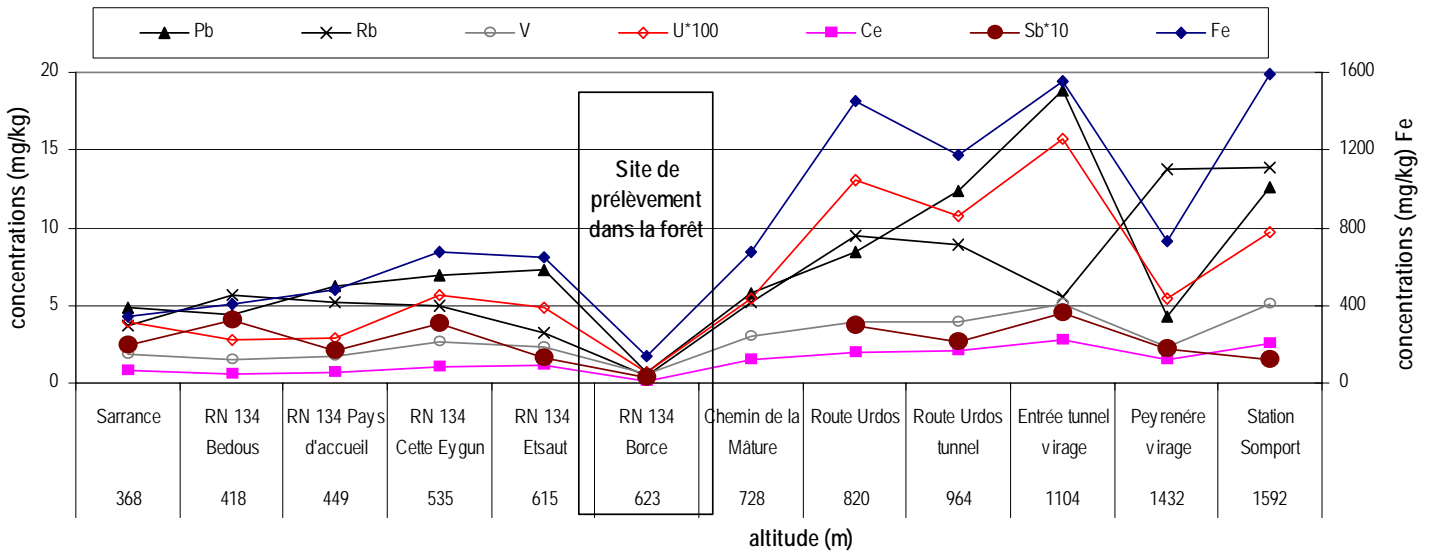


Figure 6 : Concentrations de Pb, Rb, V, U, Ce, Sb, et Fe en bord de route en fonction de l'axe nord-sud pour *Parmelia sulcata*.

Dans la haute vallée, l'ensemble des éléments présentent des fortes concentrations et spécifiquement en fond de vallée. Des points particuliers peuvent être identifiés du sud vers le nord (figure 6) : Route Urdos, Entrée tunnel, Station Somport, Frontière Somport. La géographie de ses lieux peut expliquer en partie de telles concentrations. Le fond de la vallée, délimité par le col du Somport, est soumis à des vents plus forts en haute vallée (chapitre B). Ces vents induisent une érosion et une mise en suspension éolienne plus importante, que la géomorphologie, étroite et encaissée de la haute vallée (chapitre A), favorise. **De plus, les inversions de températures et le blocage des masses d'air dû au vent, entre 800m et 1200m, se traduisent par une diversité de la nature des dépôts atmosphériques (Benech et Ramis, 2005, chapitre D, E et F).**

Au contraire, des points particulièrement peu concentrés ressortent des cartes (figures 4, 5, 7, 8, 9 et 10) au centre de la vallée : Castet de Bergout, Haut de Bergout, Accous-Poey. Ces trois points sont regroupés dans une zone très aérée où les activités anthropiques sont les plus importantes de la vallée. Une « ventilation » importante peut donc induire une dispersion des éléments et limiter l'impact des pollutions sur les écosystèmes.

Deux autres points, Haut Cette et RN134 Borce, présentent de faibles concentrations en ETM. A ce niveau, la vallée est plus encaissée et le prélèvement en bord de route a été réalisé sous couvert végétal. Proche de chacun de ces deux points, se trouvent des sites plus concentrés en bord de route : RN134 Cette Eygun et

RN134 Etsaut. Les faibles concentrations relevées à Haut Cette, par rapport à la RN134 Cette Eygun, s'expliquent en partie par son éloignement à la route.

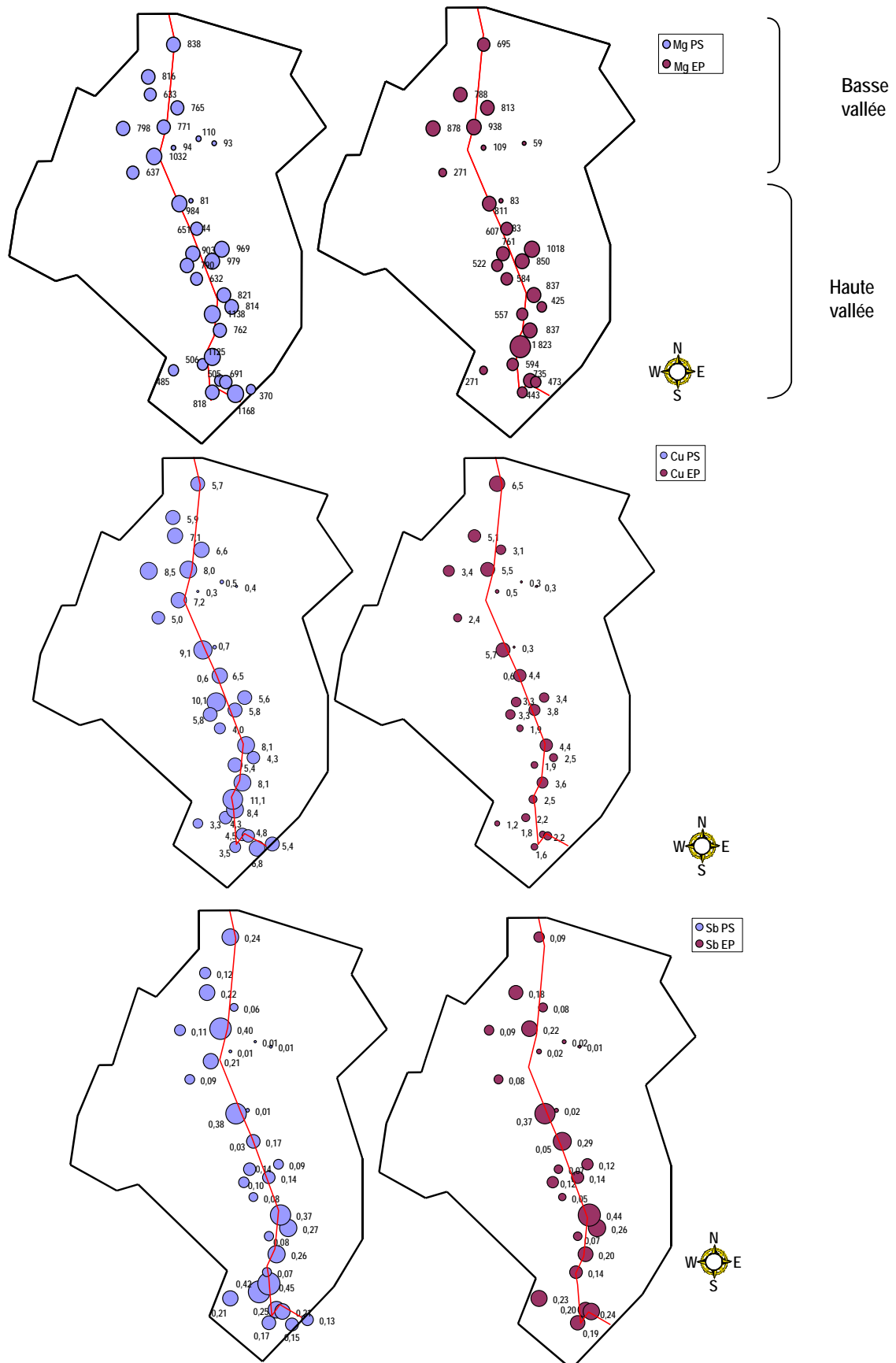


Figure 7 : Concentrations de Mg, Cu et Sb (mg/kg) dans *Parmelia sulcata* et *Evernia prusnati* dans la vallée Aspe 2004.

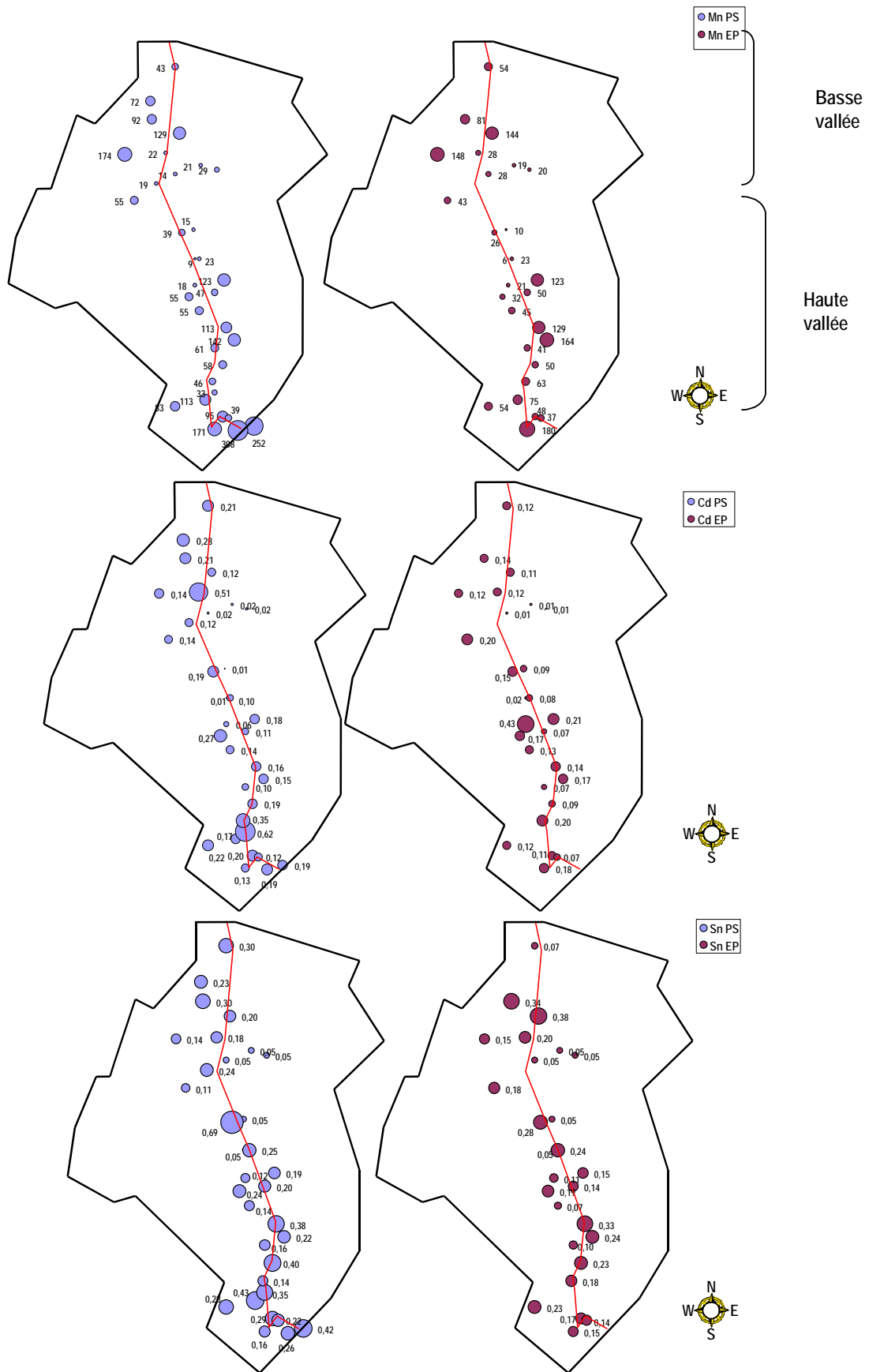


Figure 8 : Concentrations de Mn, Cd et Sn (mg/kg) dans *Parmelia sulcata* et *Evernia prusnati* dans la vallée Aspe 2004.



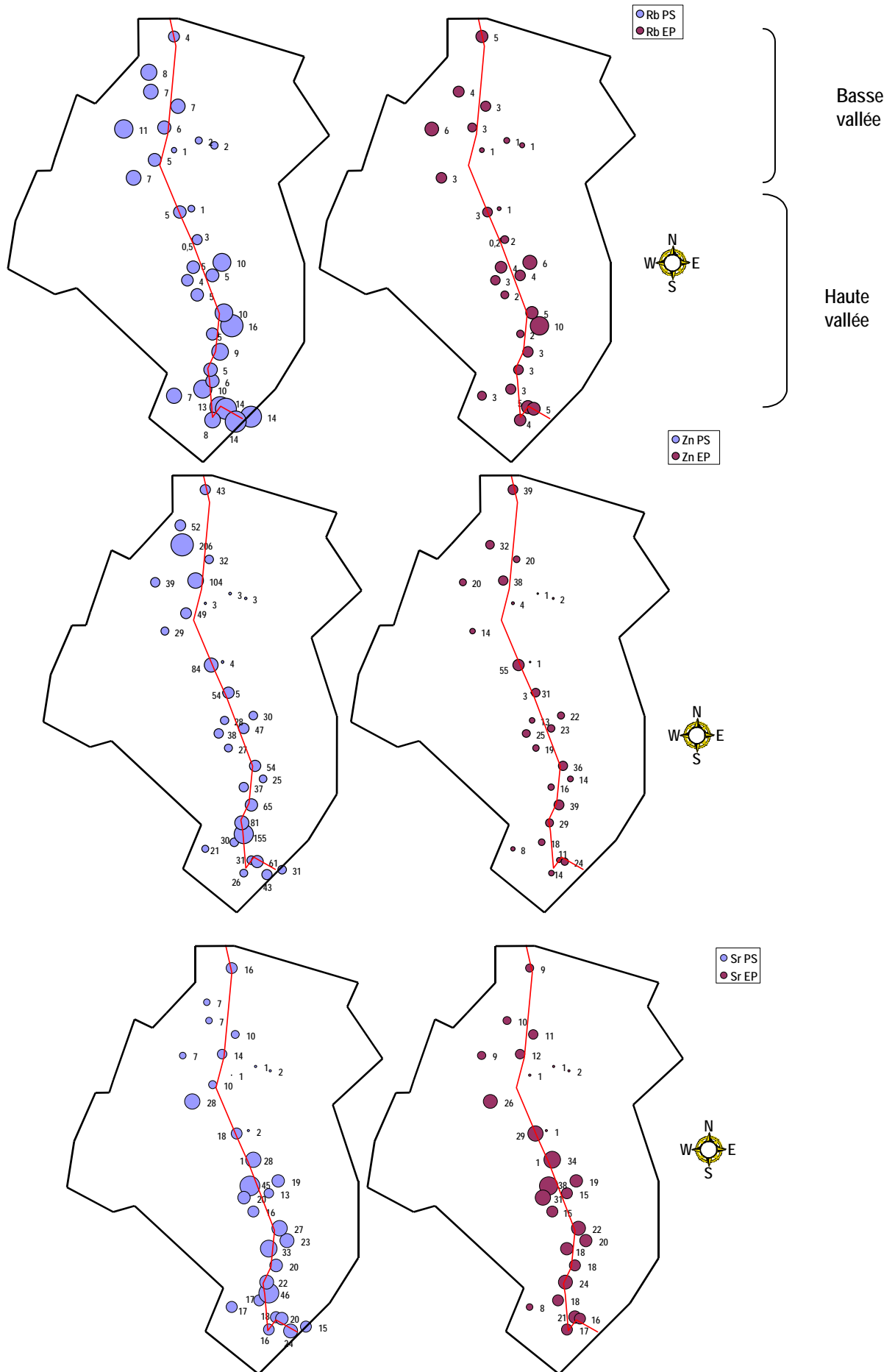


Figure 9 : Concentrations de Rb, Zn et Sr (mg/kg) dans *Parmelia sulcata* et *Evernia prunati* dans la vallée Aspe 2004.

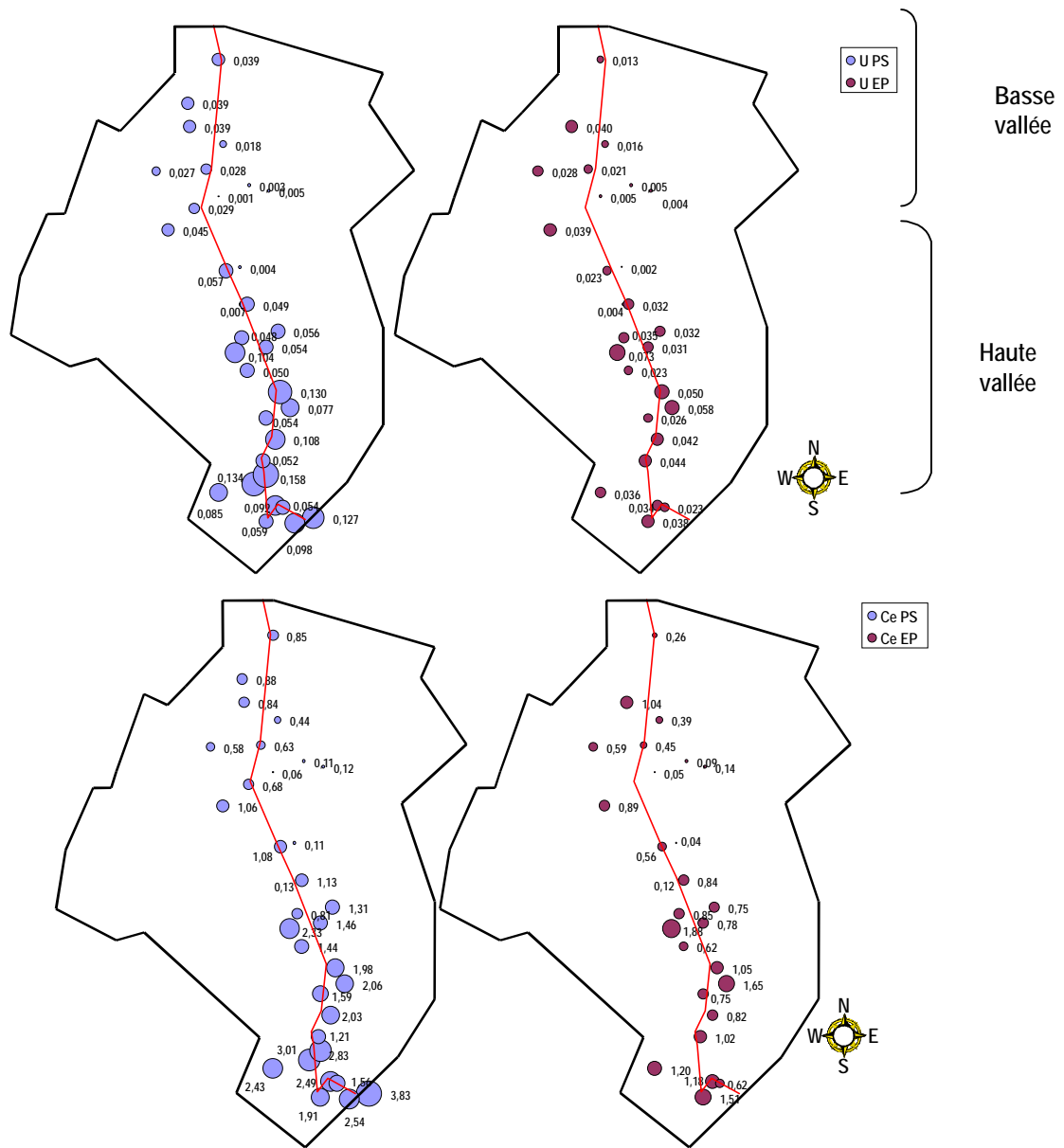


Figure 10 : Concentrations de U et Ce (mg/kg) dans *Parmelia sulcata* et *Evernia prusnati* dans la vallée Aspe 2004.

**En conclusion,**

La répartition géographique des éléments dans les lichens met en évidence un gradient croissant de concentrations nord-sud pour la majorité des éléments. Elle souligne une différence spatiale des dépôts entre la basse et la haute vallée. Cette augmentation en fonction de l'altitude dans l'axe nord-sud mais aussi au bord de la RN134 s'observe particulièrement avec l'étude de *Parmelia sulcata* pour Fe, Rb, V, Pb, U, Ba, Sr et Ce. Les concentrations des éléments liés à la source minérale en bord de route s'expliquent par la mise en suspension des particules liée aux turbulences du trafic routier. Les concentrations élevées des éléments en fond de vallée s'expliquent par une source minérale abondante liée à l'érosion éolienne.

Mn, Cd, Zn, sont ni liés à l'axe nord-sud ni au bord de route. Ce résultat suggère une source anthropique locale pour Zn et pour Cd et/ou il souligne le rôle des éléments essentiels (Mn, Zn). La source diffuse des éléments Mg, Sb et Sn, serait liée à la source diffuse du transport à grande échelle ou du trafic routier de la vallée (Sn et Sb).

Les éléments Al, Ca, et Cu montrent une évolution des concentrations différentes des autres éléments. *Evernia prunasti* révèle la lithologie de la vallée : calcaire dans la basse altitude et composée de grès et de schistes aluminosilicatés en haute vallée.

Cette variabilité latitudinal des éléments dans les lichens révèlent des dépôts atmosphériques différents qui peuvent être reliés au matériel minéral plus disponible en haute vallée et/ou à des processus d'assimilation qui différent en fonction de la météorologie basse et haute vallée.

### I.4. Détermination des sources des éléments dans *Parmelia sulcata*

Les concentrations des éléments dans *Parmelia sulcata* dans la vallée d'Aspe en 2004 et les paramètres géographiques sont rassemblés dans une analyse factorielle à composante principale (ACP) pour décrire les relations entre ces variables et les résultats précédemment obtenus.

L'analyse factorielle à composante principale (ACP) a été réalisée par l'intermédiaire du logiciel StatBox (Ver. 2, Grimmer Soft wares, France). Cette technique est une méthode de visualisation dans laquelle de nouvelles variables sont calculées, appelées facteurs. Cet outil statistique est utilisé pour mettre en évidence des corrélations potentielles dans la distribution des valeurs de concentrations. La matrice de corrélation qui en découle met en évidence les corrélations entre les variables. Les variables sont les concentrations des 17 éléments (Al, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Pb, Ba, V, Cd, U, Sn, Sb et Ce) mesurées dans l'espèce *Parmelia sulcata* en 2004 dans la vallée d'Aspe, et, les 4 variables qui correspondent à des données de positionnement géographique des sites de prélèvement : altitude, latitude par rapport à Sarrance (Basse vallée), dénivelé par rapport à la route et enfin distance euclidienne à la route. Les observations (ou individus) correspondent aux 33 points de prélèvements qui peuvent être représentés sur les axes factoriels.

L'analyse en composantes principales (ACP) permet d'extraire des facteurs prépondérants dans la répartition des données de concentrations et de variables géographiques. Les caractéristiques de l'ACP sont décrites dans le tableau 6. Les facteurs 1, 2, 3 et 4 déterminés par l'ACP représentent 77% de la variance totale.

Tableau 6 : Contributions des variables dans la détermination des facteurs

	Valeurs propres	Contribution à la variance totale %	Contribution des variables																				
			Fe	Al	Ca	Mg	Mn	Cu	Rb	Sr	Pb	Ba	V	Cd	U	Sn	Sb	Ce	Zn	Altitude	Latitude/Sarrance	Dénivelé /RN134	Distance euclidienne /RN134
F1	9	45	8	1	4	4	3	4	5	5	8	5	9	4	9	5	5	8	2	2	5	3	3
F2	3	17	0	1	1	6	9	10	4	1	0	7	2	6	1	1	4	4	12	16	5	4	6
F3	2	8	2	29	16	5	1	1	1	0	4	0	0	5	1	0	1	0	4	0	6	14	10
F4	2	7	1	12	5	14	0	4	2	8	0	0	1	2	0	13	12	1	0	3	1	14	9

***Description des variables dans l'ACP :***

(i) Les éléments Fe, Pb, V, U et Ce, contribuent à hauteur de 42% dans la détermination du facteur 1 et pas dans les autres facteurs. Ces éléments ont une contribution importante dans le facteur 1 (figure 11A). Ces éléments terrigènes et la présence de Pb indiquent l'influence des particules du sol.

(ii) Les éléments Mn, Zn et Cu, contribuent à 31% et l'altitude à 16% dans la détermination du facteur 2 . Zn et Cu sont des éléments anthropiques avec des coordonnées négatives sur l'axe F2 et sont opposées aux variables Mn et à l'altitude (figure 11A). Les variables Zn et Cu sont anti-corrélées avec l'altitude tandis que Mn (élément terrigène et essentiel) est fortement lié à l'altitude.

(iii) Les facteurs 3 et 4 sont intéressants car les variables distances à la route expliquent respectivement 24% et 23 % de leur variance. Toutefois, leur poids est peu élevé (-0.45) (figure 11B).

Al et Ca contribuent pour 45% dans la détermination du facteur 3. Al a des coordonnées positives, tandis que Ca et la distance à la route ont des coordonnées négatives.

Al, Mg, Sr, Sn et Sb contribuent pour 59% dans la détermination du facteur 4. Sn et Sb sont corrélés positivement au facteur 4. Les variables Al, Mg, Sr et la distance à la route ont des coordonnées similaires sur l'axe F4 et elles sont discriminées par le facteur 1 (figure 11B). Les éléments anthropiques Sn, Sb et Ca montrent une relation inverse la distance à la RN134 (facteurs 3 et 4). Tandis que Al, Mg et Sr seraient plus liés à l'éloignement de la route et donc à la remise en suspension des particules.

Les variables Rb, Ba et Cd, et la latitude (c'est à dire le gradient nord-sud), contribuent très faiblement à la détermination des facteurs. Leur position dans l'ACP est ambiguë. Leur présence semble simplement montrer que Rb, Ba et Cd sont issus de dépôts homogènes.

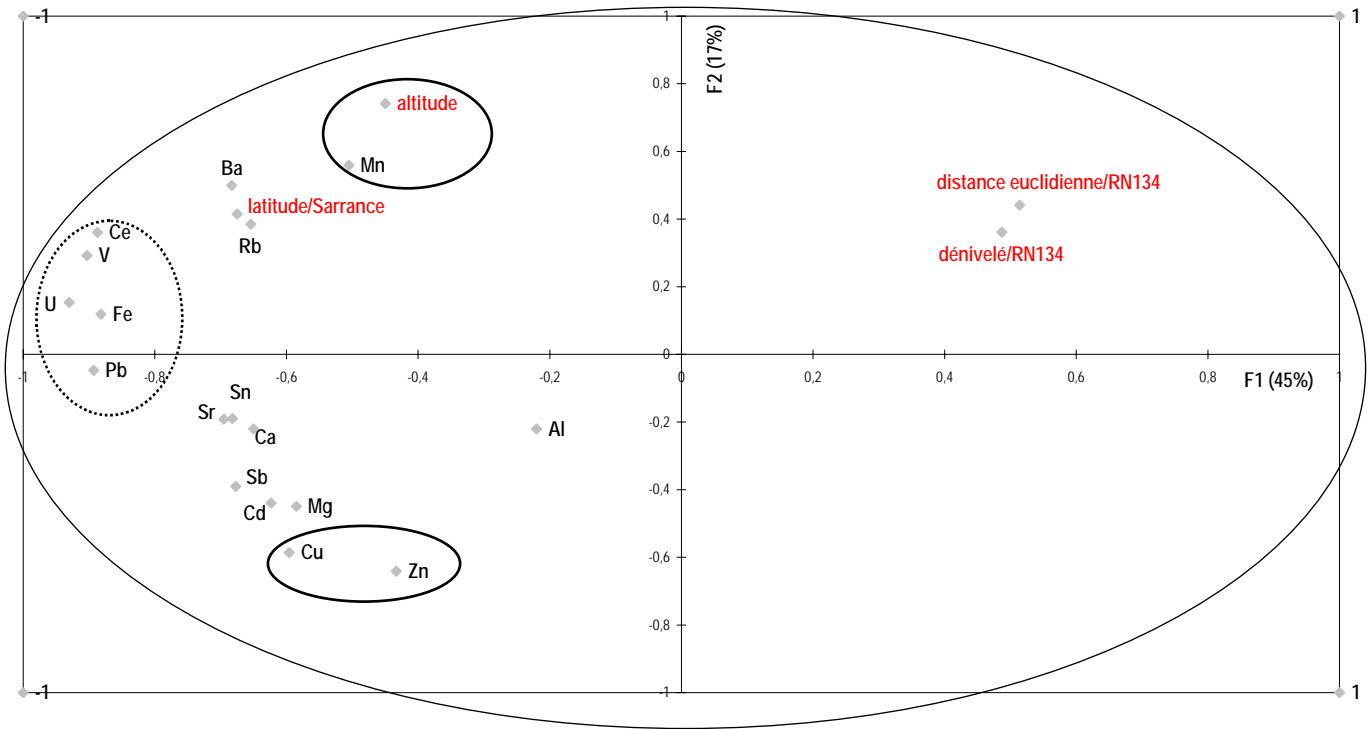


Figure 11A

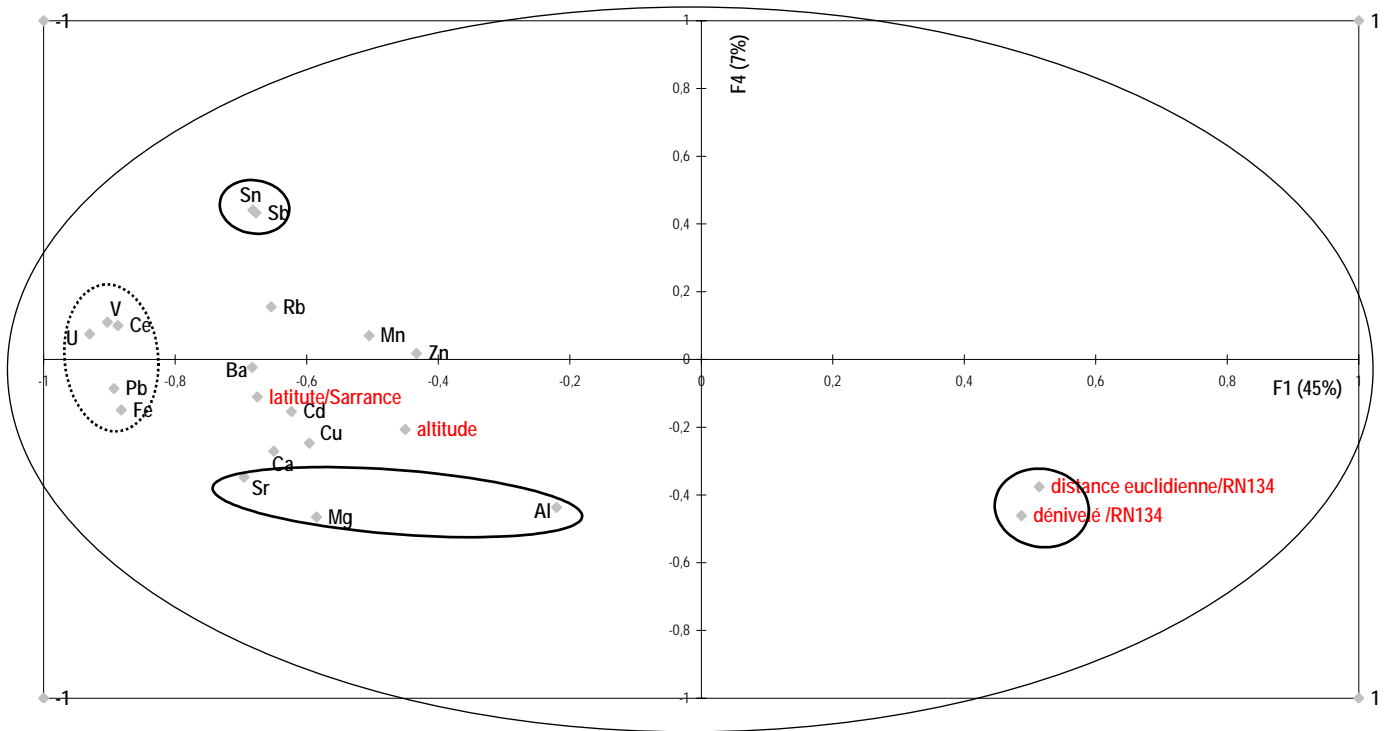


Figure 11B

Figure 11 : Représentation graphique de l'ACP (voir texte).



**Les résultats de l'ACP :**

Les variables des éléments présentent une relation (faible) avec les variables distances à la route. Seuls Al, Mg et Sr semblent caractéristiques de l'éloignement à la route. Et les éléments Sn et Sb présentent une relation évidente avec la proximité de la route (figure 11B). Cu et Zn montrent une évolution des concentrations inverse à l'altitude, tandis que Mn évolue comme l'altitude. Les éléments Fe, Pb, V, U et Ce, contribuent largement à la détermination du facteur 1 et ne sont pas discriminés par les autres facteurs. Ces éléments constituent donc la fraction principale des lichens (F1) et ils constituent le bruit de fond. La plupart des sites de bord de routes se situent dans la haute vallée. Les individus sont donc représentés sur l'ACP (figure 12) afin « d'évaluer » le poids des variables géographiques sur les concentrations des éléments.

Le résultat de l'ACP montre que **la majorité des sites de prélèvements ne sont pas discriminés entre eux**. Seulement quelques points isolés permettent de mieux identifier les facteurs :

- (i) Le point 6 « Entrée tunnel », 3 « Col du Somport » et 11 « Station Somport » sont des sites particulièrement concentrés en élément et ils sont géographiquement proches. Ils sont bien corrélés aux éléments Fe, Pb, V, U et Ce dans le facteur 1 et ils sont discriminés par le facteur 2 (figure 12A). Ainsi, le point 6 proche de la RN134 n'est pas lié à son altitude au contraire des points 3 et 11 (F2).
- (ii) Les points 20 « Haut de Cette », 21 « RN 134 Borce » et 26 « Accous Poey » font partis des sites les moins concentrés (F1). Ils reflètent le bruit de fond géochimique de la basse vallée d'Aspe. Les points très peu concentrés : 24 « Castet de Bergout » et 25 « Haut de Bergout » sont situés en basse vallée et ils sont éloignés de la route. Ils sont discriminés par les facteurs 2 et 4.
- (iii) Les points 5, 23, 28, 30, 31 et 32 sont des sites proches de la route de la basse et haute vallée. Ils sont discriminés par les facteurs 2 et 4. Les points 10, 12, 16, 17, 18 et 29, sont des sites éloignés de la route en haute vallée, ils sont discriminés principalement par le facteur 4 (figure 12B).

Ainsi, les individus définissent quatre zones : **Zone A : sites de basse vallée**

**Zone B : sites de haute vallée**

**Zone C : sites proches de la RN134**

**Zone D : sites éloignés de la RN134**



L'ensemble des informations données par l'ACP permet de définir le facteur 1 (45 % de la variance totale) comme un facteur géographique qui correspond à une discrimination croissante des éléments (Fe, Ce, V, U et Pb) de la basse vallée vers la haute vallée (chapitre I.3). Au sein de ce facteur géographique, on peut inclure plusieurs paramètres météorologiques : la vitesse du vent, la pluviométrie et la dynamique atmosphérique. Quant aux facteurs 2 et 4 (24 % de la variance totale), ils discriminent les sites proches de la route et montrent que les éléments essentiellement anthropiques Sb, Sn, puis Zn, Cu, sont liés à la proximité du trafic routier (surtout dans la haute vallée). Ces éléments sont donc directement ou indirectement liés au trafic routier (mise en suspension par la turbulence). Ils peuvent être émis dans différents états physiques et chimiques par le trafic routier (minéral ou organique et gazeux, liquides ou particuliers). Le transport de ces éléments est limité par leur taille et leur forme chimique d'émission. Les sites de la haute vallée se caractérisent par les éléments Mn et Ba qui seraient issus de la source biogénique anthropique ou naturelle (Cebernus et al., 1999, Rusu et al., 2005) ou de roches alcalines.

## Conclusion

Malgré un trafic routier croissant et une géomorphologie de la vallée propice à l'impact des sources locales, la vallée d'Aspe enregistre des niveaux de concentrations caractéristiques d'une pollution de fond. Toutefois, l'aluminium présente des concentrations relativement importantes dont la source locale semble être prépondérante. Le cadmium est le seul élément qui présente un enrichissement caractéristique d'une pollution anthropique globale certainement liée au traitement des déchets en Europe. Les signatures isotopiques du plomb indiquent que la vallée d'Aspe est soumise au mélange des émissions du continent européen industrialisé et de la source locale minérale. Une composante non négligeable du plomb « ancien » des essences encore présent dans l'atmosphère s'ajoute à la source minérale radiogénique locale.

Contrairement aux autres éléments dont les concentrations présentent une forte diminution, les concentrations de Zn, Cu, Cd et Sn n'ont pas évoluées entre 2002 et 2004. Toutefois, les facteurs d'enrichissement de tous les éléments sont inchangés entre 2002 et 2004, ce qui indique des processus différents de dépôts humide ou sec. A l'échelle de la vallée, les éléments Ca, Mg, Sn, Sb et Cd présentent une variabilité spatiale ou temporelle différente des éléments dits minéraux. Ils sont donc issus du bruit de fond atmosphérique et ils caractérisent les dépôts secs et humides globaux.

La variabilité des concentrations dans la vallée d'Aspe s'explique principalement par des facteurs géographiques d'altitude et des paramètres météorologiques de précipitation et de vent. La répartition géographique des éléments met en évidence un gradient croissant nord-sud des concentrations et, elle souligne une différence spatiale des dépôts entre la basse et la haute vallée. Cette variabilité est surtout observée par l'étude *Parmelia sulcata*. Les éléments liés à la source minérale Fe, Rb, V, Pb, U, Ba, Sr et Ce caractérisent ce gradient croissant nord- sud et altitudinal. Ils montrent que le matériel crustal est plus disponible en haute vallée (grés et schiste). L'étain et les éléments anthropiques Sb, puis dans une moindre mesure Zn, Cu, sont liés à la proximité du trafic routier (surtout dans la haute vallée).

## Partie II : Facteurs contrôlant la bioaccumulation

Dans la première partie, l'étude des concentrations des éléments a permis de distinguer les groupes d'éléments discriminant les apports de fond des apports locaux naturels et anthropiques. Cependant, des études sur la bioaccumulation des éléments par les lichens ont montré une réponse différente suivant les espèces et les genres de lichens (Chiarrenzelli et al., 1997, Bennet et Wetmore, 1999, Garty, 2001). Afin de déterminer quelle espèce de lichen peut être utilisée comme bioindicateur, les concentrations, les facteurs d'enrichissement et les rapports isotopiques du plomb sont étudiés dans les diverses espèces de lichens collectées. Les apports liés à la source minérale semblent être prépondérants. Le type de dépôt n'a toutefois pas été déterminé. Dans ce travail, la variabilité des concentrations dans les lichens et des facteurs d'enrichissements dans les dépôts humides et les particules atmosphériques est étudiée dans le but d'évaluer les processus qui contrôlent la bioaccumulation. L'objectif final de cette étude est de mettre en place un indicateur de la qualité de l'air dans la vallée et d'estimer quantitativement les dépôts secs et humides des éléments anthropiques.

### II.1. Bioaccumulation des espèces

Les figures 13 à 16 sont le résultat d'une étude effectuée sur différents sites répartis en vallée d'Aspe et en vallée d'Aragon pour les années 2002 et 2004. Sur chaque site, quatre espèces différentes au maximum ont été prélevées, à savoir *Evernia prunasti* (EP), *Parmelia sulcata* (PS), *Parmelia caperata* (PC) et *Ramalina farinacea* (RF). Le rapport « concentrations d'un métal dans l'espèce 1 sur concentration d'un métal dans l'espèce 2 » a été calculé pour permettre de visualiser quelle espèce est le meilleur bioindicateur de la qualité de l'air. Si le rapport est compris entre 0.80 et 1.20 (avec 10% d'erreur maximum sur la mesure, soit 20% d'erreur sur le rapport EP/PS (chapitre C)), les deux espèces ont capturé la même quantité d'éléments. Dans le cas contraire, l'une des deux espèces a bioaccumulé en plus grande quantité les éléments atmosphériques. Différentes comparaisons ont été réalisées entre les espèces *Evernia prunasti*, *Parmelia sulcata*, *Parmelia caperata*, *Ramalina farinacea*.

#### II.1.1. *Evernia prunasti* et *Parmelia sulcata*

*Evernia prunasti* et *Parmelia sulcata* représentent la majorité des échantillons de cette étude. Il s'agit de deux espèces différentes, appartenant à des genres distincts. Pour la majorité des éléments dosés, excepté pour l'aluminium, le calcium, le magnésium, le manganèse, le strontium et l'antimoine, *Parmelia sulcata* assimile d'une façon significative en plus grande quantité les éléments que *Evernia prunasti* (figure 13).

*Parmelia sulcata* est donc un bon bioindicateur de Fe, Cu, Zn, Rb, Pb, Ba, V, Cd, U, Sn et Ce et permet alors de suivre l'impact des émissions anthropiques dans la vallée et les apports de fond.

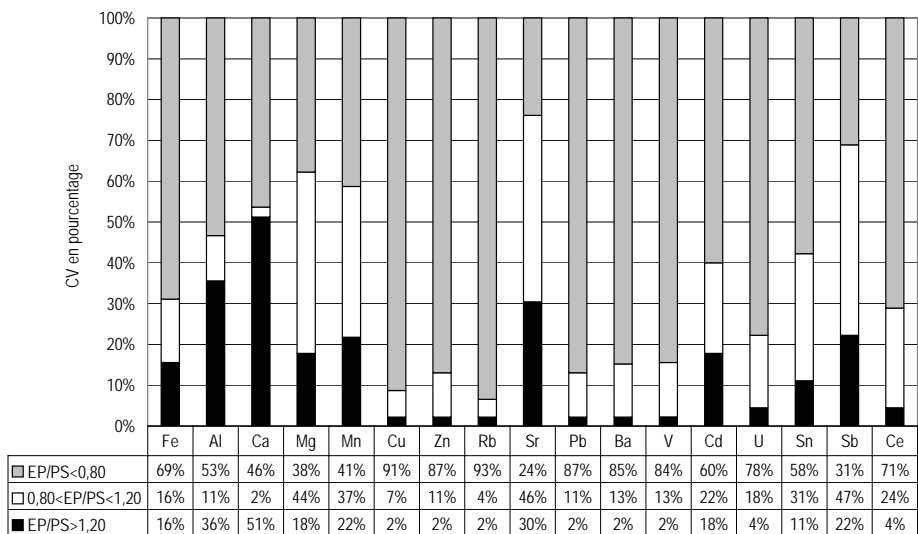


Figure 13 : Différence de bioaccumulation entre *Parmelia sulcata* et *Evernia prunasti* (EP/PS) (46 sites–92 échantillons).

### II.1.2. *Parmelia sulcata* et *Parmelia caperata*

Il est intéressant de comparer les espèces *Parmelia sulcata* et *Parmelia caperata* puisqu'elles appartiennent au même genre et ont une morphologie semblable (figure 14). *Parmelia caperata* semble assimiler plus de cadmium, d'uranium et d'étain. Au contraire, *Parmelia sulcata* bioaccumule mieux le zinc, le plomb, le vanadium et l'antimoine. Les deux espèces semblent avoir un pouvoir bioaccumulateur similaire. Toutefois, *Parmelia caperata* est assez rare en vallée d'Aspe et inexistante en vallée d'Aragon.

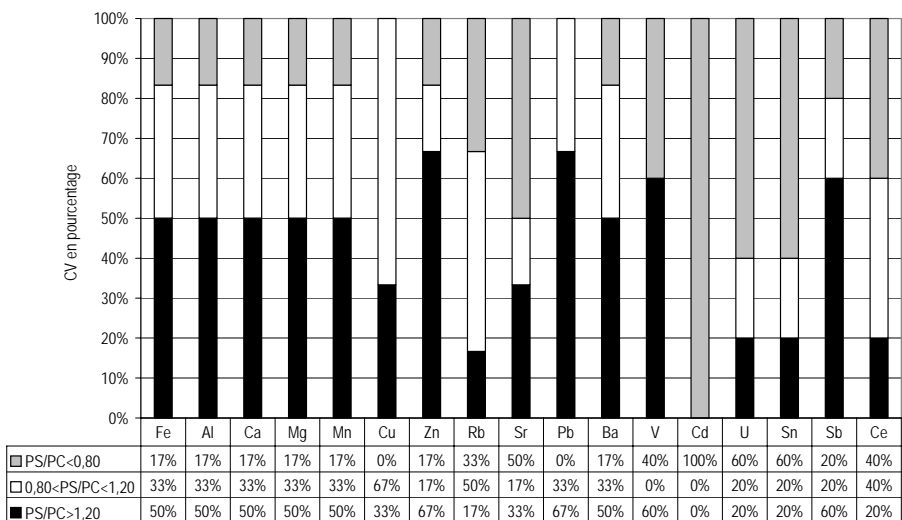


Figure 14 : Différence de bioaccumulation entre *Parmelia sulcata* et *Parmelia caperata* (PS/PC) (5 sites–10 échantillons).

### II.1.3. *Evernia prunasti* et *Ramalina farinacea*

Dans la même idée que précédemment, l'intérêt de comparer ces deux espèces est qu'elles ont une structure similaire (thalles en lanière) bien qu'elles n'appartiennent pas au même genre. Al, Mg, Fe et Ca n'ont pas été déterminés dans *Ramalina farinacea*. Hormis pour le manganèse, *Ramalina farinacea* semble globalement bioaccumuler en plus grande quantité les éléments. Ces différences sont significatives en particulier pour le strontium, le plomb, le vanadium et l'uranium (figure 15).

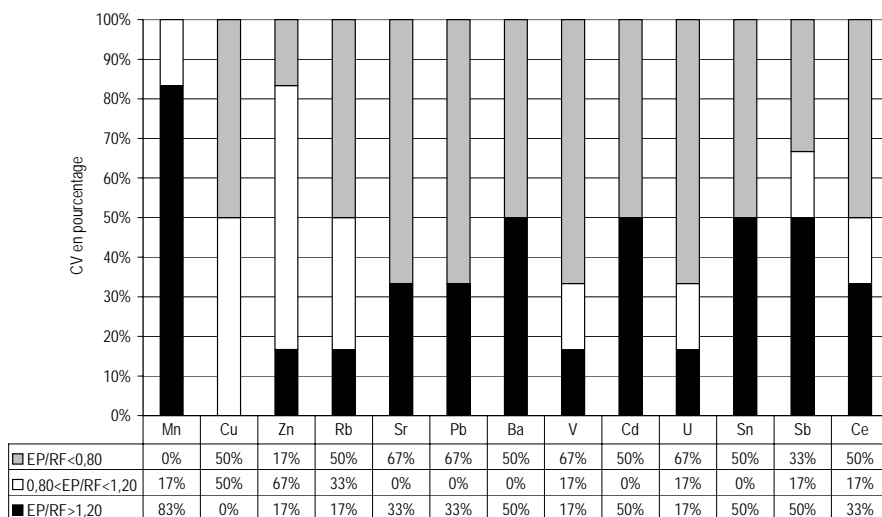


Figure 15 : Différence de bioaccumulation entre *Evernia prunasti* et *Ramalina farinacea* (EP/RF) (6 sites–12 échantillons).

### II.1.4. *Parmelia sulcata* et *Ramalina farinacea*

*Parmelia sulcata* et *Ramalina farinacea* ont des morphologies différentes, et n'appartiennent pas au même genre. Pour l'ensemble des éléments hormis le strontium, *Parmelia sulcata* est plus concentré en ETM que *Ramalina farinacea* (figure 16).

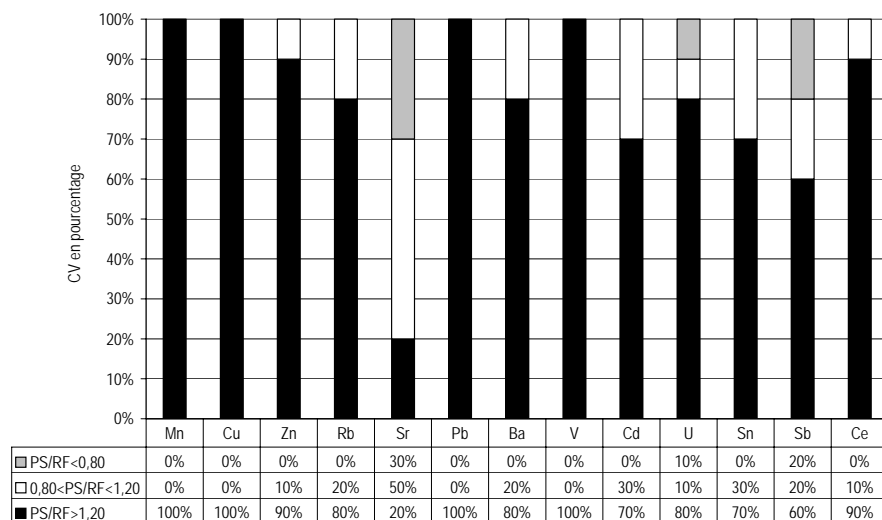


Figure 16 : Différence de bioaccumulation entre *Parmelia sulcata* et *Ramalina farinacea* (PS/RF) (10 sites–20 échantillons).

Ces quatre comparaisons faisant varier deux paramètres, le genre et la morphologie, mettent en évidence :

(i) des différences de bioaccumulation suivant les espèces. Aucune des espèces étudiées ne bioaccumulent, les même quantités de polluants atmosphériques.

(ii) l'importance de la morphologie : les thalles en forme de rameaux (*Evernia prunasti* et *Ramalina farinacea*) capturent moins les éléments que les thalles en forme de feuille (*Parmelia sulcata* et *caperata*). L'intégration des éléments est majoritairement issue des dépôts atmosphériques (Garty, 2001, Giordano et al., 2005). Il semble logique que la bioaccumulation soit en partie paramétrée par la surface spécifique du thalle.

(iii) la morphologie du thalle n'est pas le seul facteur régissant le pouvoir bioaccumulateur. On peut également mettre en cause des métabolismes différents. Malgré des thalles semblables, *Parmelia sulcata* et *caperata* ne capturent pas en quantité identique les mêmes éléments. Il en est de même pour *Evernia prunasti* et *Ramalina farinacea*.

(iv) enfin l'âge, l'exposition, et le substrat (espèce d'arbre) du lichen non précisés ici, ont un impact sur les quantités assimilées (Garty, 2001, Hauck et Spribille, 2005, Rusu et al., 2005).

(v) *Parmelia sulcata* est le meilleur bioaccumulateur des éléments et donc le meilleur bioindicateur.

## II.2. Bioconcentration des éléments en fonction des retombées atmosphériques

Les groupes des éléments Ce, V, U et Mg, Mn, Rb semblent être significatifs respectivement des dépôts secs et des dépôts humides. Bien que le calcium soit un élément essentiel, il trouve son origine dans les précipitations et les particules sèches. Malgré une forte corrélation avec la composante minérale, les concentrations du calcium évoluent inversement de celles des autres éléments (chapitre I.1 et I.3). Cet élément nécessite une étude plus approfondie.

L'enrichissement des éléments dans les dépôts humides, les particules atmosphériques et dans les lichens de la vallée d'Aspe est comparé pour définir les dépôts qui contribuent à la bioconcentration des éléments non crsutaux. Les rapports isotopiques du plomb radiogéniques ont montré un mélange des sources du plomb dans les lichens. L'étude des espèces *Parmelia sulcata* et *Evernia prunasti* aux caractères bioaccumulateurs différents (chapitre II.1) va permettre également d'estimer les processus et les sources qui contrôlent la bioconcentration des éléments.

### II.2.1. Le rôle du calcium

Le calcium présente des caractéristiques intéressantes liées aux variations saisonnières. Des études ont montré la transformation du calcium bioaccumulé en cristaux d'oxalate de calcium à la surface du thalle des lichens (Riga-Karandinos et Karandinos, 1998, Garty et al., 1996). La production d'oxalate de calcium extracellulaire augmente durant la saison sèche (Garty et al., 1996). Les concentrations de Ca hivernales (saison humide) diminuent alors qu'elles augmentent en été (saison sèche). En été, l'origine majeure de Ca s'explique par les poussières atmosphériques et issues du sol (Garty, 1996). Market et Wtorova, 1992, ont observé une diminution des concentrations de Ca et de Mg dans les mousses et les lichens durant la bioaccumulation des ETM, tandis que Bennet et Wetmore, 1999, ont remarqué l'inverse. Ceci signifie qu'il existe un lien entre les concentrations du calcium et des ETM dont la raison est inconnue (Bennet et Wetmore, 1999).

Ainsi, dans la vallée d'Aspe, les plus fortes concentrations des éléments ont été obtenues lors du prélèvement de 2002 qui a été réalisé après la saison sèche. En 2004, les lichens ont été prélevés après la saison humide. L'augmentation des concentrations de Ca et la diminution des autres éléments (excepté Zn, Cu, Cd et Sn) en 2004 montrent une relation évidente avec les caractéristiques saisonnières et les précipitations ou les poussières. Cette observation est confortée par les résultats des concentrations des éléments en vallée d'Aragon en 2004 où les précipitations sont strictement plus faibles qu'en vallée d'Aspe (chapitre I.1.3). À l'inverse de Mg et de Ca, les éléments terrigènes sont plus concentrés dans les lichens de la vallée d'Aragon que dans la vallée d'Aspe. **En conclusion, la concentration des éléments dans les lichens dépend des**

précipitations. Toutefois, la bioconcentration du calcium et des autres éléments est-elle liée à la source humide ou est-elle la conséquence de la solubilisation des ions métalliques par l'acidité relative des pluies ? Cette question restera sans réponse dans ce travail. Cependant, il est suggéré que, comme les facteurs d'enrichissements n'ont pas évolué entre 2002 et 2004 (chapitre I.1.2.4), les sources atmosphériques des éléments soient identiques et donc que la bioconcentration des éléments métalliques dépend directement du matériel soluble disponible. Ces ions métalliques solubles seraient issus des poussières et des dépôts humides.

*D'une façon générale, en regroupant les informations des concentrations dans les lichens de la vallée d'Aspe et d'Aragon et en représentant les concentrations des éléments en fonction de Ca (figure 17) on distingue :*

- (i) les éléments Cd et Mg, qui ne sont pas liés à la source minérale, voient leurs concentrations augmenter avec Ca ce qui traduit une source importante liée au dépôt humide et aux aérosols marins (figure 17, exemple Mg).
- (ii) les éléments Rb, Ba, Pb, V, U, Ce, Fe, Cu, Sr, Sn sont liés plus ou moins à la matrice minérale (chapitre I, chapitre 1) et majoritairement au dépôt sec.
  - (ii1) parmi les éléments du groupe (ii) (Pb), V, U, Ce et Fe présentent une augmentation de leurs concentrations en fonction que celles de Ca augmentent en 2002. En 2004, dans la vallée d'Aspe, quelques points montrent une évolution de leur concentration en fonction de celles de Ca mais la plupart des échantillons ne présentent de variabilité (figure 17, exemple Fe). Ce résultat indique que les précipitations ne sont pas une source de ces éléments.
  - (ii2) parmi les éléments du groupe (ii) Ba et Rb montrent de nombreux échantillons pour Ca supérieur à 4000mg/kg dont les concentrations varient peu. De plus, la relation linéaire entre les concentrations de Rb et celles de Ca présentent une pente négative (non montré). Ceci suppose une origine liée au lessivage de la canopée (Rea et al., 2000) ou bien à une faible assimilation par les lichens (Garty, 2001, Rühling et Tyler, 2004).
  - (ii3) parmi les éléments du groupe (ii) Cu, Sr, Sn et dans une moindre mesure Pb présentent une évolution des concentrations en fonction de celles de Ca. En 2004, une partie de leur origine dans les lichens est donc liée aux précipitations (figure 17, exemple Cu).
- (iii) les éléments Zn et Sb, peu liés à la matrice minérale en 2002, présentent peu d'évolution de leur concentration en fonction des concentrations de Ca. Ces éléments sont liés tant au dépôt sec qu'au dépôt humide (figure 17, exemple Sb).
- (iv) Le comportement de Mn en fonction de Ca montre de nombreux échantillons indépendants des concentrations de Ca ce qui révèle son caractère essentiel ou peu assimilé par les lichens (Rusu et al., 2005). Al n'est pas corrélé avec la matrice minérale mais la relation linéaire entre Al et Ca montre une pente négative en 2004, cet élément est exclusivement issu du dépôt sec.



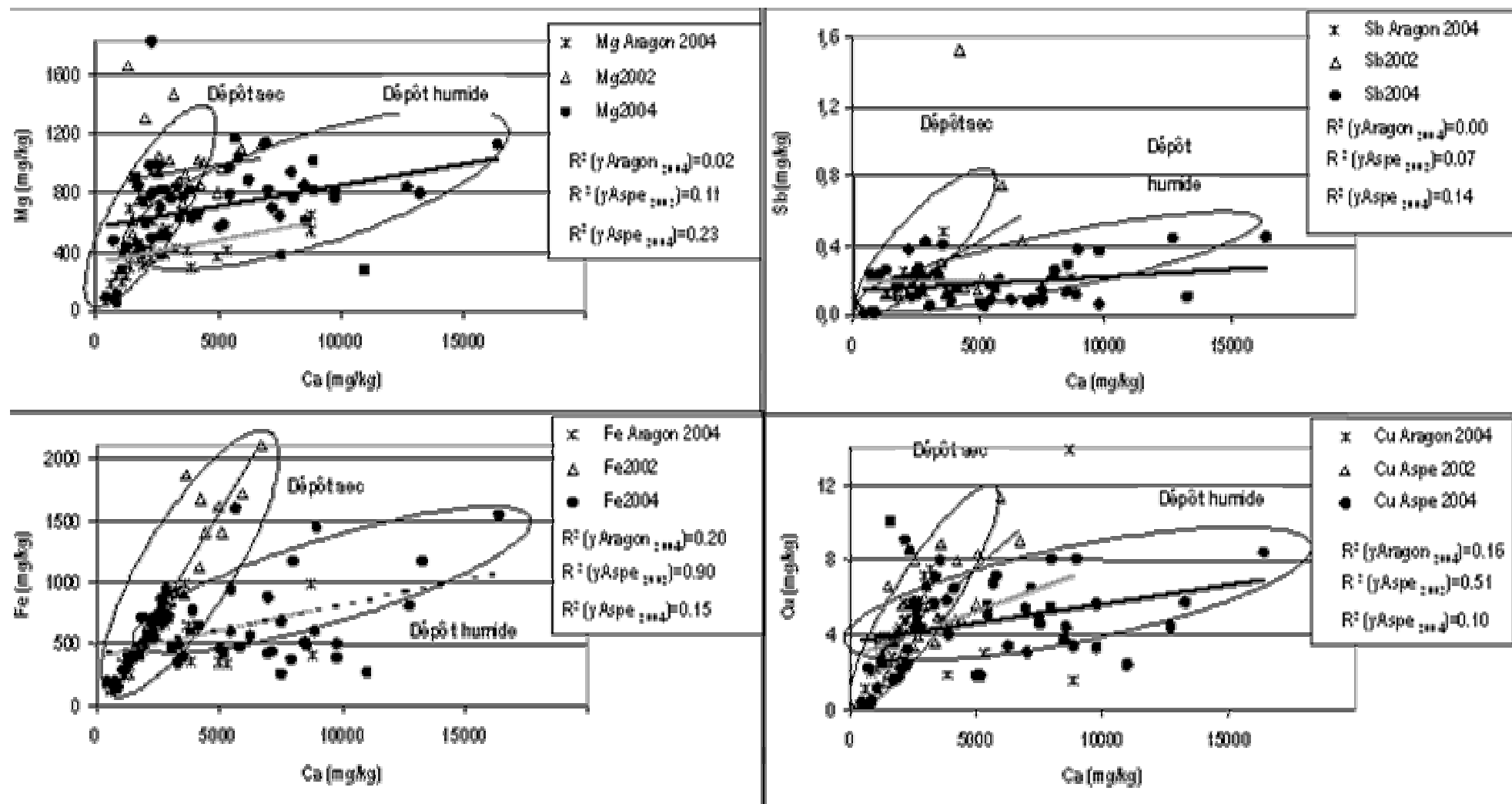


Figure 17 : Estimation des éléments liés au dépôt humide et au dépôt sec, exemple pour Mg, Sb, Fe et Cu en fonction de Ca pour les lichens prélevés en 2002 et en 2004 dans la vallée d'Aspe et dans la vallée d'Aragon en 2004.

**En conséquence**, l'étude de 2002 caractérise la majeure partie du dépôt sec bioaccumulé et/ou présent sur les thalles des lichens. L'étude de 2004 permet plutôt d'estimer la part des éléments issus des dépôts secs et ceux issus des dépôts humides. Cette différence met en évidence l'impact des précipitations et des variabilités saisonnières et spatiales sur les concentrations des éléments dans les lichens. Ainsi, le dépôt sec se caractérise par des éléments fortement liés à Ca comme Fe, V, Ce et U puis plus faiblement par Sb, Cu, Pb et Sn. Le dépôt humide est une source supplémentaire d'éléments et les précipitations entraînent la solubilisation des éléments qui améliore les échanges intra et extra cellulaires. Ces dépôts humides sont la source principale de Mg, Cd et Ca (carbonates) et une des sources de Sr, Sn, Cu, Zn, Sb. Le fer, le cérium et le plomb montrent également des apports liés aux précipitations, toutefois il est difficile d'estimer la part des éléments liés aux dépôts humides de ceux solubilisés par les précipitations.

### II.2.2. Comparaison de la bioconcentration des éléments anthropiques dans les lichens avec les dépôts humides et les particules atmosphériques

La comparaison des facteurs d'enrichissement dans les lichens, les particules atmosphériques et les dépôts humides permet de définir et d'évaluer la source anthropique et les processus qui la contrôlent.

Les éléments qui constituent les émissions anthropiques les plus importantes sont le plomb, le vanadium, le zinc, le cuivre, l'antimoine et le zinc (Pacyna et Pacyna, 2001). Excepté le vanadium, Cd, Sb, Zn, Cu et Pb sont les éléments les plus enrichis dans les dépôts humides (chapitre E) et dans les lichens de la vallée d'Aspe (figure 18). Les émissions de plomb ont très nettement diminué depuis l'interdiction des essences plombées pouvant expliquer les FE moindres pour Pb. Le vanadium, quant à lui, est issu principalement des énergies fossiles. La vallée d'Aspe est peu habitée et peu soumise au trafic routier, d'où un enrichissement très faible en vanadium.

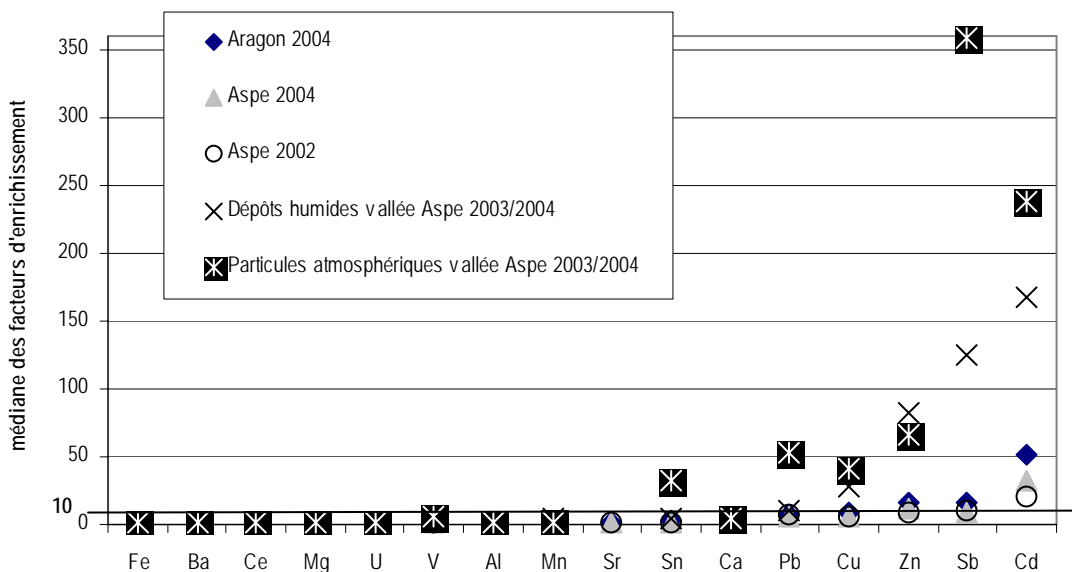


Figure 18 : Facteurs d'enrichissements des éléments dans la vallée d'Aspe en 2002 et 2004, dans la vallée d'Aragon en 2004 et dans les dépôts humides en 2003/2004.

Les dépôts humides présentent des facteurs d'enrichissement nettement plus élevés pour Sb (x14), Zn (x7), Cu (x5) et Cd (x5) que dans les lichens (figure 18), tandis que les autres éléments ont des valeurs multipliées par deux (x2). La hiérarchie d'enrichissement est toutefois conservée, au contraire de l'enrichissement dans les particules atmosphériques. Ainsi, les éléments Sb (x23), Sn (x12) et Pb(x7) sont nettement plus enrichis dans les particules atmosphériques. Les éléments Cu, Zn, V et Cd dans les lichens sont 5 fois moins enrichis que dans les particules et les dépôts humides.

**Cette comparaison montre que la part des éléments anthropiques Cu, Zn, V et Cd est moins importante (x2-x7) dans les lichens mais qu'elle est représentative de la contribution des apports des dépôts humides et des particules atmosphériques. Au contraire, Sb, Pb et Sn caractérisent l'apport anthropique particulaire qui n'est pas révélé par l'étude des lichens et des dépôts humides (figure 18). Ce résultat montre que les lichens sont représentatifs des apports anthropiques des dépôts humides et non du dépôt sec pour Sb, Pb et Sn.**

Les dépôts humides et les particules atmosphériques ne constituent donc pas une source unique des éléments dans les lichens. Et, les mécanismes intra et extracellulaires régulent les apports et les concentrations des ETM. De plus, pour plusieurs raisons ces résultats peuvent être erronés : (i) la représentativité d'échantillonnage pour les lichens (33 sites) et pour les dépôts humides et les particules atmosphériques (un site en basse vallée et un site en haute vallée), (ii) le temps d'intégration du signal atmosphérique pour les lichens qui suivant les études varie de 4 mois à quatre ans et (ii) l'influence de la dynamique atmosphérique sur les dépôts humides et les particules atmosphériques de la vallée en fonction de l'altitude (chapitres E et F).

Ces résultats ont le mérite de montrer que les lichens sont plus représentatifs des dépôts humides que des particules atmosphériques. L'utilisation des lichens comme bioindicateurs de la qualité de l'air permet de déterminer les polluants issus des dépôts atmosphériques humides Zn, Cu, V, Cd, Sb et Pb.

### II.2.3. Les sources du plomb dans *Evernia prunasti* et *Parmelia sulcata*

Une étude plus précise des espèces *Parmelia sulcata* et *Evernia prunasti* est également réalisée dans le but de déterminer la source et les processus de dépôt qui contrôlent la bioaccumulation du plomb dans les lichens.

Dans les chapitres I.3 et II.4, la différence de bioaccumulation des éléments dans les lichens *Parmelia sulcata* et *Evernia prunasti* a été mise en évidence. L'espèce *Parmelia sulcata* a montré qu'elle était plus sensible aux dépôts humides et qu'*Evernia prunasti* se distingue par des éléments caractéristiques des dépôts secs. Ainsi,

dans les figures 19, les concentrations, les facteurs d'enrichissements et les signatures isotopiques du plomb sont représentés pour les deux espèces collectées en 2004.

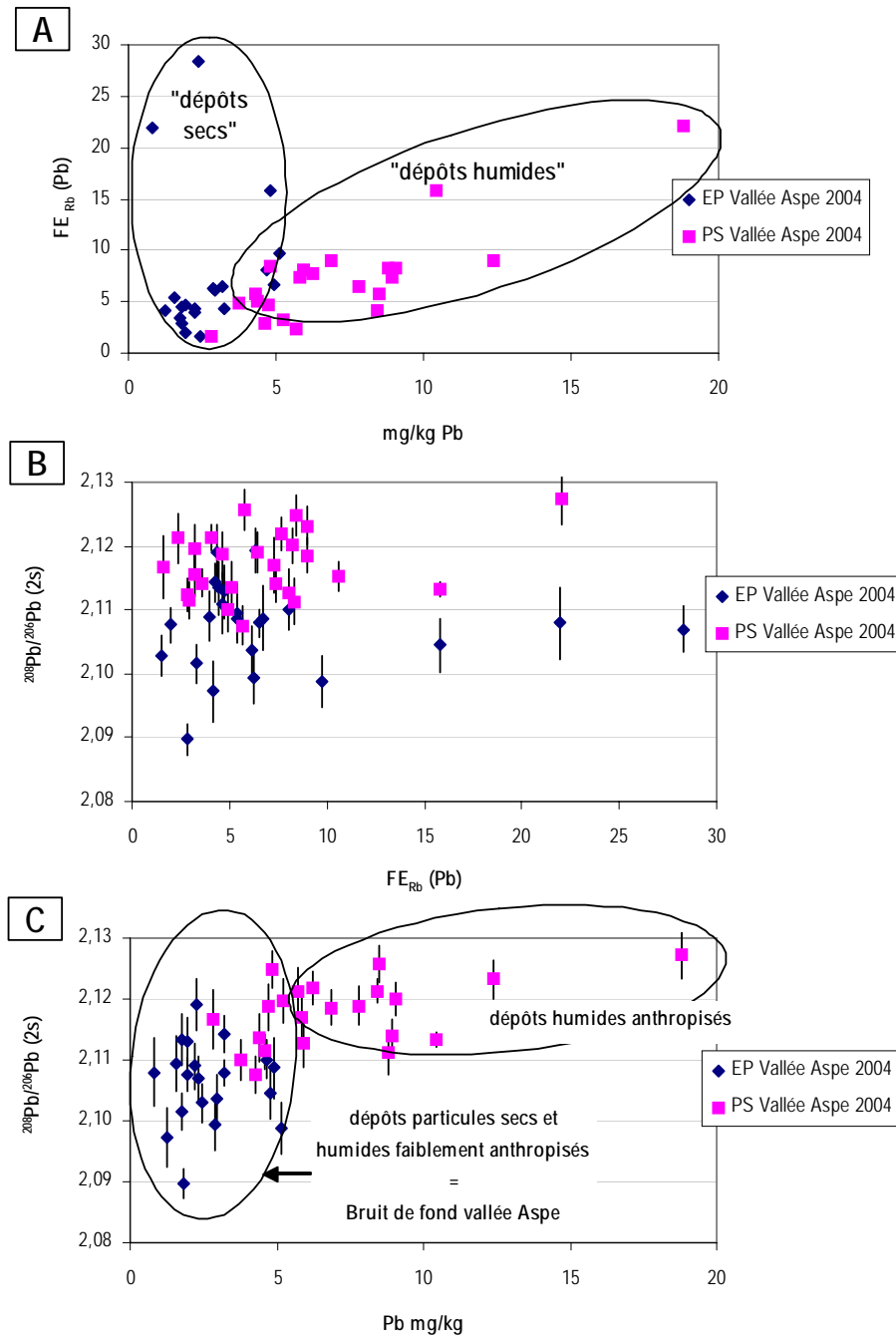


Figure 19 : Relations entre les facteurs d'enrichissement, les concentrations et les rapports isotopiques du plomb dans *Parmelia sulcata* et *Evernia prunasti*.

La représentation des facteurs d'enrichissements en fonction des concentrations du plomb (figure 19A) montre une évolution linéaire de ces variables pour l'espèce *Parmelia sulcata*. Les dépôts humides entraînent donc un enrichissement du plomb anthropique. *Evernia prunasti* ne présente pas de variabilité spatiale des

concentrations (chapitre I.3) et les FE associés ne présentent pas de corrélation avec les concentrations de Pb. Ces résultats indiquent que l'espèce *Evernia prunasti* bioaccumule d'une façon homogène les dépôts atmosphériques avec des concentrations moins élevées que *Parmelia sulcata*.

La représentation des rapports isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en fonction des facteurs d'enrichissements indique (figure 19B) que le plomb non crustal ne comporte pas de signature spécifique.

La représentation du plomb 208/206 dans les deux espèces en fonction des concentrations en plomb montre (figure 19C) que *Parmelia sulcata* présente de fortes concentrations en plomb avec des signatures moins radiogéniques de  $2.117 \pm 0.005$  ( $1.149 \pm 0.007$ ). *Evernia prunasti* présente, au contraire, une composition isotopique plus radiogénique avec  $2.107 \pm 0.007$  ( $1.155 \pm 0.010$ ).

La composition isotopique moyenne dans les lichens, les dépôts humides et les particules atmosphériques suit l'ordre suivant en  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) (figure 3, partie I) :

Bruit de fond crustal > dépôt humide > *Evernia* > particules atmosphériques > *Parmelia* > dépôt neigeux

Les différents rapports isotopiques dans les indicateurs de la qualité de l'air de la vallée mettent en évidence que les dépôts humides intègrent un signal plus radiogénique qui correspond à la composante industrielle globale (chapitre E). Bien que le dépôt sec soit une source majeure du plomb par les lichens de la vallée (chapitre I.3), le dépôt humide explique les sources du plomb dans les lichens (chapitre II.2.2). *Parmelia* est plus sensible aux dépôts humides qu'*Evernia* (chapitre I.1). Mais, le signal intégré les années antérieures (chapitre I. 2.3) semble être prépondérant pour *Parmelia*.

**En conclusion**, la bioconcentration des éléments anthropiques dans les lichens dépend principalement des dépôts humides. Le calcium semble être un traceur des processus de dépôt humide. Ainsi, les fortes concentrations mesurées en 2004 sont liées à l'échantillonnage qui s'est déroulée après la saison humide. Les précipitations expliquent la source principale de Cd > Cu > Sn > Zn > Sb > Pb dans la vallée. Toutefois l'enrichissement dans les lichens des éléments Cd, Cu, Zn, et Sb, est plus important que celui du plomb dans les dépôts humides. Deux causes peuvent être attribuées à ce résultat : (i) une meilleure assimilation du plomb que les autres éléments (Antonelli et al., 1998, Rodriogo et al., 1999) ou (ii) un signal intégré qui correspond aux années antérieures (Cloquet et al., 2006). *Parmelia sulcata* se présente comme étant le meilleur bioindicateur des éléments Cd, Cu, Sn, Zn, Sb, Pb, V, Mg et Ca.

## II.3. Evaluation des sources des ETM dans les lichens

### II.3.1. Les sources minérales

Les éléments Rb, Ba, Pb, V, U, Ce, Fe, Cu, Sr, Sn, (Ca), sont issus de la source minérale. Cependant, leur source troposphérique, marine ou lithologique n'a pas été définie. Pour déterminer leur source lithologique, Bergamashi et al., 2004, propose de représenter les éléments crustaux en fonction d'un élément géologique de référence, qu'il choisit comme étant le scandium (Sc). Ainsi, la représentation de Fe vs Sc montre que la droite passe approximativement par zéro et, que, pour une valeur de Sc égale à zéro, Fe a une concentration de  $137 \pm 162$  mg/kg. Dans cette étude, Sc n'a pas été analysé. Mais, en utilisant l'élément Fe à la place de Sc, les éléments Ce, U, Pb et V, présentent des concentrations proches de zéro pour Fe égal à zéro respectivement de 0.17 mg/kg,  $<10^{-4}$  mg/kg, de 0.34 mg/kg et de 0.38 mg/kg. La concentration de Fe pour Ce, U, Pb et V zéro est 175-214 mg/kg comparable à la valeur de Bargagli et al., 2004, (figure 20). **Ces éléments Fe, Ce, U, et V, fortement corrélés ( $R > 0.60$  et  $p < 1E-6$ ), sont donc issus de la matière lithologique (chapitre I.1).** Ces résultats sont cohérents avec l'étude de Berg et Steiness, 1997, sur les mousses en Norvège, excepté pour le vanadium dont la source serait le transport de la pollution à grande échelle.

D'autres éléments sont corrélés avec Fe ( $R > 0.4$  et  $p < 1E-3$ ) mais ils ne montrent pas de valeur proche de zéro pour Fe zéro, ces éléments sont **Rb, Cu, Ba, Mg, Pb et Sr** (figure 20). D'après Bargagli et al., 2004, ces éléments sont issus majoritairement des sols mais une partie de leur concentration vient de la source troposphérique (exemple Rb, figure 20).

Les concentrations, la variabilité spatiale de Al et sa représentation en fonction de Fe ne correspondent pas aux éléments liés aux sources minérales citées précédemment (figure 20, chapitres I.1 et I.3). Selon, Williamson et al., 2004, l'efficacité de collecte des particules diminue en fonction de leur taille (*Hypogymnia physodes*). **Les plus fortes concentrations de Al relevées dans *Evernia* en altitude caractériseraient le matériel particulaire « grossier » typique du bruit de fond crustale local (chapitre I.3).** Les éléments liés au fer présentent également un gradient nord sud mais seulement pour l'espèce *Parmelia*. Cette espèce caractériserait l'aérosol troposphérique (Fe, Ce, ...) et spécialement dans la haute vallée. Les éléments Rb, Cu, Ba, Mg et Sr caractérisent le dépôt de particules issues des roches alcalines, des carbonates biogéniques et minéraux, et les aérosols marins.

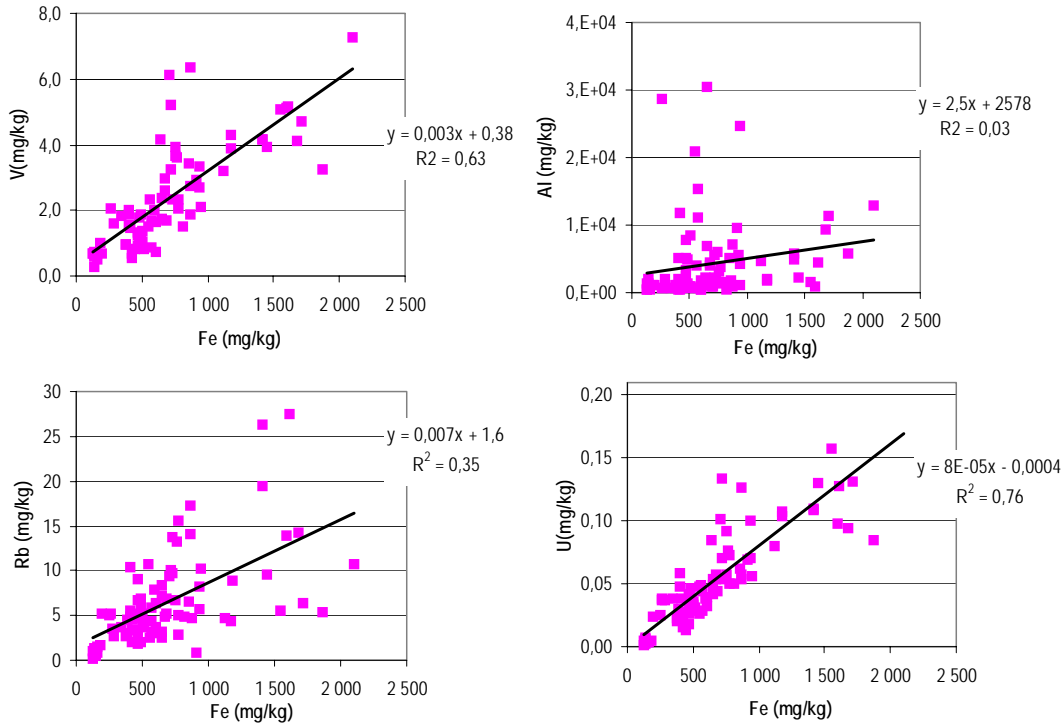


Figure 20 : Représentation des concentrations de V, U, Rb et Al en fonction des concentrations de Fe (mg/kg).

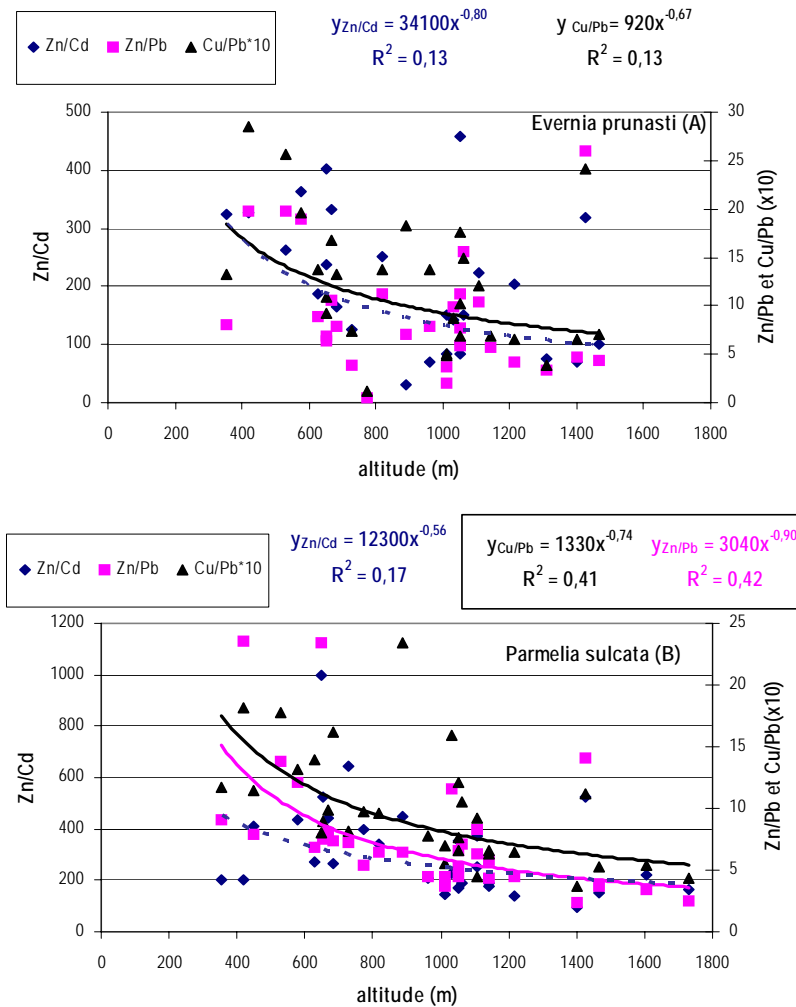


Figure 21 : Rapports élémentaires Zn/Cd, Zn/Pb et Cu/Pb, en fonction de l'altitude pour *Evernia prunasti* et *Parmelia sulcata* dans la vallée d'Aspe en 2004.

### II.3.2. Les sources de Zn, Cu, Pb et Cd

L'étude de Doucet et Carignan, 2001, montre un gradient anthropique des sources du plomb du bas vers le haut des vallées des Alpes et des Vosges. Ils démontrent aussi que les éléments Cu, Cd et Zn présentent des dépôts homogènes. Cette augmentation du plomb en fonction de l'altitude serait due aux dépôts de la source atmosphérique caractéristique des émissions industrielles.

Comme dans la vallée d'Aspe, le rapport Zn/Pb et Cu/Pb présentent une courbe de tendance convexe préférentiellement pour l'espèce *Parmelia sulcata* dans notre étude (figure 21).

Les rapports Zn/Pb ( $8.0 \pm 5.5$ ) et Cu/Pb ( $1.08 \pm 0.58$ ) diminuent en fonction de l'altitude (figure 21). Ce qui confirme l'augmentation du plomb en fonction de l'altitude par rapport à Zn et Cu (chapitre I.3). Quant au rapport Zn/Cd ( $238 \pm 167$ ), il ne varie pas en fonction de l'altitude comme dans les Vosges et les Alpes (Doucet et Carignan, 2001).

Le rapport de Zn/Pb dans les lichens de la vallée est similaire au rapport mesuré dans les lichens au Canada et en France (Simonetti et al., 2000b, Doucet et Carignan, 2001). Ces rapports sont similaires aux dépôts humides (de 5-10) mesurés au Canada (Simonetti et al., 2000b) et en France (Doucet et Carignan, 2001). Ils sont néanmoins bien inférieurs aux dépôts humides de la vallée d'Aspe ( $30 \pm 35$ ) et ils correspondent plutôt aux particules atmosphériques ( $3.6 \pm 4.0$ ).

Cette différence de concentrations entre les lichens et les dépôts humides s'explique par le fait que :

- (i) les dépôts humides représentent la fraction acido-soluble des dépôts atmosphériques et, que, *Parmelia* collecte préférentiellement les particules fines (chapitre II.3.1)
- (ii) la remise en suspension de particules du sol riches en plomb (chapitre F et chapitres I.1 et I.2.2)
- (iii) les processus de dépôts humides différant en fonction de l'altitude (chapitre E).
- (iv) les concentrations du plomb atmosphériques diminuent (chapitres D, E et F)

Toutefois, Simonetti et al., 2003, estiment que le rapport de Zn/Pb de 6.5-20 dans les lichens de l'ouest du Canada montre un très faible fractionnement de la bioaccumulation de Zn et de Pb avec une valeur de Zn-Pb de 6 dans les dépôts humides.

**Dans la vallée d'Aspe, les rapports Zn/Pb et Cu/Pb révèlent une bioaccumulation du plomb de la matrice minérale ou des émissions anthropiques de la vallée en altitude.**



## II.4. Evaluation de l'efficacité de collecte des ETM pour les espèces de lichens

L'utilisation des ETM et des mineurs dans les lichens comme indicateur de la pollution métallique nécessite de pouvoir quantifier les dépôts atmosphériques des éléments. Dans ce chapitre, l'efficacité de collecte des dépôts atmosphériques (uptake) selon les espèces (*Parmelia sulcata* et *Evernia prunasti*) est évaluée pour les éléments Al, Rb, V, Sn, Ba, Zn, Pb, Cd, Cu, U, Ce, V et Sb.

Comme dans l'étude des mousses de Ceburnis et al., 1999, l'efficacité de collecte relative des éléments est calculée de la manière suivante en supposant que l'efficacité de collecte du plomb est de 100% (Antonelli et

al., 1998) :

$$E_x (\%) = \frac{E_x}{E_{Pb}} \times 100$$

où :  $E_x$  est le facteur de collecte absolu de l'élément X et  $E_{Pb}$  est le facteur de collecte absolu du plomb. Le facteur absolu de collecte d'un élément est calculé en divisant la concentration dans les lichens ( $\mu\text{g/g}$ ) par les valeurs des flux de dépôts de la vallée ( $\mu\text{g/m}^2/\text{an}$ ) (Ceburnis et al., 1999). Le plomb est choisi comme élément de référence. Bien qu'une de ses sources corresponde à la lithologie (Chapitres I.1, I.2, II.3) il a la particularité d'être assimilé plus efficacement que les autres métaux lourds (Antonelli et al., 1998, Ceburnis et al., 1999, Rodrigo et al., 1999).

Les calculs ont été réalisés pour comparer l'efficacité de collecte relative des éléments entre *Evernia prunasti* et *Parmelia sulcata* avec les flux de dépôts humides moyens dans la vallée en 2003/2004 (chapitre E).

Les résultats présentés dans le tableau 7 révèlent deux groupes :

- (i) ceux dont l'efficacité relative de collecte est supérieure à 100% (Al, Mn, Rb, Sn, Ba, U et Ce) : sous influence significative des processus autres que les dépôts humides et le bruit de fond atmosphérique.
- (ii) ceux dont les valeurs sont inférieures à 100% (Zn, Cu, Cd, (V) et Sb) : typiques des dépôts humides solubles (Ceburnis et al., 1999).

Tableau 7 : Efficacité de collecte (uptake) des éléments dans les lichens de vallée d'aspe en 2004 (voir texte)

vallée Aspe 2004	éléments	Sb	V	Cu	Cd	Zn	Pb	Ce	U	Ba	Sn	Mn	Rb	Al
efficacité de collecte	Ex EP %	36	71	37	70	38	100	157	188	191	274	377	266	3474
des espèces	Ex PS %	27	55	35	33	49	100	91	137	105	142	97	161	532

Les valeurs plus élevées concernent *Evernia*. Cette espèce se montre plus efficace pour capturer les aluminosilicates (Al) et les particules lithologiques (Ce, U, Ba). La source de l'aluminium dans la vallée peut être issue de la variabilité géologique (chapitre I.3) ou d'une source locale anthropique. Les facteurs

d'enrichissements inférieurs à 5 ne signifient pas que les éléments aient une origine naturelle. Ils peuvent être issus d'émissions anthropiques silicatées (Desboeufs et al., 2005).

D'après le tableau 7, Mn, Rb, Sn, Ba, U et Ce peuvent trouver leur source : (i) dans les particules fines (<2.5µm) (ii) dans le lessivage de la canopée (Rea et al., 2000) (ou les deux) ou encore dans la variabilité lithologique de la vallée d'Aspe (Lasheras, 2006).

Les valeurs de V, Cd, Cu, Zn, sont proches de celles mesurées par Ceburnis et al., 1999, avec respectivement 86%, 44%, 55% et 40% et elles caractérisent l'influence des dépôts atmosphériques de fond. Ces éléments, avec l'antimoine, confirment donc la source des aérosols troposphériques. **L'utilisation de *Parmelia sulcata* et *Evernia prunasti* comme bioindicateurs est indiquée pour le suivi des métaux lourds (biomonitoring). La quantification des flux de dépôts atmosphériques pour V, Cd, Cu, Sb, Zn, est donc réalisable à partir de l'analyse des lichens.**

*Cas du vanadium dans la vallée d'Aspe* : les valeurs (Ex%) du vanadium sont faibles alors que cet élément est lié aux éléments lithologiques Ce, U et Pb, Fe, (chapitre I.1.1). Toutefois, l'influence des sels marins dans la vallée d'Aspe (chapitre E) sur les échanges intra et extra cellulaires explique ces valeurs rencontrées en zone côtière (Ceburnis et al., 1999).

**En conclusion**, l'efficacité de collecte des dépôts humides des métaux lourds Sb, Cu, Cd et Zn, par les lichens (*Evernia prunasti* et *Parmelia sulcata*) a été démontrée. Le suivi temporel des dépôts humides peut être quantifié à partir de l'étude annuelle des lichens.

## Conclusion

L'étude des éléments traces, des éléments mineurs et des rapports isotopiques du plomb dans les lichens a permis d'évaluer le signal atmosphérique de fond à l'échelle du continent ouest européen. Les résultats de cette étude ont montré que ce milieu montagnard est un milieu faiblement soumis aux émissions anthropiques. Seul le cadmium présente des apports significatifs d'une pollution importante liée à un enrichissement global de l'atmosphère de l'hémisphère Nord. Cette étude présente plusieurs résultats en terme de variabilités spatio-temporelles des dépôts et des sources des éléments dans les lichens :

### **Variabilité spatiale :**

- (i) à grande échelle : la vallée d'Aspe présente des apports similaires au site de fond et à Himalaya (excepté l'aluminium). Les traceurs des sources anthropiques caractérisent la vallée d'Aspe comme un site de fond de l'hémisphère Nord (Zn, Cu et Sb).
- (ii) à l'échelle continentale : la vallée est sous l'influence des dépôts humides enrichis en sels marins (Ca, Mg) durant la saison humide (conditions synoptiques ouest). Le transport des masses d'air à l'échelle continentale et régionale caractérise le bruit de fond anthropique de la vallée d'Aspe (Cd et Pb).
- (iii) à l'échelle locale : la haute vallée se caractérise par des apports liés à la phase minérale plus importante qu'en basse vallée. La source des aluminosilicates semble être prépondérante. Cependant, elle ne contribue pas à la bioconcentration des éléments. Deux sources se mélangent : (iii1) les sources locales lithologiques Al, (Ba) et Ca, Fe, Mn, Pb, Cu, Rb, et (iii2) la source troposphérique issu du transport éolien (Fe, Ce, U, V, Rb, Ba). Le dépôt atmosphérique, sec et humide, contribue à l'enrichissement des métaux lourds (Zn, Cd, Sb, Cu et Pb). Le gradient altitudinal nord-sud met en évidence l'impact de la matrice minérale du dépôt sec local et des précipitations plus importante en haute vallée. Proche de l'axe routier, Zn, Cu, Sb et Sn, contribuent à l'enrichissement des lichens semble-il par remobilisation des particules.

### **Variabilité temporelle :**

L'étude des concentrations des éléments dans les lichens (2002/2004) a montré que durant la saison sèche (2002), les particules minérales contribuent pour l'essentiel aux concentrations mesurées. L'échantillonnage après la saison humide (2004) a montré une diminution des concentrations liées aux précipitations. Ces caractéristiques saisonnières ont permis de déterminer les processus sources des éléments :

- (i) les dépôts secs sont caractérisés par deux groupes d'éléments : Fe, Ce, V, U, (Pb) et Ba, Rb.
- (ii) les dépôts humides sont caractéristiques des éléments suivant : Ca, Mg, Cd, Sb, Pb, Cu, (Sn), et Zn.

- (iii) les éléments anthropiques Zn, Cu, Cd et Sn ne présentent pas de variabilité temporelle. Leur source prépondérante est liée à la pollution globale (pollution de fond de l'hémisphère nord).

**La bioconcentration des éléments anthropiques dépend de plusieurs facteurs :**

- (i) Les processus intra et extra cellulaires des lichens régulent les échanges des éléments et « fractionnent » les dépôts humides et les dépôts secs. Les éléments Cd, Sb, Zn, Cu et Pb présentent un enrichissement anthropique hiérarchique similaire aux dépôts humides et différents des particules atmosphériques. Bien que la source minérale soit prépondérante dans la vallée, les lichens bioconcentrent plus efficacement les dépôts humides.
- (ii) Le calcium joue un rôle important dans les processus intra et extra cellulaires des lichens. Cet outil est un traceur des processus de dépôt sec et de dépôt humide.
- (iii) Les espèces et les genres de lichen déterminent plus précisément la source atmosphériques des éléments : *Evernia prunasti* collecte plus efficacement les grosses particules (>2.5 µm) et *Parmelia sulcata* les aérosols fins (<2.5 µm)
- (iv) Les rapports isotopiques du plomb ont montré une source non radiogénique issue de la remobilisation du plomb ancien dans l'environnement ou bien du « non relargage » du plomb antérieur.
- (v) *Parmelia sulcata* est un meilleur bioindicateur des dépôts humides.

**L'efficacité de collecte des dépôts humides par les lichens pour les éléments anthropiques, Zn, Cu, Sb, et Cd, a donc été validée et calibrée.**

# CONCLUSION



L'ouverture du tunnel du Somport au transport routier international dans la vallée d'Aspe a entraîné des questions environnementales sur les émissions polluantes des automobiles en zone de montagne et sur la préservation des écosystèmes du parc National des Pyrénées. Le travail réalisé dans ce contexte a donc porté sur la qualité de l'air en vallée d'Aspe en caractérisant les facteurs prépondérants qui définissent sa composition. Pour cela, étant donné les faibles gammes de concentration en éléments traces métalliques (ETM) rencontrés dans ce milieu montagnard, il a d'abord été nécessaire de développer des protocoles de prélèvement et d'analyses ultra-traces pour quantifier et suivre de façon fiable les ETM et les rapports isotopiques du plomb.

Les ETM (V, Mn, Cr, Cu, Zn, Cd, Sn, Ba, Sb, Ce, Pb et U) (émis par le trafic routier) et les rapports isotopiques du plomb (traceurs des émissions naturelles et anthropiques) ont ainsi été déterminés dans différents échantillons représentatifs de la qualité de l'air de la vallée d'Aspe, comme les neiges, les lichens, les dépôts humides et les particules atmosphériques. Ces paramètres ont été suivis dans le tunnel du Somport et des lichens qui ont également été prélevés dans la vallée d'Aragon et la ville de Pau (figures 1, 2 et 3). L'étude de la complémentarité de ces paramètres a permis de définir les indicateurs de la qualité de l'air les plus pertinents. Leur sélection dépend toutefois de l'objectif recherché : suivi et variabilité de la pollution du transport à grande échelle, suivi des émissions locales, suivi du trafic routier et variabilités temporelles (annuelle, saisonnière et journalière) et spatiales (basse et haute vallée, gradients altitudinaux). De façon générale, le prélèvement de neige fraîche sur les sommets pyrénéens permet de caractériser le dépôt humide journalier, le transport à grande échelle et la pollution de fond de l'hémisphère Nord en hiver (figures 1, 2 et 3). Les lichens sont des bioindicateurs des dépôts humides et des dépôts secs. L'espèce *Parmelia sulcata* est largement représentée dans la vallée et s'est révélée être le meilleur bioindicateur des émissions anthropiques. Son efficacité de collecte a été déterminée pour suivre et quantifier les dépôts humides de Pb, Sb, Cu, Cd et Zn. L'espèce *Evernia prunasti* montre une relation évidente avec les poussières du sol de la vallée et s'est révélée être un bon bioindicateur de la lithologie de la vallée d'Aspe. Les concentrations en cadmium et en zinc mesurées dans les lichens de la vallée d'Aspe et de Pau montrent une influence significative des émissions industrielles et urbaines sur le bruit de fond de la vallée d'Aspe (figures 1 et 2). La contribution du dépôt sec en bord de route issu de la remobilisation des poussières permet également d'envisager le suivi du trafic routier (Zn, Cu, Sb et Sn). Toutefois, les précipitations liées aux variations saisonnières entraînent des différences de concentrations qu'il faut prendre en considération dans l'interprétation des résultats.

Cette étude a montré que les concentrations en ETM dans les dépôts humides et les particules atmosphériques sont fortement influencées par les précipitations et l'érosion éolienne. Le cadmium, le cuivre, le zinc et l'antimoine mesurés dans la vallée d'Aspe caractérisent la pollution de fond du transport à grande échelle et du bruit de fond local (figures 1 et 2). Les dépôts humides présentent des valeurs de rapports isotopiques caractéristiques d'une source du plomb radiogénique qui diminuent graduellement dans les particules atmosphériques et dans les neiges (figure 3). Ce résultat montrerait l'origine des aérosols dans la troposphère liée au transport et au mélange des masses d'air. Le plomb des neiges est représentatif de l'aérosol

troposphérique de haute altitude qui persiste dans l'atmosphère. Les particules atmosphériques sont représentatives du transport de plus basse altitude. Le plomb d'origine radiogénique présent dans les dépôts humides s'explique par le dépôt sec des particules minérales de la vallée ou par le lessivage des émissions industrielles dans l'atmosphère (figure 3). L'ensemble des indicateurs a montré une diminution globale du plomb et du cadmium ainsi qu'une augmentation des concentrations en cuivre et en antimoine.

Pour le tunnel du Somport, bien que le plomb mesuré ait une composition faiblement radiogénique (figure 3), son suivi permet de caractériser les émissions du trafic routier dans ce milieu confiné ; ses concentrations sont toutefois peu élevées (figure 1). Les émissions du trafic routier sont en revanche significativement concentrées pour le cuivre, le zinc, l'antimoine (figures 1 et 2) et le baryum. Toutefois, la faible circulation des véhicules légers et des poids lourds dans la vallée d'Aspe n'engendre pas d'émissions « suffisantes » pour suivre l'impact des ETM sur la qualité de l'air de la vallée d'Aspe. Ce travail établit donc un état de référence de la pollution en vallée d'Aspe (figures 1, 2 et 3).

De façon générale, étant donné les faibles concentrations en ETM rencontrées, il s'avère que la vallée d'Aspe semble être un milieu peu influencé par la pollution anthropique. D'ailleurs, l'utilisation des différents indicateurs montrent que la source minérale locale semble prépondérante (figures 1 et 2). Toutefois, les émissions industrielles et urbaines provenant de l'hémisphère nord contribuent fortement à la pollution de fond de la vallée d'Aspe pour le cadmium, l'antimoine, le zinc, le cuivre et le plomb.

Le transport éolien, les turbulences engendrées par le trafic routier et les activités humaines dans la basse vallée ont permis d'identifier les sources anthropiques locales. Ces sources sont le chauffage domestique (fiouls et feux de cheminées), l'écochage et le trafic routier. Des situations de confinement de masses d'air dans la basse vallée ont également permis de montrer que les apports de la pollution du piémont pyrénéen s'effectuent en flux de nord. Bien que la haute vallée soit soumise à l'érosion et au transport éolien de la matrice minérale, des concentrations significatives de Cd, Sb, Zn, Cu, Ba, Mn et Sn ont été mesurées. Ces éléments caractérisent les aérosols fins et, de ce fait, le transport à grande échelle. L'étude du site de la haute vallée d'Aspe montre que les flux synoptiques transportent des aérosols anthropiques représentatifs des zones qu'ils ont traversées. Les flux de nord sont enrichis en baryum, manganèse, zinc, antimoine, cuivre, cadmium et étain. Le secteur nord-est (cas peu fréquent) semble correspondre aux émissions de Ba, Mn et Pb des automobiles. Le secteur nord-ouest et ouest correspond à un apport enrichi en antimoine et en zinc avec des rapports isotopiques du plomb radiogéniques montrant l'influence des masses d'air du continent nord américain et du continent ouest européen (trafic routier et incinération des déchets). Les flux de nord ont établi une source de zinc qui n'a pas été définie et qui suggère un apport provenant d'une source biogénique. Les flux de sud se caractérisent d'une part par des apports de poussières minérales enrichies en éléments venant probablement du continent Africain et, d'autre part, par des rapports isotopiques moins radiogéniques qui sont typiques d'émissions par le trafic routier et par des essences plombées encore utilisées sur ce continent.



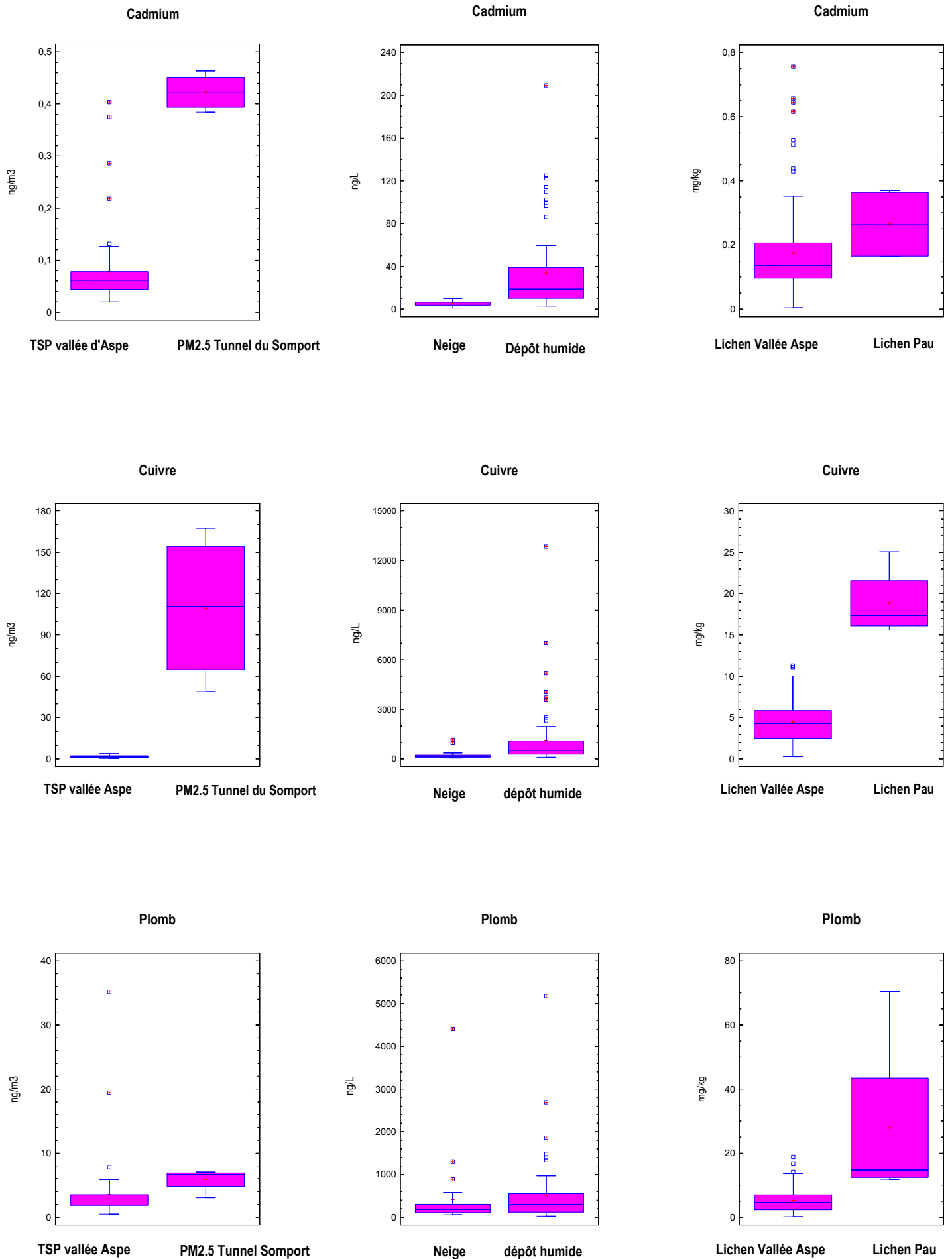


Figure1: Concentrations des éléments Cd, Cu et Pb dans les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe (TSP), dans les PM2.5 du tunnel du Somport, dans les neiges et les dépôts humides de la vallée d'Aspe et dans les lichens prélevés dans la vallée d'Aspe et à Pau.

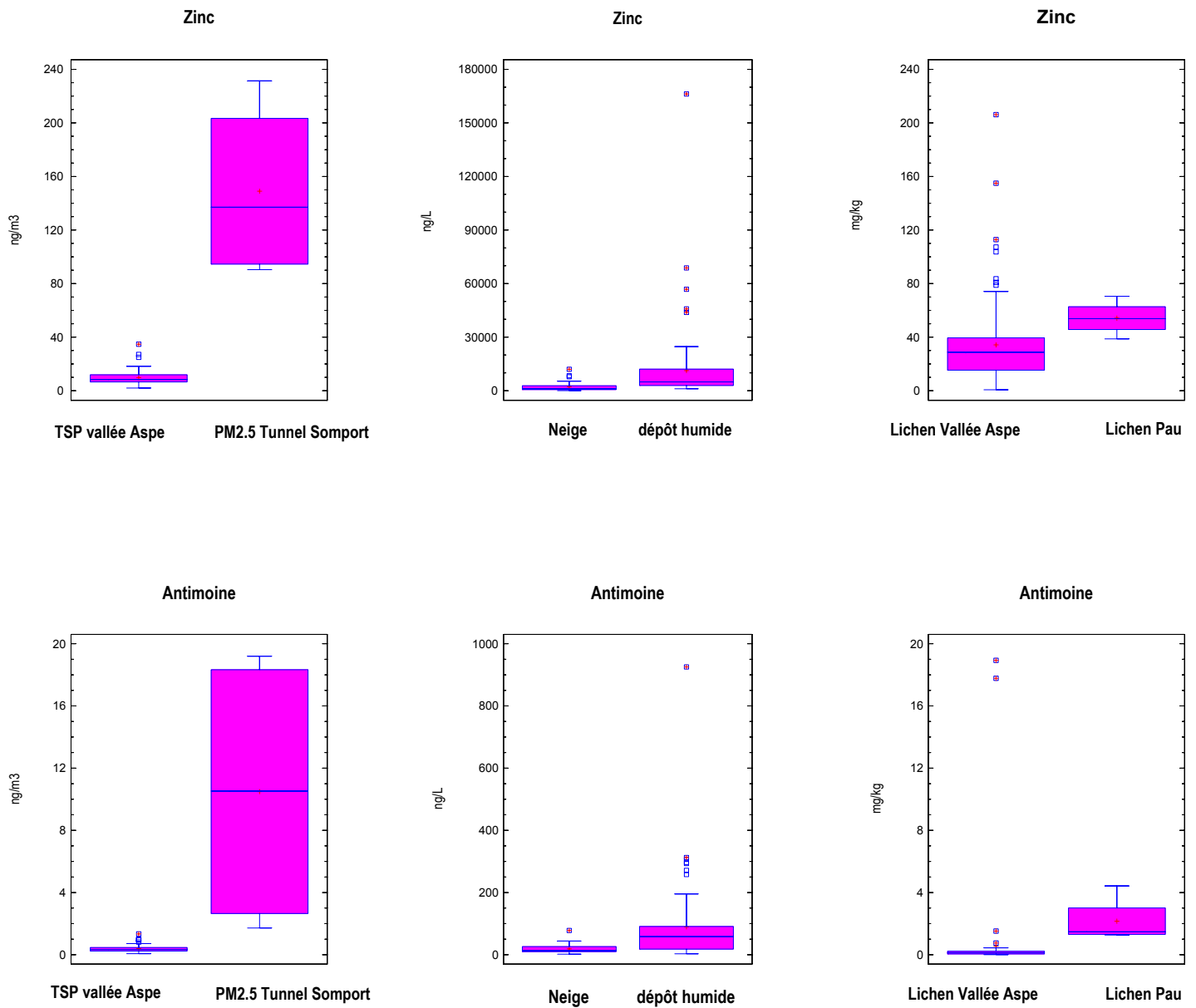


Figure 2: Concentrations des éléments Zn et Sb dans les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe (TSP), dans les PM2.5 du tunnel du Somport, dans les neiges et les dépôts humides de la vallée d'Aspe et dans les lichens prélevés dans la vallée d'Aspe et à Pau.

Les émissions locales et le transport à grande échelle ont montré des concentrations élevées de l'antimoine et du cuivre provenant du trafic routier et des UIOM. Ainsi, ces éléments pourraient être proposés comme nouveaux traceurs des émissions anthropiques.

La particularité et l'intérêt de cette étude en zone de montagne repose sur le nombre d'échantillons prélevés à différentes échelles d'espace et de temps ainsi que sur la prise en compte des données de la dynamique atmosphérique des flux synoptiques et des écoulements des masses d'air locaux. L'impact de la climatologie sur la qualité de l'air a été défini pour les vallées de montagne au nord et à l'ouest des Pyrénées. Néanmoins, la climatologie a une incidence différente dans les vallées du versant sud des Pyrénées (Ramis et Benech, 2005) et la barrière physique des Pyrénées induit probablement des différences dans le transport et la contribution des émissions anthropiques locales et à grande échelle. Ce travail pourrait être poursuivi dans d'autres vallées et à un pas de temps journalier afin d'évaluer le caractère général des résultats obtenus.

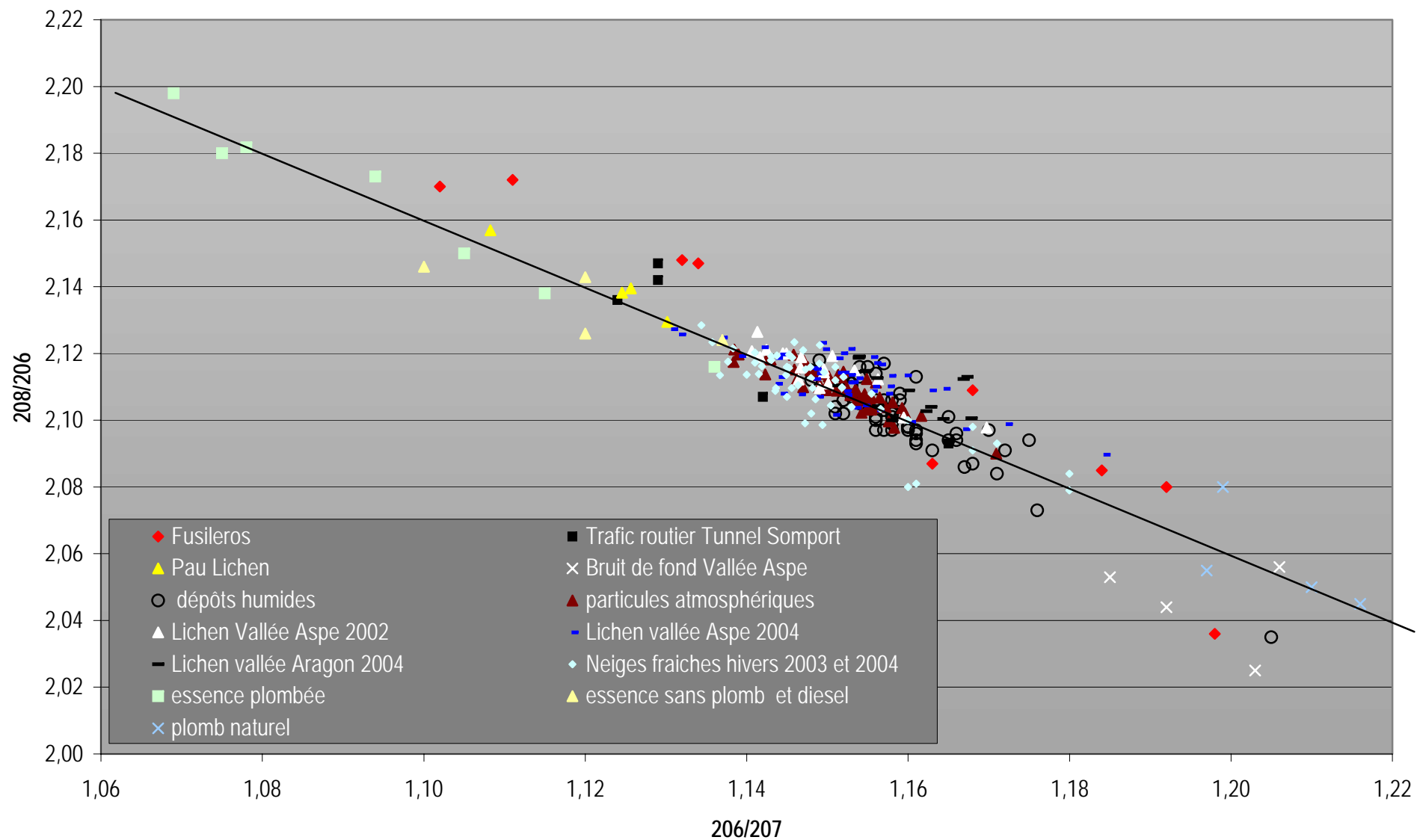


Figure 3 : Rapport isotopique du plomb 208/206 en fonction du 206/207 mesurés dans les matrices environnementales de la vallée d'Aspe (voir texte), du Tunnel du Somport et des Lichens de Pau. Comparaison avec le pôle naturel radiogénique et le pôle non radiogénique des essences.

## Références bibliographiques



- . Aberg, G., Pacyna, J.M., Stray, H., Skjelkvale, B.L., 1999. The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. *Atm. Environ.*, 33, 3335-3344.
- . Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., Trancoso, M. A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the western European coast. *Atm. Environ.*, 39, 3127-3138.
- . Antonelli, M. L., Ercole, P., Campanella, L., 1998. Studies about the adsorption on lichen *Evernia prunastri* by enthalpimetric measurements. *Talanta*, 45, 1039-1047.
- . Ariés, S., 2001. Mise en évidence de contaminations métalliques historiques à partir de l'étude d'enregistrements sédimentaires de lacs de haute montagne. Thèse de doctorat, Université de Toulouse 3, 243pp.
- . Artinano, B., Salvador, P., Alonso, D. G., Querol, X., Alastuey, A., 2003. Anthropogenic and natural influence on the PM10 and PM2.5 aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environ. Pollut.*, 125, 453-465.
- . Aubert, D., Probst A., Stille P., Viville, D., 2002. Evidence of hydrological control of Sr behavior in stream water (Strengbach catchment, Vosges mountains, France). *Appl. Geochem.*, 17, 285-300.
- . Aymoz, G., Jaffrezo, J. L., Jacob, V., Colomb, A., George, Ch., 2004. Evolution of organic and inorganic components of aerosol during a Saharan dust episode observed in the French Alps. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2499-2512.
- . Azimi, S., 2004. Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de France. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. 275pp.
- . Barbante, C., Cozzi, G., Capodaglio, G., Van De Velde, K., Ferrari, C., Boutron C., Cescon, P., 1999. Trace element determination in alpine snow and ice by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulization. *JAAS*, 14, 1433-1438.
- . Barbante, C., Bellomi, T., Mezzadri, G., Cescon, P., Scarponi, G., Morel, C., Jay, S., Van De Velde, K., Ferrari, C., Boutron, C. F., 1997. Direct determination of heavy metals at picogram per gram levels in Greenland and Antarctic snow by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry. *JAAS*, 12, 925-931.
- . Bargagli, R., Monaci F., Agnorelli C., 2003. Oak leaves as accumulators of airborne elements in an area with geochemical and geothermal anomalies. *Environ. Pollut.*, 124, 321-329
- . Bargagli, R., 1995. The elemental composition of vegetation and the possible incidence of soil contamination of samples. *Sci. Tot. Environ.*, 176, 121-128.
- . Benech, B., Ramis, A., 2005. Etude de l'écoulement atmosphérique dans la vallée du Somport - Relation avec la pollution (Campagne 2004). Rapport interne LA/CRA, CNRS-UMR 5560, 121pp.
- . Bennett J.P., Wetmore, CM, 1999. Changes in element contents of selected lichens over 11 years in northern Minnesota, USA. *Environ. Exp. Bot.*, 41, 75-82.
- . Berg, T., Steinnes, E., 1997. Recent trends in atmospheric deposition of trace elements in Norway as evident from the 1995 moss survey. *Sci. Tot. Environ.*, 208, 197-206.
- . Berg, T., Royset, O., Steinnes, E., 1994. Trace element in atmospheric precipitation at norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS. *Atm. Environ.*, 28, 3519-3536.
- . Bergamaschi, L., Rizzio, E., Giaveri, G., Profumo, A., Loppi, S. Gallorini, M., 2004. Determination of baseline element composition of lichens using samples from high elevations. *Chemosphere*, 55, 933-939.
- . Bergamaschi, L., Rizzio, E., Valcuvia, M.G., Verza, A., Profumo, A., Gallorini, M., 2002. Determination of trace elements and
- . Birmili, W., Allen, A. G., Bary, F., Harrison, R. M., 2006. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Env. Sci. Tech.*, 40, 1144-1153.
- . Bollhofer, A., Rosman, K. J. R., 2002. The temporal stability in lead isotopic signatures at selected sites in the southern and northern hemispheres. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1375-1386.

- . Bollhofer, A., Rosman, K. J. R., 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the northern hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 1727-1740.
- . Borbely-Kiss, I., Kiss, A. Z., Koltay, E., Szabo, Gy., Bozo, L., 2004. Saharan dust episodes in Hungarian aerosol: elemental signatures and transport trajectories. *J. Aerosol Sci.*, 35, 1205-1224.
- . Brana, S., Benech, B., Veschambre, S., Etchelecou, A., 2003. Etude de la dynamique atmosphérique et de la pollution en vallée d'Aspe (projet PAP). Rapport interne LA/CRA, CNRS-UMR 5560, 60pp.
- . Brimblecombe, P., 1996. Air composition & chemistry. Cambridge environmental chemistry series, 2<sup>nd</sup> edition. Cambridge university press, 253pp.
- . Byrd, J. T., Andrae, M. O., 1982. Tin and methyltin species in seawater: Concentrations and Flux. *Science*, 218, 565-569.
- . Carignan, J., Libourel, G., Cloquet, C., Le Forestier L., 2005. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: implications for atmospheric lead source tracing. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2018-2024.
- . Carignan, J., Simonetti, A., Gariépy, C., 2002. Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. *Atm. Environ.*, 36, 3759-3766.
- . Carreras, H. A., Wannaz, E. D., Perez, C. A., Pignata, M. L., 2005. The role of urban air pollutants on the performance of heavy metal accumulation in *Usnea amblyoclada*. *Environ. Res.*, 97, 50-57.
- . Centre Interprofessionnel technique d'Etudes de la pollution atmosphérique (CITEPA), 2005. Emissions dans l'air en France-métropole-métaux lourds. 28pp.
- . Centre Interprofessionnel technique d'Etudes de la pollution atmosphérique (CITEPA), 2005. Emissions dans l'air en France-métropole-particules en suspension. 13p.
- . Cerbunis, D., Steinnes, E., Kvietskus, K., 1999. Estimation of metal uptake efficiencies from precipitation in mosses in Lithuania. *Chemosphere*, 38, 445-455.
- . Charlesworth, M.E., Chenery, S., Mellor, A., Service M., 2006. Isotopic composition and concentration of Pb in suspended particulate matter of the Irish Sea reveals distribution and sources. *Mar. Pollut. Bull.*, 52, 81-88.
- . Charron, A., Harrison, R. M., 2005. Fine (PM<sub>2.5</sub>) and coarse (PM<sub>2.5-10</sub>) particulate matter on a heavily trafficked London highway: sources and processes. *Environ. Sci. Technol.*
- . Cheng, Z.L.; Lam, K.S., Chan, L.Y., Wang, T., Cheng, K.K., 2000. Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variations of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996. *Atm. Env.*, 34, 2771-2783.
- . Chester, R., Nimmo, M., Fones, G. R., Keyse, S., Zhang, Z., 2000. Trace metal chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish Sea. *Atm. Environ.*, 34, 949-958.
- . Chester, R., Nimmo, M., Preston, M. R., 1999. The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the western Mediterranean. *Mar. Chem.*, 68, 15-30.
- . 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. *Atm. Environ.*, 34, 959-971.
- . Chiarenzelli, J. R., Aspler, L. B., Ozarko, D. L., Hall, G. E. M., Powis, K. B., Donaldson, J. A., 1997. Heavy metals in lichens, southern district of Keewatin, Northwest Territories, Canada. *Chemosphere*, 35, 1329-1341.
- . Cloquet, C., Carignan J., Libourel, G., 2006. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. *Atm. Environ.*, 40, 574-587.
- . Colin, J. L., Lim, B., Herms, E., Genet, F., Drab, E., Jaffrezo, J. L., Davidson, C. I., 1997. Air-to-snow mineral transfer in aerosols, fresh snow and snowpits on the Greenland ice sheet. *Atm. Environ.*, 31, 3395-3406.



- . Collin, F., 2000. Détermination des signatures granulométriques et chimiques de particules prélevées à l'échappement de moteurs Diesel et en atmosphère urbaine. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 254pp.
- . Conti, M. E., Cecchetti, G., 2001. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review. *Environ. Pollut.*, 114, 471-492.
- . Councell, T. B., Duckenfield, K. U., Landa, E. R., Callender, E., 2004. Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4206-4214.
- . Cuny, D., Van Haluwyn, C., Pesch, R., 2001. Biomonitoring of trace elements in air and soil compartments along the major motorway in France. *Water Air Soil Pollut.*, 125, 273-289.
- . De Caritat, P., Hall, G., Gislason, S., Besley, W., Braun, M., Goloubeva, N. I., Olsen H. K., Scheie, J. O., Vaive, J. E., 2005. Chemical composition of arctic snow: concentration levels and regional distribution of major elements. *Sci. Tot. Environ.*, 336, 183-199.
- . Deletraz, G., 2002. Géographie des risques environnementaux liés aux transports routiers en montagne. Incidence des émissions d'oxydes d'azote en vallée d'Aspe et de Biriadou (Pyrénées). Yhes de Doctorat, université de Pau et des Pays de l'Adour, 560pp.
- . De Miguel, E., Llamas, J. F., Chacon, E., Berg, T., Larssen, S., Royset, O., Vadset, M., 1997. Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead. *Atm. Environ.*, 31, 2733-2740.
- . 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.
- . Desboeufs, K., 2004. Processus de dissolution des aérosols atmosphériques au sein des gouttelettes nuageuse. Thèse de doctorat, Université Paris7, 223pp.
- . Desjardins, M. J., Telmer, K., Beauchamp, S., 2004. Apportioning atmospheric pollution to Canadian and American sources in Kejimikujik National Park, Nova Scotia, using Pb isotopes in precipitation. *Atm. Environ.*, 38, 6875-6881.
- . Doring, T., Schwikowski, M., Gaggeler H. W., 1997. Determination of lead concentrations and isotope ratios in recent snow samples from high alpine sites with a double focusing ICP-MS. *Fresenius'J. Anal. Chem.*, 359, 382-384.
- . 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. *Atm. Environ.*, 35, 3681-3690.
- . Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Huang, W., Martin, J.M., 1984. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde Estuary, France. *Nature*, 308, 409-414.
- . EMEP, Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants, 2004. Heavy metals transboundary pollution of the environment. 2, 51pp.
- . Erel, Y., Axelrod, T., Veron, A., Mahrer, Y., Katsafados, P., Dayan, U., 2002. Transboundary atmospheric lead pollution. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3230-3233.
- . Etchelecou, E., Deletraz, G., Elichegaray, C., 2001, Programme Ecosystèmes Transports, Pollutions 1998-2001, Rapport de synthèse, ADEME-Université de Pau et des Pays de l'Adour, Ademe – Predit – Région Aquitaine, 77 p.
- . Flament, P., Bertho, M. L., Deboudt, K., Veron, A., Puskarie, E., 2002. European isotopic signatures for lead in atmospheric aerosols: a source apportionment based upon  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios. *Sci. Tot. Environ.*, 296, 35-37.
- . Franssens, M., Flament, P., Deboudt, K., Weis, D., Perdrix, E., 2004. Evidencing lead deposition at the urban scale using "short-lived" isotopic signatures of the source term (Pb-Zn refinery). *Atm. Environ.*, 38, 5117-5128.
- . Freitas, M. C., Reis, M. A., Alves, L. C., Wolterbeek, H. Th., 1999. Distribution in Portugal of some pollutants in the lichen *Parmelia sulcata*. *Environ. Pollut.*, 106, 229-235.

- . Freydier, R., Dupre, B., Dandurand, J. L., Fortune, J. P., Sigha-Nkamdjou, L., 2002. Trace elements and major species in precipitation at African stations: concentrations and sources. *Bull. Soc. Geol. France*, 173, 129-146.
- . Garty, J., 2001. Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: theory and application. *Crit. Rev. Plant. Sci.*, 20, 309-371.
- . Garty, J., Steinberger, Y., Harel, Y., 1996. Spatial and temporal changes in the concentration of K, Na, Mg and Ca in epilithic and in decomposing detached thalli of the lichen *Ramalina maciformis* and its potential role in the cycling of these elements in the Negev Desert. *Environ. Exp. Bot.*, 36, 83-97.
- . Gelinias, Y., Schmit, J. P., 1998. Estimation of the bulk atmospheric deposition of major and trace elements to a rural watershed. *Atm. Environ.*, 32, 1473-1483.
- . Giordano, S., Adamo, P., Sorbo, S., Vingiani, S., 2005. Atmospheric trace metal pollution in the Naples urban area based on result from moss and lichen bags. *Environ. Pollut.*, 136, 431-442.
- . Golomb, D., Ryan, D., Eby, N., Underhill, J., Zemba, S., 1997. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay-1. Metals. *Atm. Environ.*, 31, 1349-1359.
- . Grousset, F. E., Quetel, C. R., Thomas, B., Donard, O. F. X., Lambert, C. E., Guillard, F., Monaco, A., 1995. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, 291-310.
- . Grousset, F. E., Quetel, C. R., Thomas, B., Buat-menard, P., Donard, O. F. X., Bucher, A., 1994. Transient Pb isotopic signatures in the western European atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1605-1608
- . Guerzoni, S., Rampazzo, G., Molinaroli, E., Rossini, P., 2005. Atmospheric bulk deposition to the Lagoon of Venice. Part II. Source apportionment analysis near the industrial zone of Porto Marghera, Italy. *Environ. Int.*, 31, 975 – 982.
- . Guerzoni, S., Molinaroli, E., Chester, R., 1997. Saharan dust inputs to Mediterranean sea: depositional patterns geochemistry and sedimentological implications. *Deep-Research*, 44, 631-654.
- . Haack, U., Kienholz, B., Reimann, C., Schneider J., Stumpfl, E. F., 2004. Isotopic composition of lead in moss and soil of the European Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2613-2622.
- . Halstead, M. J. R., Cunninghame, R. G., Hunter, K. A., 2000. Wet deposition of trace metals to a remote site in Fiordland, New Zealand. *Atm. Environ.*, 34, 665-676.
- . Hansmann, W., Koppel, V., 2000. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chem. Geol.*, 171, 123-144.
- . Harrison, R. M., Jones, A. M., Lawrence, R. G., 2004. Major component composition of PM10 and PM2.5 from roadside and urban background sites. *Atm. Environ.*, 38, 4531-4538.
- . Harrison, R. M., Tilling, R., Callen Romero, M. S., Harrad, S., Jarvis, K., 2003. A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment. *Atm. Env.*, 37, 2391-2402.
- . Hauck, M., Spribille, T., 2005. The significance of precipitation and substrate chemistry for epiphytic lichen diversity in spruce-fir forest of the Salish Mountains, northwestern Montana. *Flora*, 200, 547-562.
- . Hautala, E. L., Rekila, R., Tarhanen, J., Ruuskanen, J., 1995. Deposition of motor vehicle emissions and winter maintenance along roadside assessed by snow analyses. *Environ. Pollut.*, 87, 45-49.
- . Heal, M. R., Hibbs, L. R., Agius, R. M., Beverland, I. J., 2005. Interpretation of variations in fine, coarse and black smoke particulate matter concentrations in a northern European city. *Atm. Environ.*, 39, 3711-3718.
- . Helmers, E., Schrems, O., 1995. Wet deposition of metals to the tropical north and the south Atlantic ocean. *Atm. Environ.*, 29, 2475-2484.

- . Hugelin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atm. Environ.*, 39, 637-651.
- . Jalkanen, L.M., Hasanen, E.K., 1996. Simple method for the dissolution of atmospheric aerosol samples for analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, 11.
- . Jickells, 1999. The inputs of dust derived elements to the Sargasso Sea; a synthesis. *Mar. Chem.*, 68, 5-14.
- . Lasheras, E., 2006. Contenido metalico de los suelos en un valle de Montana (valle de Aspe. Pireneos Franceses): Valoracion del impacto del trafico rodado. Rapport LCABIE, 18pp.
- . Lim, B., Jickells, T. D., Colin, J. L., Losno, R., 1994. Solubilities of Al, Pb, Cu, and Zn in rain sampled in the marine environment over the north Atlantic ocean and Mediterranean sea. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 8, 349-362.
- . Lin, C. C., Chen, S. J., Huang, K. L., Hwang, W. I., Chang-Chien, G. P., Lin, W. Y., 2005. Characteristic of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road. *Environ. Sci. Technol.*, 37.
- . Lopez, J. M., Callen, M. S., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M. V., De la Cruz, M. T., Mastral, A. M., 2005. Levels of selected metals in ambient air PM<sub>10</sub> in an urban site of Saragoza (Spain). *Environ. Res.*, 99, 58-67.
- . Manoli, E., Vousta, D., Samara, C., 2002. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atm. Environ.*, 36, 949-961.
- . Marcazzan, G., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R., 2001. Characterisation of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atm. Environ.*, 35, 4639-4650.
- . Marchand, N., 2003. Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique : cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique. Thèse de doctorat, Université de Savoie – Chambéry, 262 pp.
- . Maria, S. F., Russell, L. M., 2005. Organic and inorganic aerosol below-cloud scavenging by suburban New Jersey Precipitation. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4793-4800.
- . Maricq, M.M., Podsiadlik, D.H., Chasé, R.E., 1999. Gasoline Vehicle Particle Size Distributions: Comparison of Steady State, FTP, and US06 Measurements. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2007-2015.
- . Markert, B., Wtorova, W., 1992. Inorganic chemical investigations in the Forest Biosphere Reserve near Kalimin, USSR. *Vegetatio*, 98, 43-58.
- . Migon, C., Blandine J., Nicolas, E., 1997. Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian Sea. *Atm. Environ.*, 31, 889-896.
- . Mitra, A. P., Morawska, L., Sharma, C., Zhang, J., 2002. Chapter two: methodologies for characterisation of combustion sources and for quantification of their emissions. *Chemosphere*, 49, 903-922.
- . Monna, F., Loizeau, J.L., Thomas, B., Guéguen, C., Favarger, P.Y., Losno, R., Dominik, J., 2000. Noise identification and sampling frequency determination for precise Pb isotopic measurements by quadrupole-based Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analisis*, 2000, 28, 750-757
- . Monna, F., Loizeau J.L., Thomas, B.A., Gueguen, C., Favarger, P.Y., 1998. Pb and Sr isotope measurements by inductively coupled plasma-mass spectrometer: efficient time management for precision improvement. *Spectrochim. Acta, Part B : At. Spectrosc.*, 53, 1317 - 1333
- . Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I. W., Cundy, A. B., Lewis, 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2277-2286.
- . Monperrus, M., Tessier, M., Veschambre, S., Amouroux, D., Donard, O., 2005. Simultaneous speciation of mercury and butyltin compounds in natural waters and snow by Propylation and

- Species Specific Isotope Dilution Mass Spectrometry Analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, 381, 854-862.
- . Moreno-Grau, S., Perez-Tornell, A., Bayo, J., Moreno, J. Angosto, J. M., Moreno-Clavel, J., 2000. Particulate matter and heavy metals in the atmospheric aerosol from Cartagena, Spain. *Atm. Environ.*, 34, 5161-5167.
  - . Morselli, L., Brusori, B., Passarini, F., Bernardi, E., Francaviglia, R., Gataleta, L., Marchionni, M., Aromolo, R., Benedetti, A., Olivieri, P., 2004. Heavy metals monitoring at a Mediterranean natural ecosystem of central Italy. Trends in different environmental matrixes. *Environ. Pollut.*, 30, 173-187
  - . Morselli, L., Olivieri, P., Brusori, B., Passarini, F., 2003. Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy. *Environ. Pollut.*, 124, 457-469.
  - . Morselli, L., Cecchini, M., Grandi, E., Iannuccilli, A., Barilli, L., Olivieri, P., 1999. Heavy metals in atmospheric surrogate dry deposition. *Chemosphere*, 38, 899-907.
  - . Mukai, H., Machida, T., Tanaka, A., Vera, Y. P., Uematsu, M., 2001. Lead isotope ratios in the urban air of eastern and central Russia. *Atm. Environ.*, 35, 2783-2793.
  - . Nair, P. R., Parameswaran, K., Abraham, A., Jacob, S., 2005. Wind-dependence of sea-salt and non-sea-salt aerosols over the oceanic environment. *J. of Atmos. Solar. Terr. Phys.*, 67, 884-898.
  - . Negrel, P., Roy, S., 1998. Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study. *Appl. Geochem.*, 13, 941-952.
  - . Ooki, A., Uematu, M., Miura, K., Nakae, S., 2002. Sources of sodium in atmospheric fine particles. *Atm. Environ.*, 36, 4367-4374.
  - . Nriagu, J.O, 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338, 47-49.
  - . 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.
  - . Pagotto, C., 1999. Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier. Thèse de doctorat - Université de Poitiers.
  - . Pakkanen, T. A., Kerminen, V. M., Korhonen, C. H., Hillamo, R. E., Aarnio, P., Koskentalo, T., Maenhaut, W., 2001a. Urban and rural ultrafine (PM0.1) particles in the Helsinki area. *Atm. Environ.*, 35, 4593-4607.
  - . Pakkanen, T. A., Kerminen, V. M., Korhonen, C. H., Hillamo, R. E., Aarnio, P., Koskentalo, T., Maenhaut, W., 2001b. Use of atmospheric elemental size distributions in estimating aerosol sources in the Helsinki area. *Atm. Environ.*, 35, 5537-5551.
  - . Planchon, F. A. M., Boutron C. F., Barbante, C., Wolff, E. W., Cozzi, G., Gaspari, V., Ferrari, C. P., Cescon, P., 2001. Ultrasensitive determination of heavy metals at the sub- picogram per gram level in ultraclean Antarctic snow samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 450, 193-205.
  - . Poissant, L. Schmit, J.P., Béron, P., 1994. Trace inorganic elements in rainfall in the Montreal Island. *Atm. Environ.*, 28, 339-346.
  - . Poitrasson, F., Dundas, S. H., 1999. Direct isotope ratio measurement of ultra-lead in waters by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with an ultrasonic nebuliser and a desolvation unit. *JAAS*, 14, 1573-1577.
  - . Prospero, J. M., Charlson R. J., Mohnen V., Jaenicke R., Delany A. C., Moyers J., Zoller W., Rahn K., 1983. The atmospheric aerosol system: An overview. *J. Geophys. Res.* 21, 1607-1629
  - . Putaud, J. P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brick, H., Tørseth, K., Wiedensoher, A., 2004. A European aerosol phenomenology – 2: chemical characteristic of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atm. Environ.*, 38, 2579-2595.

- Puxbaum, H., Gomiscek, B., Kalina, M., Bauer, H., Salam, A., Stopper, S., Preining, O., Hauck, H., 2004. A dual site study of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. *Atm. Environ.*, 38, 3949-3958.
- Querol, A., Alastuey, A., Rodriguez, S., Viana, M. M., Artinano, B., Salvador, P., Mantilla, E., Garcia dos Santos, S., Fernandez Patier, R., De La Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Menendez, M., Gil, J. J., 2004. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Sci. Tot. Environ.*, 334-335, 359-376.
- Quétel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F.X., Grousset, F.E., 1997. Factorial optimization of data acquisition factors for lead isotope ratio determination by inductively coupled plasma spectrometer. *Spectrochim. Acta, Part B : At. Spectrosc.*, 52, 177 – 187.
- Ramis, A, Benech, B, 2005, Etude de l'écoulement atmosphérique dans la vallée du Somport relation avec la pollution (Campagne 2004). Rapport interne CRA, CNRS UMR 5560, Université Paul Sabatier (Toulouse III), 121pp.
- Rauch, S., Morrison, G. M., Motelica-Heino, M., Donard, O. F. X., Muris, M., 2000. Elemental Association and Fingerprinting of Traffic-Related Metals in Road Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3119-3123.
- Rea, A. W., Lindberg, S. E., Keeler, G. J., 2000. Assessment of dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements based on washed foliar and surrogate surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2418-2425.
- Reimann, C., De Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Tot. Environ.*, 337, 91-107.
- 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. *Sci Tot. Environ.*, 243/244, 169-191.
- Reimann & Caritat, 1998. *Chemical Elements in the Environment*. Springer-Verlag Berlin, 398pp.
- Reimann, C., Niskavaara, H., De Caritat, P., Finne, T. E., Ayras, M., Chekushin, V., 1996. Regional variation of snowpack chemistry in the vicinity of Nikel and Zapoljarnij, Russia, northern Finland and Norway. *Sci. Tot. Environ.*, 182, 147-158.
- Reinhardt, H., Kriews, M., Miller, H., Ludke, C., Hoffmann, E., Skole, J., 2003. Application of LA-ICP-MS in polar ice core studies. *Anal Bioanal Chem.*, 375, 1265-1275.
- Richardson, G.M., 2001. Critical Review on natural global and regional emissions of six trace metals to the atmosphere. Rapport Risklogic Scientific Service, Canada, 126pp.
- Riga-karandinos, A. N., Karandinos, M. G., 1998. Assessment of air pollution from a lignite power plant in the plain of Megalopolis (Greece) using as biomonitors three species of lichens; impacts on some biochemical parameters of lichens. *Sci. Tot. Environ.*, 215, 167-183.
- Rizzio, E. Bergamaschi, L., Valcunia, 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. *Environ. Int.*, 26, 543-549.
- Robache, A, 2000. Caractérisation des aérosols dans l'air ambiant : application à la recherche des sources. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Ecoles des Mines de Douai, 146pp.
- Rodrigo, A., Avila, A., Gomez-Bolea, A., 1999. Trace metal contents in *Parmelia caperata* (L.) Ach. Compared to bulk deposition, throughfall and leaf-wash fluxes in two holm oak forest in Montseny (NE Spain). *Atm. Env.*, 33, 359-367.
- Rodriguez-Gonzales, S., 2002. Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric particulate matter in the Western Mediterranean. These de doctorat, Ecole polytechnique de Catalogne, Instituto de Ciencias de la Tierra, 210pp.
- Rosman, K.J.R., Ly, C., Van de Velde, K., Boutron, C.F., 2000. A two century of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice. *Earth planet. Sci. Lett.*, 176, 413-424.

- . Roy, S., Negrel, P., 2001. A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *Sci. Tot. Environ.*, 277, 225-239.
- . Roy, 1996.
- . 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. *Environ. Pollut.*, 131, 417-423.
- . Rusu, A.-M., Jones, G. C., Chimonides, P. D. J., Purvis, O. W., 2005. Biomonitoring using the lichen *Hypogymnia physodes* and bark samples near Zlatna, Romania immediately following closure of a copper ore-processing plant. *Environ. Pollut.*, 1-8.
- . Sakata, m., Marumoto, K., Narukawa, M., Asakura, K., 2006. Regional variations in wet and dry deposition fluxes of trace elements in Japan Atmospheric environment. *Atmos. Environ.*, 40, 521-531.
- . Samara, C., 2005. Chemical mass balance source apportionment of TSP in a lignite-burning area of western Macedonia, Greece. *Atm. Environ.*, 39, 6430-6443.
- . Samara, C., Vousta, D., 2005. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere*, 59, 1197-1206.
- . Sandroni, V., Migon, C., 2002. Atmospheric deposition of metallic pollutants over the Ligurian Sea: labile and residual inputs. *Chemosphere*, 47, 753-764.
- . Schmitt, A.D., Stille, P., 2005. The source of calcium in wet atmospheric deposits : Ca-Sr isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 3463-3468.
- . Simonetti, A., Garipey, C., Carignan, J., 2003. Tracing sources of atmospheric pollution in Western Canada using the Pb isotopic composition and heavy metal abundances of epiphytic lichens. *Atm. Environ.*, 37, 2853-2865.
- . Simonetti, A., Garipey, C., Carignan, J., Poissant, L., 2000c. Isotopic evidence of trace metal sources and transport in eastern Canada as recorded from wet deposition. *J. Geophys. Res.*, 105, 12263-12278.
- . Simonetti, A., Garipey, C., Carignan, J., 2000b. Pb and Sr isotopic evidence for sources of atmospheric heavy metals and their deposition budgets in northeastern North America. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 3439-3452.
- . Simonetti, A., Garipey, C., Carignan, J., 2000a. Pb and Sr isotopic composition of snowpack from Quebec, Canada: interference on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 5-20.
- . Steinness, E., Aberg, G., Hjelmseth, H., 2005. Atmospheric deposition of lead in Norway: Spatial and temporal variation in isotopic composition. *Sci. Tot. Environ.*, 336, 105-117.
- . 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.
- . Sternbeck, J., Sjodin, A., Andreasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies. *Atm. Environ.*
- . Swami, K., Judd, C.D., Orsini, J., Yang, K.X., Husain, L., 2001. Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements. *Fresenius'J. Anal. Chem.*, 369, 68-70.
- . Szczepaniak, K., Biziuk, M., 2003. Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environ. Res.*, 93, 221-230.
- . Takeda, K., Marumoto, K., Minamikawa, T., Sakugawa, H., Fujiwara, K., 2000. Three-year determination of trace metals and the lead isotope ratio in rain and snow depositions collected in Higashi-Hiroshima, Japan. *Atm. Environ.*, 34, 4525-4535.
- . Tao, G., Yamada, R., Fujikawa, Y., Kudo, A., Zheng, J., Fisher, D. A., Koerner, R. M., 2001. Determination of trace amounts of heavy metals in arctic ice core samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 55, 765-772.

- . Taylor R. S., MC Lennan S. M, 1995.. The Geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33, 241-265.
- . Townsend, A.T., Edwards, R., 1998. Ultratrace analysis of antarctic snow and ice samples using high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 463 – 468
- . Tuomi, T. Y., Venditte, L., Hopke, P. K., Basunia, M. S., Landsberger, S., Viisanen, Y., Paatero, J., 2003. Composition of the Finnish Arctic aerosol: collection and analysis of historic filter samples. *Atm. Environ.*, 37, 2355-2364.
- . United Nations Economic Commission for Europe International Cooperative Programme on effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (UNECEP), 2003. Heavy metals in European mosses: 2000/2001 survey. 48 pp.
- . Van De Velde, K., Barbante, C., Cozzi, G., Moret, I., Bellomi, T., Ferrari, C., Boutron, C., 2000. Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century. *Atmo. Env.*, 34, 3117-3127.
- . Van De Velde, K., Ferrari, C., Barbante, C., Moret, I., Bellomi, T., Hong, S., Boutron, C., 1999. A 200 year record of atmospheric cobalt, chromium, molybdenum and antimony in high altitude alpine firn and ice. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3495-3501.
- . Varrica, D., Dongarra, G., Sabatino, G., Monna, F., 2003. Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy. *Environ. Geol.*, 44, 222-230.
- . Vázquez, A., Costoya, M., M. Peña, R., García, S., Herrero, C., 2003. Rainwater quality monitoring network: a preliminary study of the composition of rainwater in Galicia (NW Spain). *Chemosphere*, 51, 375-386
- . Veron, A., Flament, P., Bertho, M. L., Alleman, L., Flegall, R., Hamelin, B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atm. Environ.*, 33, 3377-3388.
- . Vesseyre, A. M., Bollhofer, A. F., Rosman, K. J. R., Ferrari, C., Boutron, C. F., 2001a. Tracing the origin of pollution in French Alpine snow and aerosols using lead isotopic ratios. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4463-4469.
- . Veysseyre, A., Moutard, K., Ferrari, C., Van De Velde, K., Barbante, C., Cozzi, G., Capodaglio, G., Boutron, C., 2001b. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results. *Atm. Environ.*, 35, 415-425.
- . Veysseyre, 2000. Dépôts de métaux lourds sur le manteau neigeux alpin français. Thèse de Doctorat, Université Joesph Fourier, Grenoble I, 287pp.
- . Veysere, A., Van De Velde, K., Ferrari, C., Boutron, C., 1998. Searching of manganese pollution from MMT anti-knock gasoline additives in snow from central Greenland. *Sci. Tot. Environ.*, 221, 149-158.
- . Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., 2005. Chemical characterisation of PM episodes in NE Spain. *Chemosphere*, 62, 947-956.
- . Wahlin, P., Berkowicz, R., Palmgren, F., 2006. Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. *Atm. Env.*, 40, 2151-2159.
- . Weckwerth, G., 2001. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atm. Environ.*, 35, 5525-5536.
- . Wedepohl, K. H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 217-232.
- . Williamson, B. J., Mikhailova, I., Purvis O. W., Udachin V., 2004. SEM-EDX analysis in the source apportionment of particulate matter on Hypogymnia physodes lichen transplants around the Cu smelter and former mining town of Karabash, South Urals, Russia. *Sci. Tot. Environ.*, 322, 139-154.
- . Yamasoe, M.A., Artaxo, P., Miguel, H.G., Allen, A.G., 2000. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. *Atm. Env.*, 34, 1641-1653.

- . Zechmeister, G., Hohenwallner, D., Riss, A., Hanus-Illyar, A., 2001. Estimation of element deposition derived from road traffic sources by using mosses. *Envir.Pollut.*, 138, 238-249.
- . Zhao, H., Zhang, C., 2001. Monte Carlo solution on wet removal of aerosols by precipitation. *Atm. Env.*, 40, 1510-1525.
- . Zhou, G., Tazaki, K., 1996. Seasonal variation of gypsum in aerosol and its effect on the acidity of wet precipitation on the Japan Sea side of Japan. *Atm. Environ.*, 30, 3301-3308.
- . Zschau, T., Getty, S., Ameron, Y., Zambrano, A., Nash III, T. H., 2003. Historical and current atmospheric deposition to the epilithic lichen *Xanthoparmelia* in Maricopa County, Arizona. *Environ. Pollut.*, 125, 21-30.

Site web AIRAQ: [www.airaq.asso.fr/](http://www.airaq.asso.fr/)



**Titre : 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.**

**Résumé :** L'étude des apports atmosphériques des éléments traces métalliques (ETM) dans la vallée d'Aspe (Pyrénées Atlantiques) a un double objectif : (1) établir un état de référence des contaminants métalliques pour le suivi des émissions du trafic routier liés à l'ouverture du tunnel du Somport et, (2) évaluer les sources et les conditions climatologiques qui contribuent aux apports des ETM dans la vallée d'Aspe. La détermination des ETM (Al, Na, Mg, K, V, Mn, Cr, Zn, Cu, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U) et des rapports isotopiques du plomb ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) dans les récepteurs atmosphériques (neiges fraîches, dépôts humides, particules atmosphériques et lichens) a permis de mettre en place des indicateurs de la qualité de l'air. La quantification des ETM a nécessité la mise en oeuvre de protocoles de prélèvements et d'analyses ultra-traces. Les différents récepteurs atmosphériques étudiés permettent d'intégrer une échelle temporelle journalière à pluriannuelle et un gradient spatial dans l'axe Nord-sud de la vallée et en fonction de l'altitude.

La vallée d'Aspe présente un niveau de contamination spécifique des zones éloignées des émissions anthropiques et les contaminants métalliques identifiés sont le Cd, Sb, Zn, Cu, Pb et Sn. Dans sa partie basse, les indicateurs de la qualité de l'air présentent une contribution des contaminants (i) liée aux émissions locales des combustions domestiques, à la pratique saisonnière de l'écobuage et au trafic routier, et (ii) aux sources anthropiques régionales de l'incinération des déchets ménagers, de l'industries métallurgique et des centres urbains. Dans sa partie haute, la vallée est soumise significativement, d'une part, à l'érosion éolienne et, d'autre part, à la contribution des sources du transport à grande échelle de l'hémisphère Nord. La caractérisation des ETM et des rapports isotopiques du plomb dans le tunnel du Somport indique (i) que le trafic routier émet significativement du Cu, Sb, Zn et Ba et (ii) bien que Pb présente de faibles émissions sa composition isotopique montre une source faiblement radiogénique du trafic routier. Toutefois, la faible circulation des véhicules dans la vallée d'Aspe ne permet pas de mettre évidence une contamination significative provenant des émissions du trafic routier.

**Mots Clefs :** Eléments traces métalliques – Rapports isotopiques du plomb - Vallée de montagne - Trafic routier- Transport à grande échelle – Conditions synoptiques.

**Title: Characterisation and quantification of trace metal elements in atmospheric deposition and particulates in the Aspe Valley (Pyrénées). Implementation of road traffic air quality indicators.**

**Abstract:** This study of inputs of trace metal elements (TME) in the Aspe valley (Pyrénées Atlantiques) has two objectives: (1) to define a reference state of metallic contaminants for the monitoring of road traffic emissions since the opening of the Somport tunnel and, (2) to evaluate sources and climatic conditions which contribute to TME inputs in the Aspe valley. To establish air quality indicators, TME (Al, Na, Mg, K, V, Mn, Cr, Zn, Cu, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb and U) and lead isotopic ratios ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) were determined in the atmospheric receptors (fresh snow, wet deposition, atmospheric particulates and lichen). Sampling and analyses with ultra clean procedures were employed for TME quantification. Variability of atmospheric receptors studied, allows integration on a daily and pluriannual temporal scale and a spatial scale in the North-South axis of the valley and as a function of the altitude from the road.

The Aspe valley presents a level of contamination characteristic of remote European areas and the metallic contaminants identified are Cd, Sb, Zn, Cu, Pb and Sn. In the low valley, air quality indicators indicate contaminant contributions (i) from local emissions of domestic heat sources, from agricultural burning practices and road traffic, and (ii) from regional anthropogenic sources of waste incinerators, metallurgic industries and urban centres. In altitude, the valley is significantly influenced by wind erosion and long range transport of TME in the Northern Hemisphere. Characterisation of TME and the isotopic ratios of Pb in the Somport tunnel indicate (i) a significant emission of Cu, Sb, Zn and Ba and (ii) an isotopic composition from a slightly radiogenic source even though Pb concentrations indicate low emissions from road traffic emissions. Nevertheless, the low traffic volume in the Aspe valley prevents conclusive evidence of significant contamination from road traffic.

**Key words:** Trace metal elements – Lead isotopic ratios – Mountain valley – Road traffic- Long range transport – Synoptic conditions.

## Annexes

## Annexe 1

*Concentrations moyennes (pg/g) des éléments (Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb et U) dans les échantillons de neige prélevés en février 2003 dans la Vallée d'Aspe.*

<LOD : inférieur à limite de détection de la méthode

	altitude (m)	Al	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Rb	Cd	Sn	Sb	Ba	Ce	Pb	U
<i>Haute Vallée</i>															
Col mayou 2	1930	3 082 ± 2 189	20 ± 4	63 ± 2	88 ± 25	209 ± 3	7 787 ± 9 807	19 ± 12	4 ± 0	18 ± 2	6 ± 0	18	4 ± 1	74 ± 12	<LOD
Col Mayou 1	1730	2 453 ± 1 185	57 ± 25	74 ± 40	286 ± 170	231 ± 164	1 958 ± 1 055	19 ± 0	7 ± 1	21 ± 3	12 ± 5	33	10 ± 6	189 ± 68	0,3
peyrenère	1430	2 185 ± 681	52 ± 7	63 ± 7	237 ± 111	141 ± 4	849	17 ± 0,7	7 ± 0	26 ± 10	10 ± 3	125	6 ± 1	136 ± 60	0,1 ± 0,0
Peillhou	1013	1 306 ± 350	10 ± 0	72 ± 13	67 ± 1	118 ± 64	<LOD	6 ± 1	4 ± 1	21 ± 1	4 ± 1	41 ± 4	2 ± 0	884 ± 536	<LOD
entrée tunnel	1060	3 251 ± 2 168	19 ± 7	109 ± 63	90 ± 56	125 ± 31	5 349 ± 2 520	19 ± 12	8 ± 2	20 ± 3	12 ± 5	25	5 ± 2	126 ± 41	0,2
Forges d'Abel	1040	2 044 ± 672	18 ± 5	66 ± 18	80 ± 45	161 ± 23	8 385	9 ± 2	10 ± 3	19 ± 8	6 ± 3	16	5 ± 4	96 ± 57	0,2
Espéluquère	1420	1 374 ± 664	41 ± 19	28	56 ± 39	106 ± 28	<LOD	12 ± 4	5 ± 1	18 ± 7	5 ± 3	<LOD	3 ± 1	75 ± 23	0,1
Cabane grosse	1643	1 939 ± 725	53 ± 2	56 ± 27	126 ± 18	93 ± 19	2 267 ± 1 117	14 ± 0	6 ± 1	32 ± 9	8 ± 1	<LOD	3 ± 1	85 ± 15	0,2
Col de Couecq	1856	1 861 ± 1 102	57 ± 30	71 ± 17	182 ± 123	79 ± 51	3 425 ± 2 771	18 ± 5	7 ± 2	26 ± 4	10 ± 1	106	7 ± 6	133 ± 52	0,6
montengou	920	5 934 ± 2 859	25 ± 2	392 ± 423	163 ± 1	202 ± 0	12 020 ± 16 285	28 ± 18	6 ± 1	25 ± 6	11 ± 2	317 ± 199	15 ± 2	180 ± 1	0,5 ± 0,0
<i>Basse Vallée</i>															
Bergout	1074	6 269 ± 6 009	65 ± 7	43 ± 8	488 ± 565	154 ± 131	196	26 ± 10	4 ± 2	23 ± 7	18 ± 6	181	25 ± 27	218 ± 211	0,9 ± 0,5
Casteret	860	867 ± 179	62 ± 2	39 ± 0	151 ± 113	83 ± 29	156	17 ± 0	2 ± 0	17 ± 1	14 ± 0	5	3 ± 1	64 ± 19	0,4 ± 0,1
Soulé	788	5 120 ± 1 415	67 ± 4	40 ± 9	192 ± 77	52 ± 1	146	17 ± 1	1 ± 0	16 ± 0	12 ± 0	<LOD	6 ± 4	60 ± 13	0,7 ± 0,3
Borce route	590	419 208	225 ± 15	372 ± 157	6338 ± 1594	1165 ± 342	4325 ± 766	63 ± 11	9 ± 2	58 ± 3	78 ± 11	2309 ± 1438	269 ± 45	4406 ± 1367	<LOD

*Concentrations moyennes (pg/g) des éléments Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb et U) dans les échantillons de neige fraîche prélevés dans la vallée d'Aspe et vallée d'Aragon en mars 2004.*

	altitude (m)	Al	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Rb	Cd	Sn	Sb	Ba	Ce	Pb	U
<i>Haute Vallée</i>															
col mayou 1	1730	1 740 ± 69	94 ± 46	55 ± 21	216 ± 4	299 ± 239	757 ± 38	113 ± 135	6 ± 2	11 ± 1	26 ± 3	124 ± 23	16 ± 1	471 ± 357	4,6 ± 6,0
Peyrenère	1436	1 332 ± 240	40 ± 7	55 ± 13	165 ± 47	363 ± 349	872 ± 474	14 ± 5	3 ± 1	11 ± 2	26 ± 7	101 ± 24	8 ± 1	178 ± 50	0,5 ± 0,0
Route entrée tunnel	1060	3 220 ± 625	57 ± 2	79 ± 2	302 ± 114	148 ± 33	694 ± 45	17 ± 1	4 ± 0	11 ± 0	19 ± 0	138 ± 39	10 ± 1	231 ± 8	1,0 ± 0,0
gare Forges d'abel	1040	2 620 ± 1157	46 ± 1	40 ± 2	167 ± 94	82 ± 2	555 ± 403	12 ± 0	3 ± 0	6 ± 1	16 ± 1	199 ± 171	9 ± 2	232 ± 14	0,6 ± 0,0
Espéluquère	1416	4 597 ± 5 517	32 ± 8	95 ± 20	167 ± 41	111 ± 20	3 074	9 ± 3	2 ± 1	40 ± 47	13 ± 2	89 ± 36	5 ± 1	111 ± 40	0,2 ± 0,0
cabane grosse	1643	1 694 ± 930	27 ± 4	55 ± 30	120 ± 27	80 ± 37	646	7 ± 0	3 ± 1	7 ± 1	10 ± 0	64 ± 13	3 ± 1	162 ± 102	0,2 ± 0,0
Col de couecq	1856	861 ± 214	29 ± 5	37 ± 4	83 ± 39	258 ± 306	137	12 ± 5	2 ± 0	9 ± 5	13 ± 5	51 ± 17	7 ± 5	102 ± 3	0,1 ± 0,0
montengou	960	1 736 ± 605	66 ± 1	41 ± 1	228 ± 79	170 ± 14	653 ± 157	17 ± 1	5 ± 0	17 ± 1	32 ± 0	113 ± 35	20 ± 0	291 ± 18	0,3 ± 0,0
Peillhou	1032	2 608 ± 660	51 ± 2	171 ± 160	354 ± 120	206 ± 103	1 085 ± 266	18 ± 2	4 ± 0	13 ± 1	23 ± 4	222 ± 66	15 ± 1	1 306 ± 289	0,7 ± 0,0
<i>Basse vallée</i>															
Bergout	964	26054 ± 33529	64 ± 26	193 ± 81	2019 ± 2286	161 ± 32	1057 ± 1096	22 ± 16	4 ± 3	11 ± 4	21 ± 3	217 ± 135	31 ± 22	224 ± 74	0,7 ± 1,0
Casteret	782	35 138 ± 42 527	157 ± 110	84 ± 36	6 448 ± 7 918	336 ± 217	1 159 ± 871	62 ± 43	6 ± 2	11 ± 2	35 ± 3	355 ± 274	195 ± 213	539 ± 289	3,8 ± 4,0
Soulé	788	5814 ± 2407	68 ± 16	44 ± 5	943 ± 847	228 ± 109	761 ± 395	20 ± 7	6 ± 1	11 ± 1	29 ± 3	229 ± 127	25 ± 10	303 ± 72	1,0 ± 0,0
Borce route	586	11 580 ± 382	83 ± 4	75 ± 17	1 075 ± 320	1 000 ± 888	1 219 ± 153	28 ± 6	7 ± 2	30 ± 6	44 ± 3	297 ± 36	28 ± 1	575 ± 15	2,2 ± 0,0
<i>Espagne</i>															
Villanua	1060	15951 ± 7337	73 ± 31	54 ± 13	1518 ± 542	176 ± 91	2758 ± 1728	31 ± 13	6 ± 3	13 ± 11	27 ± 15	398 ± 15	58 ± 34	327 ± 107	1,4 ± 1,0
Canfran estacion	1315	5 190 ± 5 325	45 ± 16	47 ± 7	287 ± 209	105 ± 90	2 035 ± 2 441	14 ± 6	4 ± 2	11 ± 3	19 ± 4	143 ± 111	13 ± 7	185 ± 70	1,0 ± 0,0

## Annexe 2

Concentrations moyennes (ng/l) des éléments (Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb et U) dans les dépôts humides à Peilhou 2003/2004

Peilhou	date	Al	RSD %	Mn	RSD %	Zn	RSD %	Cu	RSD %	Ba	RSD %	Sn	RSD %	Sb	RSD %	Ce	RSD %	V	RSD %	Cr	RSD %	Rb	RSD %	Pb	RSD %	U	RSD %	Cd	RSD %
ng/L	prélèvement																												
P1	28/03/2003	63845	1	8686	1	8437	1	679	1	3490	0	43	2	155	1	415	1	712	1	179	1	251	1	1000	1	5,4	6	40	2
P2	11/04/2003	29906	8	5542	7	14752	7	552	3	1070	2	42	4	85	7	81	2	381	3	114	1	345	2	2691	1	7,6	4	41	2
P3	25/04/2003	91865	1	7736	0	14080	1	486	1	4321	1	<LODm		79	2	680	1	643	0	223	3	274	1	914	0	11,1	4	10	3
P4	09/05/2003	46998	2	5530	2	4212	3	422	2	2133	1	<LODm		41	2	301	1	490	1	116	1	179	2	562	1	6,6	2	35	1
P5	23/05/2003	11463	2	5560	1	5981	1	456	0	1122	1	25	2	297	1	52	1	346	2	78	3	297	1	474	1	2,3	7	31	2
P6	06/06/2003	15092	12	838	2	<LODm		296	2	461	2	27	1	67	3	73	2	350	2	56	3	100	2	228	2	2,0	6	15	3
P7	20/06/2003	14044	12	2711	1	3455	0	527	0	1441	1	<LODm		80	2	156	1	589	1	66	2	266	0	400	2	2,9	10	26	3
P8	04/07/2003	6085	2	777	2	<LODm		720	1	2834	1	<LODm		91	2	63	1	578	2	44	4	289	1	88	2	3,2	7	7	5
P9	18/07/2003	27058	2	7378	1	4649	2	614	3	1894	1	<LODm		123	5	120	2	976	2	118	2	244	2	238	1	2,6	4	19	1
P10	01/08/2003	11728	1	10734	7	4027	7	283	2	1061	1	<LODm		66	3	33	6	534	1	49	6	96	1	114	1	2,1	7	12	3
P11	14/08/2003	14816	1	6952	1	4382	2	404	4	1306	4	<LODm		60	8	91	1	336	4	209	1	205	4	349	1	5,3	2	59	1
P12	29/08/2003	16153	1	5407	1	2814	2	450	5	1496	1	<LODm		97	3	96	1	709	1	48	3	194	1	542	1	4,7	3	28	4
P13	12/09/2003	13386	1	1151	1	<LODm		<LODm		249	2	<LODm		21	3	35	1	185	1	61	3	<LODm		148	1	1,3	4	9	3
P14	26/09/2003	S>80ppb		13046	1	12088	1	3563	15	2243	16	84	16	79	4	7849	1	1967	15	3643	0	1317	16	5176	1	90,4	2	100	1
P15	10/10/2003	1069	7	122	5	<LODm		<LODm		<LODm		<LODm		<LODm		3	3	24	4	153	2	<LODm		<LODm		<LODm		7	17
P16	24/10/2003	4269	13	1817	14	3994	12	393	1	268	17	<LODm		36	4	22	1	147	1	88	2	189	0	178	2	1,1	5	18	4
P17	07/11/2003	5023	5	1341	4	2518	4	291	3	154	3	<LODm		<LODm		54	6	35	3	62	2	55	2	102	1	3,2	2	37	3
P18	21/11/2003	10186	1	3300	1	6011	2	340	13	762	1	<LODm		58	6	4	4	341	1	30	2	78	1	<LODm		<LODm		7	4
P19	05/12/2003	28526	2	2376	2	<LODm	3	<LODm	10	1016	1	<LODm		<LODm		278	1	155	1	61	3	55	2	266	1	3,2	1	10	7
P20	19/12/2003																												
P21	03/01/2004	2917	8	76	5	<LODm		2307	1	167	2	32	7	15	1			135	1	30	7	<LODm		320	4	0,6	31	6	8
P22	16/01/2004	4569	1	629	1	5020	1	341	2	335	2	<LODm	10	31	10	7,6	10	52	18	47	8	<LODm		106	8	1,3	30	4,4	27
P23	30/01/2004	2550	1	137	2	<LODm		<LODm	3	106	3	<LODm	39	6	11	5,0	14	22	15	37	8	<LODm		220	8	0,7	27	2,8	21
P24	13/02/2004																												
P25	27/02/2004	10325	2	1386	1	<LODm		207	2	426	1	<LODm		31	22	24	27	79	32	59	22	<LODm		280	22	1,2	36	7,7	35
P26	25/03/2004	8552	2	776	3	4257	1	692	1	1418	1	<LODm		9	14	15	12	52	13	48	7	<LODm		550	7	0,9	16	10	15
P27	08/04/2004	38573	1	4083	2	4445	1	582	2	2403	2	<LODm	15	32	2	59	2	192	18	72	12	63	21	261	12	6,2	22	13	21
P28	22/04/2004	14305	1	2212	1	5352	1	808	1	862	1	115	8	62	14	48	17	286	20	144	16	81	20	883	16	4,8	21	22	21
P29	06/05/2004	8549	0	1453	3	14703	1	1844	1	1034	1	56	10	81	8	34	8	158	33	95	24	68	34	432	24	1,8	34	18	33
P30	20/05/2004	8533	1	918	1	7395	1	598	2	507	1	<LODm		72	11	14	10	93	10	61	8	51	13	234	8	0,6	22	10	11
P31	03/06/2004	6922	3	4779	2	4050	2	425	2	853	2	<LODm		44	7	6,6	9	191	39	84	28	186	40	139	28	0,8	49	18	36
P32	18/06/2004	13970	2	3660	2	5131	1	406	2	1300	1	<LODm		35	1	52	3	197	12	80	9	149	14	135	9	1,8	12	9,2	14
P33	01/07/2004	66711	2	15659	1	166201	1	2393	2	3389	2	41	12	312	8	60	7	525	25	277	19	532	27	967	19	2,8	26	114	28
P34	15/07/2004	9551	1	2906	1	2215	1	274	1	1172	1	<LODm	16	12	15	15	17	225	30	54	17	44	34	112	17	1,7	35	10	29
P35	30/07/2004	51083	1	15832	1	9069	2	1201	2	4564	1	26	5	87	5	165	7	382	29	129	20	245	29	688	20	9,1	30	49	30

Concentrations moyennes (ng/l) des éléments (Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb et U) dans les dépôts humides à Sarrance 2003/2004

Sarrance	date	Al	RSD %	Mn	RSD %	Zn	RSD %	Cu	RSD %	Ba	RSD %	Sn	RSD %	Sb	RSD %	Ce	RSD %	V	RSD %	Cr	RSD %	Rb	RSD %	Pb	RSD %	U	RSD %	Cd	RSD %
ng/L	prélèvement																												
S1	28/03/2003	12596	15	4755	2	43834	1	1727	1	1614	2	533	3	925	1	115	2	285	3	238	4	503	2	1394	1	0,9	15	43	2
S2	11/04/2003	1683	10	540	3	2886	6	1957	3	316	3	<LODm		25	17	68	2	126	4	103	3	442	3	445	1	3,7	3	125	2
S3	25/04/2003	8811	5	5735	4	6074	1	7011	3	3372	2	48	1	271	1	136	2	535	5	81	5	973	2	756	2	0,2	23	37	7
S4	09/05/2003	22199	7	3230	7	13023	7	394	24	887	1	<LODm		29	3	100	2	253	1	77	3	150	1	194	2	2,8	5	21	4
S5	23/05/2003	11097	2	6295	1	9335	1	593	1	1417	0	21	2	293	1	58	1	433	1	95	2	274	1	433	1	3,0	6	44	2
S6	06/06/2003	7496	12	6653	1	15341	1	12841	1	1903	1	52	6	92	2	84	1	384	1	101	1	3744	1	406	1	2,1	6	209	3
S7	20/06/2003	13608	16	2761	4	3504	2	528	3	1483	3	<LODm		81	3	159	3	600	4	64	3	273	2	412	3	3,9	2	23	2
S8	04/07/2003	85221	17	40030	16	45849	15	1848	2	4740	2	36	3	138	2	483	2	1510	3	235	1	850	2	854	1	5,7	2	102	3
S9	18/07/2003	12400	16	1890	2	4109	2	5200	3	2125	1	48	2	145	1	152	1	1607	2	140	3	1716	2	420	1	10,4	2	45	2
S10	01/08/2003	33175	1	13643	1	12687	1	1572	1	3364	1	26	1	307	1	139	1	380	2	204	6	370	1	419	1	3,2	6	48	3
S11	14/08/2003																												
S12	29/08/2003	86801	12	24690	11	14647	10	1093	2	2782	1	<LODm		195	1	251	2	1311	2	159	1	476	2	1339	1	8,5	4	97	3
S13	12/09/2003	1606	2	360	2	<LODm		<LODm		84	2	<LODm		11	6	30	2	63	1	95	3	39	1	284	1	1,7	9	20	3
S14	26/09/2003	16230	1	3145	1	5135	3	317	7	910	1	<LODm		70	2	88	2	512	1	122	2	94	1	626	0	2,1	3	33	4
S15	10/10/2003	2880	4	386	5	<LODm	4	<LODm	6	77	4	<LODm		7	2	7	2	69	2	60	2	82	3	122	1	0,7	4	12	3
S16	24/10/2003	2050	13	892	13	5516	11	492	2	166	2	<LODm		14	4	45	2	46	2	123	2	41	3	382	2	1,5	4	39	3
S17	07/11/2003	3631	6	1415	6	4244	4	610	1	119	1	45	4	11	3	13	2	60	1	65	2	169	1	76	1	0,8	7	15	4
S18	21/11/2003	4685	9	1079	8	6035	7	238	4	301	2	27	6	73	2	6	3	430	2	41	3	151	2	83	2	<LODm		11	5
S19	05/12/2003	6629	5	1023	6	3378	4	<LODm		335	2	<LODm		5	2	15	8	80	2	38	5	<LODm		57	2	<LODm		8	3
S20	19/12/2003	3062	3	329	2	<LODm		<LODm		201	1	<LODm		13	5	4	8	51	1	27	5	<LODm		<LODm		<LODm		5	5
S21	03/01/2004	11325	5	1940	6	12831	6	906	3	267	2	<LODm		8	2	?		148	3	37	9	196	3	101	7	2,5	9	122	6
S22	16/01/2004	10055	1	803	1	4922	1	<LODm		309	1	<LODm		18	1	5	6	62	6	34	6	<LODm		53	5	<LODm		4,7	13
S23	30/01/2004	2520	1	321	1	<LODm		<LODm		121	2	<LODm		9	6	4	8	38	35	31	8	<LODm		<LODm		0,7	61	13	40
S24	13/02/2004	102442	2	2885	2	12522	1	3711	1	907	1	23	6	32	7	80	31	207	17	445	17	134	19	251	17	9,0	26	26	21
S25	27/02/2004	13279	2	2162	2	12269	1	596	1	1002	1	16	3	22	5	10	13	149	11	46	4	<LODm		248	4	0,7	15	15	9
S26	25/03/2004	45102	2	2568	1	7094	1	602	1	1494	1	<LODm		15	7	16	7	74	18	52	10	<LODm		155	10	1,2	19	8,2	17
S27	08/04/2004	35338	1	6873	1	7024	1	525	2	2137	1	<LODm		81	1	68	4	309	30	110	21	114	30	121	21	3,7	32	19	31
S28	22/04/2004	4221	1	833	1	2954	1	<LODm		825	1	<LODm		36	8	7	9	67	16	38	8	38	18	432	8	<LODm		7,8	22
S29	06/05/2004	6374	4	778	2	3109	1	350	1	1094	1	<LODm		23	12	8	16	182	22	45	10	55	23	522	10	0,9	21	11	21
S30	20/05/2004	6991	3	536	2	3985	1	370	2	465	2	<LODm		47	20	9	20	238	15	53	9	<LODm		336	9	0,8	15	14	14
S31	03/06/2004	20140	2	4828	2	6226	3	1076	3	2218	3	<LODm		87	20	28	26	448	3	134	4	160	4	946	4	3,8	6	35	4
S32	18/06/2004	147848	0	32651	1	24710	2	4042	2	8179	2	45	16	258	1	336	10	1262	21	265	18	1774	21	1485	18	9,7	20	29	21
S33	01/07/2004	53095	1	8307	1	68787	2	1465	2	2540	2	26	17	183	16	43	15	455	34	141	26	179	37	570	26	2,5	36	86	32
S34	15/07/2004	12578	2	2882	1	3233	1	204	1	968	1	<LODm		18	21	39	22	101	22	46	14	<LODm		65	14	1,2	27	6,0	25
S35	30/07/2004	168552	1	12511	1	56809	1	2515	1	3660	1	34	8	170	2	460	4	1143	33	442	31	357	34	1860	31	17,4	29	110	30

**Rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/207 et 208/206 et concentrations du plomb dans les dépôts humides sur les sites de Sarrance et Peilhou en 2003-2004**

NO RW : pas de pluie, S= Sarrance, P=Peilhou

<LOD : inférieur à limite détection de la méthode

na: non analysé

Période prélèvement	Pb ng/L	206/207	2s	208/207	2s	208/206	2s	Pb ng/L	206/207	2s	208/207	2s	208/206	2s		
14/03-28/03/2003	S1	1394						P1	1000	1,149	0,008	2,419	0,017	2,115	0,008	
28/03-11/04/2003	S2	445	1,148	0,003	2,425	0,005	2,112	0,005	P2	2691	1,17	0,003	2,449	0,008	2,097	0,003
11/04-25/04/2003	S3	756	1,159	0,002	2,433	0,01	2,106	0,008	P3	914	1,165	0,003	2,444	0,005	2,101	0,007
25/04-09/05/2003	S4	194	1,159	0,002	2,435	0,004	2,101	0,005	P4	562	1,155	0,001	2,444	0,003	2,116	0,004
09/05-23/05/2003	S5	433	1,153	0,001	2,43	0,004	2,107	0,004	P5	474	1,157	0,003	2,449	0,009	2,117	0,005
23/05-06/06/2003	S6	406	1,158	0,002	2,433	0,004	2,101	0,004	P6	228	1,155	0,002	2,431	0,01	2,106	0,007
06/06-20/06/2003	S7	412	1,167	0,003	2,434	0,003	2,086	0,005	P7	400	1,158	0,003	2,438	0,011	2,106	0,007
20/06-04/07/2003	S8	854	1,205	0,004	2,448	0,01	2,035	0,007	P8	88	1,16	0,002	2,433	0,006	2,098	0,007
04/07-13/07/2003	S9	420	1,160	0,002	2,435	0,006	2,098	0,005	P9	238	1,158	0,002	2,435	0,004	2,103	0,003
18/07-01/08/2003	S10	419	na		na		na		P10	114	1,154	0,002	2,43	0,007	2,106	0,005
01/08-14/08/2003	S11	no RW							P11	349	na		na		na	
14/08-29/08/2003	S12	1339	1,161	0,004	2,431	0,005	2,097	0,008	P12	542	1,154	0,004	2,432	0,006	2,116	0,008
29/08-12/09/2003	S13	284	1,152	0,005	2,423	0,008	2,102	0,007	P13	148	1,156	0,003	2,434	0,006	2,106	0,003
12/09-26/09/2003	S14	626	1,148	0,001	2,428	0,003	2,115	0,003	P14	5176	na		na		na	
26/09-10/10/2003	S15	122	1,161	0,003	2,433	0,007	2,096	0,008	P15	32(<LODm)	na		na		na	
10/10-15-24/10/2003	S16	382	1,156	0,002	2,429	0,004	2,1	0,004	P16	178	1,157	0,003	2,433	0,006	2,103	0,002
24/10-07/11/2003	S17	76	1,163	0,004	2,431	0,011	2,091	0,011	P17	102	1,161	0,003	2,431	0,01	2,093	0,009
07/11-21/11/2003	S18	83	1,152	0,002	2,426	0,004	2,106	0,005	P18	23(<LODm)	1,151	0,006	2,416	0,014	2,102	0,012
21/11-05/12/2003	S19	57	1,151	0,004	2,422	0,012	2,104	0,004	P19	266	1,152	0,003	2,428	0,005	2,109	0,004
05-19/12/2003	S20	38 (<LODm)	1,158	0,003	2,429	0,004	2,097	0,005	P20	no RW						
19/12/2003-03/01/2004	S21	101	1,156	0,003	2,43	0,006	2,101	0,005	P21	320	1,171	0,001	2,441	0,005	2,084	0,004
03-11/01/2004	S22	53	1,157	0,001	2,427	0,003	2,097	0,004	P22	106	1,166	0,001	2,441	0,003	2,094	0,003
16-30/01/2004	S23	<LOD m	na		na		na		P23	220	1,172	0,002	2,451	0,004	2,091	0,002
30-13/02/2004	S24	251	na		na		na		P24	no RW						
13-27/02/2004	S25	248	1,149	0,002	2,43	0,004	2,118	0,011	P25	280	1,165	0,001	2,439	0,005	2,094	0,004
27/02-25/03/2004	S26	155	1,175	0,001	2,461	0,002	2,094	0,002	P26	550	1,161	0,001	2,453	0,002	2,113	0,003
25/03-08/04/2004	S27	121	1,158	0,004	2,432	0,003	2,099	0,007	P27	261	1,166	0,001	2,444	0,004	2,096	0,003
08-22/04/2004	S28	432	1,156	0,002	2,443	0,004	2,114	0,004	P28	883	1,157	0,003	2,432	0,008	2,106	0,007
22/04-06/05/2004	S29	522	1,154	0,001	2,438	0,003	2,113	0,003	P29	432	1,153	0,002	2,434	0,003	2,11	0,004
06-20/05/2004	S30	336	1,154	0,001	2,429	0,002	2,105	0,003	P30	234	1,156	0,001	2,424	0,005	2,097	0,005
20/05-03/06/2004	S31	946	1,159	0,003	2,439	0,01	2,108	0,005	P31	139	1,158	0,002	2,433	0,004	2,102	0,005
03-18/06/2004	S32	1485	1,168	0,003	2,433	0,007	2,087	0,004	P32	135	1,158	0,002	2,435	0,004	2,103	0,003
18/06-01/07/2004	S33	570	1,152	0,001	2,435	0,005	2,113	0,003	P33	967	1,176	0,003	2,437	0,01	2,073	0,003
06-15/07/2004	S34	65	1,161	0,002	2,432	0,006	2,094	0,003	P34	112	1,16	0,001	2,433	0,008	2,097	0,006
15-30/07/2004	S35	1860	1,16	0,004	2,428	0,006	2,098	0,005	P35	688	1,153	0,002	2,434	0,003	2,111	0,002



## Annexe 3

*Rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/207 et 208/206 dans les particules atmosphériques et les poussières du tunnel du Somport et à l'extérieur (Fusileros) en avril 2004*

échantillons		heure TU	208/206	2s	RSD	206/207	2s	RSD	208/207	2s	RSD
Fusileros	F PM2,5 20/04	10h30-17h45	2,08	0,002	0,12	1,192	0,002	0,17	2,444	0,006	0,21
Fusileros	F PM10 20/04	10h30-17h45	2,085	0,002	0,2	1,184	0,002	0,15	2,434	0,005	0,18
Fusileros	F PM2,5 22/04	8h-7h	2,036	0,002	0,12	1,198	0,002	0,1	2,438	0,003	0,11
Fusileros	F PM10 22/04	8h-7h	2,109	0,002	0,08	1,168	0,002	0,11	2,462	0,003	0,11
Fusileros	F PM2,5 24/04	8h-8h samedi	2,147	0,002	0,16	1,134	0,002	0,13	2,432	0,003	0,12
Fusileros	F PM10 24/04	8h-8h samedi	2,148	0,001	0,16	1,132	0,001	0,09	2,43	0,005	0,17
Fusileros	F PM2,5 26/04	8h-8h	2,172	0,002	0,09	1,111	0,002	0,12	2,423	0,004	0,13
Fusileros	F PM10 26/04	8h-8h	2,17	0,004	0,19	1,102	0,004	0,32	2,4	0,01	0,37
Fusileros	F PM2,5 28/04	8h-8h	2,087	0,001	0,06	1,163	0,001	0,1	2,426	0,002	0,09
Fusileros	F PM10 28/04	8h-8h	2,105	0,002	0,13	1,154	0,002	0,14	2,427	0,001	0,03
Tunnel	T PM2,5 20/03	9h30-13h30	2,136	0,002	0,12	1,124	0,002	0,16	2,411	0,006	0,22
Tunnel	T PM2,5 20/04	22h-02h	2,056	0,002	0,15	1,206	0,002	0,13	2,443	0,004	0,15
Tunnel	T PM2,5 22/04	7:30-13:30	2,093	0,001	0,1	1,165	0,001	0,09	2,436	0,016	0,66
Tunnel	T PM2,5 22/04	22h-04h	2,025	0,001	0,1	1,203	0,001	0,08	2,434	0,002	0,08
Tunnel	T PM2,5 24/04	7:30-13:30 samedi	2,142	0,002	0,13	1,129	0,002	0,13	2,417	0,003	0,09
Tunnel	T PM2,5 24/04	22h-04h samedi	2,044	0,002	0,06	1,192	0,002	0,12	2,433	0,003	0,11
Tunnel	T PM2,5 26/04	22h-04h	2,099	0,002	0,14	1,167	0,002	0,14	2,416	0,005	0,17
Tunnel	T PM2,5 26/04	7:30-13:30	2,107	0,003	0,11	1,142	0,003	0,2	2,415	0,007	0,25
Tunnel	T PM2,5 28/04	7:30-13:30	2,147	0,001	0,09	1,129	0,001	0,09	2,42	0,002	0,09
Tunnel	T PM2,5 28/04	22h-04h	2,053	0,001	0,15	1,185	0,001	0,1	2,431	0,004	0,14
Tunnel	poussière		2,11	0,001	0,09	1,17	0,001	0,09	2,464	0,002	0,1
Tunnel	poussière		2,101	0,001	0,12	1,157	0,001	0,12	2,426	0,003	0,1

*Concentrations (ng/m3) des éléments ( V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb et U) dans les échantillons prélevés edans le tunnel du Somport et à l'extérieur (Fusileros)*

ng/m3	V	RSD en %	Mn	RSD en %	Cr	RSD en %	Cu	RSD en %	Zn	RSD en %	Rb	RSD en %	Cd	RSD en %	Pb	RSD en %	U	RSD en %	Ba	RSD en %	Sn	RSD en %	Sb	RSD en %	Ce	RSD en %
T journée j1	14	3	41	4	57	3	167	3	231	4	5	5	0,46	15	7	3	4	2	104	3	13	2	19	1	7,0	1
T journée j4	12	1	43	1	31	2	141	1	175	1	4	11	0,44	13	7	2	3	3	101	2	8,7	2,6	17	1	5,0	2
T nuit j1	8	2	17	2	41	2	49	3	90	3	2	17	0,38	13	3	2	3	1	70	1	7,4	2,2	4	3	6,0	1
T nuit j4	9	1	12	1	25	2	80	1	99	1	3	15	0,40	13	7	3	3	2	64	2	3,9	1,7	2	3	4,1	1
F journée j1	10	2	16	2	30	2	27	2	70	3	3	15	0,33	12	2	3	3	2	38	2	4,9	1,6	1	3	4,2	1
F 24h j4	4	1	6	1	7	2	21	1	34	1	1	14	0,17	8	5	2	1	3	13	1	3,2	1,4	1	3	1,1	2
24h journée(PM10) j	10	2	26	2	38	2	39	2	80	2	3	19	0,37	17	3	2	3	3	46	1	5,6	2,7	2	4	4,8	2
F j24h (PM10) j4	4	4	9	4	6	4	28	4	42	3	1	7	0,21	8	6	3	1	5	15	4	3,6	1,9	1	2	1,2	2

*Concentrations (ng/m<sup>3</sup>) des éléments (Na, Al, K, Fe, Mg, Ca, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb et U) dans particules atmosphériques à Peilhou 2003/2004*

Période de prélèvement	Peilhou en ng/m <sup>3</sup>	Na	Al	K	Fe	Mg	Ca	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Rb	Pb	Cd	U	Ba	Sn	Sb	Ce
14/03-28/03/2003	P1	340	406	190	108	92	334	1,1	3,5	3,5	2,6	na	0,5	3,0	0,13	0,015	na	0,38	0,3	0,2
28/03-11/04/2003	P2	218	222	76	69	57	243	0,8	1,1	2,4	1,5	12,1	0,3	3,7	0,08	0,007	na	0,27	0,3	0,10
11/04-25/04/2003	P3	191	724	250	238	120	596	1,0	0,8	5,6	1,2	6,3	0,5	2,3	0,09	0,018	na	0,28	0,4	0,4
25/04-09/05/2003	P4	211	373	169	93	91	352	0,4	<LODm	1,9	0,3	3,6	0,2	1,2	0,03	0,006	na	0,09	0,10	0,13
09/05-23/05/2003	P5	347	360	159	93	106	265	0,7	1,1	2,8	1,0	8,5	0,4	1,8	0,06	0,011	na	0,09	0,2	0,11
23/05-06/06/2003	P6	227	367	176	95	69	329	0,8	0,5	3,0	1,0	6,3	0,3	2,3	0,05	0,009	na	0,19	0,3	0,2
06/06-20/06/2003	P7	270	1221	330	321	145	604	2,1	1,7	8,5	1,7	10,4	1,0	3,5	0,06	0,031	na	0,11	0,14	0,4
	P8																			
04/07-13/07/2003	P9	246	393	175	112	57	348	1,4	1,3	3,6	1,9	14,5	0,4	3,2	0,07	0,012	na	0,27	0,3	0,2
18/07-01/08/2003	P10	208	318	131	104	44	224	1,0	1,1	2,9	1,5	13,1	0,4	2,1	0,04	0,012	na	0,16	0,2	0,2
01/08-14/08/2003	P11	195	353	206	114	55	335	1,2	1,0	3,9	1,8	10,2	0,4	2,1	0,07	0,011	na	0,24	0,3	0,2
14/08-29/08/2003	P12	266	473	240	152	66	378	1,8	1,1	4,4	2,4	8,6	0,6	2,6	0,06	0,014	na	0,31	0,4	0,3
29/08-12/09/2003	P13	220	120	77	31	39	67	0,4	0,27	0,9	0,5	2,5	0,1	1,2	0,024	0,002	na	0,21	0,3	0,05
12/09-26/09/2003	P14	143	338	116	86	48	177	0,6	0,31	3,1	0,8	6,7	0,2	1,7	0,04	0,008	na	0,17	0,3	0,2
26/09-10/10/2003	P15	219	144	129	40	37	107	0,32	<LODm	1,0	0,5	3,8	0,1	1,2	0,025	0,003	na	0,15	0,2	0,05
10/10-15/10/2003	P16	216	196	278	49	53	203	0,4	<LODm	1,6	0,8	8,2	0,2	2,4	0,05	0,005	na	0,16	0,3	0,08
	P17																			
07/11-21/11/2003	P18	239	1157	280	293	156	1138	1,3	1,5	5,9	1,8	10,2	0,7	1,6	0,07	0,038	na	0,14	0,2	0,6
21/11-05/12//2003	P19	200	536	137	107	71	233	0,6	1,2	2,7	1,8	9,8	0,3	1,9	0,05	0,010	na	0,15	0,3	0,2
05-19/12/2003	P20	268	279	114	74	76	565	0,6	1,2	3,0	2,4	15,1	0,4	1,1	0,06	0,024	na	0,14	0,2	0,3
19/12/2003-03/01/2004	P21	230	77	40	16	55	71	0,27	0,8	0,55	0,4	3,8	0,1	0,5	0,020	0,004	na	0,04	0,1	0,0
	P22																			
16-30/01/2004	P23	188	95	38	20	34	249	0,27	0,9	0,8	1,1	4,6	0,1	1,0	0,03	0,016	na	<LODm	0,11	0,03
30-13/02/2004	P24	282	486	197	124	77	908	0,7	1,2	3,5	1,3	7,0	0,5	1,3	0,05	0,052	na	0,07	0,2	0,2
13-27/02/2004	P25	300	317	209	55	57	498	0,8	2,9	3,7	2,0	18,2	0,5	3,3	0,13	0,022	na	0,31	0,5	0,2
27/02-25/03/2004	P26	231	790	259	247	120	821	1,5	1,0	7,0	1,6	7,6	1,1	2,8	0,06	0,050	6,1	0,17	0,4	0,5
25/03-08/04/2004	P27	159	238	66	49	41	177	0,6	0,38	2,1	1,7	7,6	0,2	2,5	0,05	0,005	1,3	0,27	1,0	0,05
08-22/04/2004	P28	144	161	61	44	33	245	0,6	0,36	1,5	0,8	5,8	0,2	2,4	0,06	0,010	1,0	0,28	0,3	0,08
22/04-06/05/2004	P29	210	254	120	64	60	408	0,6	1,2	2,1	1,1	7,0	0,3	2,3	0,06	0,012	na	0,18	0,2	0,10
06-20/05/2004	P30	206	422	151	100	63	534	1,1	2,0	3,4	1,5	8,3	0,5	2,9	0,07	0,020	na	0,24	0,3	0,2
20/05-03/06/2004	P31	236	381	161	90	57	468	1,0	0,7	3,7	1,6	7,5	0,4	2,9	0,07	0,018	2,0	na	na	na
03-18/06/2004	P32	268	601	212	180	84	596	1,7	0,8	6,3	2,1	9,0	0,7	3,9	0,06	0,026	3,6	0,37	0,5	0,3
18/06-01/07/2004	P33	306	483	201	107	69	350	1,1	0,8	4,1	2,2	10,3	0,6	2,8	0,04	0,015	2,4	0,29	0,5	0,2
06-15/07/2004	P34	303	298	124	75	81	360	0,8	0,53	2,4	2,7	5,7	0,3	2,0	0,03	0,010	1,4	0,32	0,14	0,10
15-30/07/2004	P35	324	812	256	227	108	586	2,0	0,6	6,3	2,0	9,7	0,8	3,7	0,07	0,024	4,2	0,38	0,4	0,5

*Concentrations (ng/m3) des éléments (Na, Al, K, Fe, Mg, Ca, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb et U) dans particules atmosphériques à Sarrance 2003/2004*

Période de prélèvement	Sarrance en ng/m3	Na	Al	K	Fe	Mg	Ca	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Rb	Pb	Cd	U	Ba	Sn	Sb	Ce
04/05-09/05/2003	S4	407	86	112	33	89	108	0,7	na	1,1	1,0	7,2	0,1	2,5	0,0	0,002	na	0,4	0,4	0,0
09/05-23/05/2003	S5	305	173	119	53	72	211	0,6	0,7	1,8	1,2	8,0	0,2	2,1	0,1	0,006	na	0,2	0,4	0,1
23/05-06/06/2003	S6	225	263	124	81	48	240	0,5	0,2	1,6	0,9	5,8	0,1	1,9	0,0	0,005	na	0,2	0,3	0,1
06/06-20/06/2003	S7	296	474	193	158	87	508	1,6	1,2	5,2	2,1	13,5	0,5	4,3	0,1	0,016	na	0,3	0,4	0,3
20/06-04/07/2003	S8	317	369	173	125	82	364	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	0,3	0,4	0,2
04/07-18/07/2003	S9	307	360	171	142	83	570	1,6	1,2	4,6	2,9	13,4	0,5	4,2	0,1	0,015	na	0,2	0,2	0,1
18/07-01/08/2003	S10	334	278	141	112	86	421	1,2	1,2	3,6	2,3	11,9	0,4	3,1	0,1	0,012	na	0,3	0,4	0,2
01/08-14/08/2003	S11	307	576	244	230	142	916	2,2	1,6	6,4	3,0	11,4	0,8	3,6	0,1	0,024	na	0,3	0,4	0,3
14/08-29/08/2003	S12	302	424	202	147	70	410	1,8	1,2	4,4	2,2	13,1	0,5	3,4	0,1	0,014	na	0,3	0,4	0,2
29/08-12/09/2003	S13	420	209	165	59	60	181	0,6	0,4	1,9	1,4	6,8	0,1	2,6	0,1	0,005	na	0,3	0,5	0,1
12/09-26/09/2003	S14	264	482	242	106	130	888	0,4	<LODm	1,9	1,0	2,0	0,1	1,6	0,0	0,005	na	0,6	1,3	0,2
26/09-10/10/2003	S15	237	33	42	14	37	46	0,8	1,5	4,4	3,2	25,0	0,3	35,1	0,4	0,031	na	0,5	0,2	0,2
10/10-24/10/2003	S16	255	298	193	51	41	190	0,4	<LODm	1,4	1,5	6,6	0,1	3,1	0,4	0,003	na	0,3	0,6	0,1
24/10-07/11/2003	S17	118	152	70	25	26	107	0,1	<LODm	0,6	0,8	2,7	0,1	1,2	0,0	0,002	na	0,2	0,4	0,0
	S18																			
21/11-05/12/2003	S19	150	475	114	118	75	509	0,6	0,9	2,9	0,8	6,8	0,3	0,8	0,0	0,017	na	0,1	0,1	0,3
05-19/12/2003	S20	253	548	202	119	93	450	0,6	1,6	3,1	3,6	34,7	0,6	19,4	0,3	0,009	na	0,3	0,7	0,2
19/12/2003-03/01/2004	S21	362	301	239	104	68	345	1,8	2,3	4,8	3,8	27,1	0,5	7,8	0,2	0,010	na	0,6	0,8	0,1
03-11/01/2004	S22	191	140	119	68	48	232	0,6	2,2	1,8	2,4	10,0	0,3	2,3	0,1	0,007	na	0,3	0,4	0,1
	S23																			
	S24																			
13-27/02/2004	S25	82	98	68	18	25	113	0,2	1,1	0,9	0,8	6,6	0,1	1,3	0,1	0,002	na	0,1	0,2	0,0
27/02-25/03/2004	S26	176	383	122	91	60	279	0,5	0,3	2,1	1,2	4,8	0,3	1,9	0,0	0,006	1,8	0,2	0,3	0,2
25/03-08/04/2004	S27	227	387	129	80	73	445	0,6	0,4	2,4	1,3	5,9	0,3	2,4	0,0	0,012	1,8	0,2	1,0	0,2
08-22/04/2004	S28	261	187	91	69	43	209	0,8	0,4	2,2	1,6	12,9	0,2	4,7	0,1	0,005	1,4	0,5	0,6	0,1
22/04-06/05/2004	S29	313	153	139	50	68	206	0,8	1,1	2,3	1,4	9,4	0,2	3,2	0,1	0,006	na	0,2	0,3	0,1
06-20/05/2004	S30	274	302	146	95	70	347	1,2	1,5	3,6	2,3	10,9	0,4	4,9	0,1	0,010	na	0,4	0,6	0,2
20/05-03/06/2004	S31	388	352	196	95	68	429	1,2	1,2	3,7	2,6	12,6	0,4	4,8	0,1	0,012	1,9	0,5	0,7	0,1
03-18/06/2004	S32	475	637	225	167	127	681	1,8	1,1	4,5	3,0	11,8	0,5	4,8	0,1	0,011	2,6	0,7	0,9	0,0
	S33																			
06-15/07/2004	S34	436	205	132	67	113	211	0,9	1,1	3,0	1,5	8,0	0,2	2,8	0,0	0,005	1,3	0,2	0,3	0,0
15-30/07/2004	S35	388	445	213	143	84	609	1,4	1,6	4,3	2,9	18,2	0,5	5,9	0,1	0,012	2,7	0,5	0,7	0,2

*Rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/207 et 208/206 dans les particules atmosphériques sur les sites de Sarrance et Peillhou en 2003-2004*

na: non analysé

date prélèvement	Peillhou	206/207	2s	208/206	2s	208/207	2s	Sarrance	206/207	2s	208/206	2s	208/207	2s
28/03/2003	P1	1,154	0,005	2,105	0,007	2,413	0,014							
11/04/2003	P2	1,156	0,002	2,104	0,003	2,427	0,002							
25/04/2003	P3	1,158	0,003	2,105	0,005	2,428	0,004							
09/05/2003	P4	1,171	0,002	2,090	0,003	2,443	0,003	S4	1,154	0,003	2,102	0,007	2,421	0,005
23/05/2003	P5	1,148	0,005	2,115	0,011	2,419	0,006	S5	1,148	0,002	2,113	0,002	2,422	0,004
06/06/2003	P6	1,153	0,002	2,109	0,003	2,428	0,003	S6	1,150	0,002	2,109	0,004	2,422	0,004
20/06/2003	P7	na		na		na		S7	1,138	0,005	2,117	0,009	2,396	0,014
04/07/2003								S8	1,142	0,004	2,114	0,008	2,400	0,008
18/07/2003	P9	1,152	0,001	2,112	0,002	2,428	0,001	S9	1,149	0,002	2,110	0,003	2,420	0,003
01/08/2003	P10	1,150	0,002	2,113	0,004	2,426	0,006	S10	1,150	0,003	2,111	0,003	2,423	0,004
14/08/2003	P11	1,154	0,002	2,106	0,003	2,426	0,005	S11	1,156	0,003	2,111	0,003	2,436	0,005
29/08/2003	P12	1,150	0,002	2,112	0,003	2,424	0,005	S12	1,149	0,002	2,110	0,003	2,420	0,005
12/09/2003	P13	1,146	0,002	2,115	0,005	2,419	0,005	S13	1,147	0,002	2,110	0,002	2,416	0,004
26/09/2003	P14	1,155	0,002	2,107	0,007	2,430	0,006	S14	1,151	0,003	2,114	0,006	2,427	0,007
10/10/2003	P15	1,154	0,003	2,109	0,005	2,427	0,007	S15	1,149	0,004	2,115	0,004	2,427	0,012
24/10/2003	P16	1,147	0,002	2,118	0,005	2,423	0,007	S16	1,150	0,002	2,111	0,004	2,424	0,004
07/11/2003	P17							S17	1,152	0,002	2,109	0,003	2,426	0,005
21/11/2003	P18	1,155	0,005	2,103	0,006	2,425	0,006							
05/12/2003	P19	1,148	0,008	2,116	0,006	2,428	0,008	S19	1,153	0,004	2,108	0,009	2,424	0,009
19/12/2003	P20	1,152	0,004	2,115	0,009	2,432	0,012	S20	1,158	0,002	2,098	0,004	2,425	0,002
03/01/2004	P21	1,159	0,006	2,104	0,011	2,435	0,014	S21	1,155	0,002	2,103	0,004	2,426	0,003
16/01/2004	P22							S22	1,138	0,006	2,121	0,009	2,413	0,011
30/01/2004	P23	1,162	0,005	2,101	0,009	2,435	0,011							
13/02/2004	P24	1,155	0,005	2,108	0,009	2,428	0,012							
27/02/2004	P25	1,151	0,006	2,110	0,012	2,422	0,015	S25	1,149	0,003	2,114	0,006	2,424	0,014
25/03/2004	P26	1,160	0,001	2,102	0,004	2,433	0,005	S26	1,156	0,002	2,107	0,004	2,432	0,006
08/04/2004	P27	1,154	0,002	2,106	0,003	2,427	0,003	S27	1,154	0,002	2,107	0,004	2,427	0,003
22/04/2004	P28	1,158	0,002	2,100	0,003	2,427	0,003	S28	1,155	0,002	2,105	0,004	2,427	0,004
06/05/2004	P29	1,151	0,009	2,109	0,009	2,420	0,012	S29	1,139	0,002	2,120	0,011	2,400	0,010
20/05/2004	P30	1,143	0,003	2,118	0,015	2,406	0,013	S30	1,146	0,005	2,112	0,005	2,415	0,009
03/06/2004	P31	1,157	0,002	2,104	0,004	2,432	0,004	S31	1,155	0,002	2,106	0,005	2,429	0,006
18/06/2004	P32	1,151	0,001	2,111	0,004	2,425	0,005	S32	1,143	0,002	2,119	0,002	2,417	0,005
01/07/2004	P33	1,155	0,002	2,112	0,004	2,435	0,005							
15/07/2004	P34	1,149	0,002	2,115	0,003	2,426	0,005	S34	1,153	0,001	2,108	0,005	2,425	0,003
30/07/2004	P35	1,149	0,002	2,114	0,005	2,425	0,006	S35	1,146	0,002	2,120	0,003	2,424	0,004

## Estimation des flux de dépôt

Les flux de dépôt secs peuvent être déterminés à partir des concentrations dans l'air ambiant et des vitesses de dépôts ( $V_d$ ) (Yi et al., 2001, Tasdemir et al., 2006). Les vitesses de dépôts dépendent de la taille des particules et les particules fines ont une vitesse moins élevée que les grosses particules (Zufall et al., 1998). Les flux ( $F$ ) de dépôts secs sont exprimés avec l'équation suivante :

$$F = V_d \times C$$

où :  $C$  : concentration moyenne de l'élément dans les particules atmosphériques

$V_d$  : vitesse de dépôt de l'élément considéré

Les vitesses de dépôt des éléments (Al, Mg, Mn, V, Cr, Ba, Cu, Zn et Pb) ont été déterminées par Yi et al., 2001, en zone urbaine (Chicago), en zone non urbaine (South Heaven) et en zone « rurale naturelle » (Sleeping Bear Dunes) proches du lac Michigan. Les vitesses ( $V_d$ ) mesurées de chaque élément, dans les particules fines (Fine), les grosses particules (Coarse) et des dépôts totaux (Total) ont été utilisées pour calculer les flux de dépôts ( $F$ ) dans la basse vallée (Sarrance) et la haute vallée (Peilhou). Les flux sont comparés aux résultats de Yi et al., 2001, et de Morselli et al., 2004, sur des zones non urbaines (figure 1). Yi et al., 2001, estiment que les dépôts secs autour du lac Michigan sont issus essentiellement des grosses particules.

Les flux de Al et de Mg sont similaires aux flux mesurés par Yi et al., 2001, pour les grosses particules et la fraction totale des échantillons. Ce résultat montre que les concentrations de Al et de Mg sont prépondérantes dans la fraction grossière. Les flux de V, Cr et Ba, calculés dans la fraction « coarse » correspondent aux résultats de Yi et al., 2001, Morselli et al., 2004 (figure 1). Toutefois les concentrations de ces éléments prévalent dans la fraction fine sur l'échantillon total. Pour Mn son origine est plus difficile à déterminer. Dans la vallée cet élément est lié à V et sa vitesse de dépôt est donc identique.

Les flux de Zn, Cu et Pb, dans les fines et les grosses particules sont similaires, ce qui suggère deux modes de dépôts et deux sources dans l'air ambiant pour ces éléments. Les flux dans la vallée sont inférieurs à ceux mesurés par Morselli et al., 2004, en Italie sur un site côtier méditerranéen (figure 1). Ceci s'explique par des particules prélevées dans l'air ambiant dans la vallée et non issues du dépôt comme dans l'étude Morselli et al., 2004.

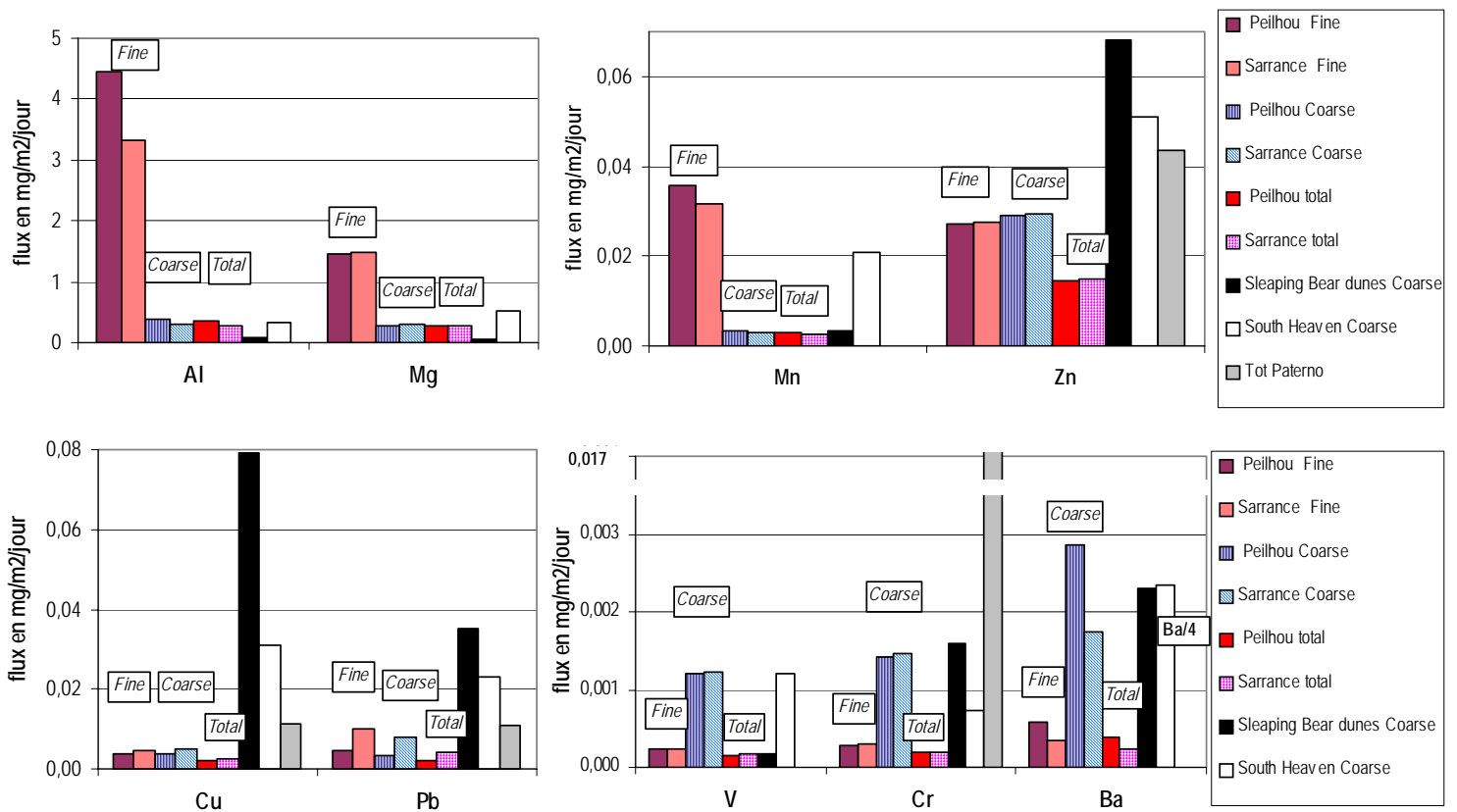


Figure 1: Estimation des flux de dépôts des éléments Al, Mg, Mn, Zn, Cu, Pb, V, Cr et Ba dans la vallée d'Aspe et comparaison avec les flux de dépôts sur des sites non urbains au Michigan et en Italie.

Pour estimer les flux ( $F$ ) dans la basse et la haute vallée d'Aspe les  $V_d$  des éléments dans la fraction « coarse » de Yi et al., 2001, sont utilisées car les éléments dans les grosses particules contribuent plus largement aux dépôts (Zufall et al., 1998, Yi et al., 2001, Tasdemir et al., 2006). Les comportements similaires des éléments dans les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe (chapitres F) permettent de déterminer des groupes auxquels sont associés les  $V_d$  de Yi et al., 2001:

- (i) Al, Fe avec des vitesses de  $1.1 \text{ cm.s}^{-1}$
- (ii) Mg, K et Ca avec des vitesses de  $4.6 \text{ cm.s}^{-1}$
- (iii) V, Mn et Rb avec des vitesses de  $1.5 \text{ cm.s}^{-1}$
- (iv) Cu, Zn, et Cr, avec des vitesses de  $3 \text{ cm.s}^{-1}$
- (v) Pb, Sn, Cd, et Sb, avec des vitesses de  $1.8 \text{ cm.s}^{-1}$

Dans la vallée d'Aspe les flux de dépôts suivent la hiérarchie suivante (figure 2) :

$\text{Ca} > \text{K} > \text{Al-Mg} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Pb-Cu-Mn} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Sb-Rb} > \text{Sn} > \text{Cd}$ .

Cette hiérarchie est similaire au flux mesuré par Morselli et al., 2004, en Italie.

Les flux des éléments Cu, Pb, Sn, Sb et Cd sont plus élevés en basse vallée. Les éléments Mg, V, Cr et Zn ne montrent pas de différence entre les dépôts du haut et du bas de la vallée, ce qui détermine un apport de fond



prépondérant selon l'hypothèse que leur apport principal est contenu dans la fraction grossière des particules. Les éléments Al, Fe, K, Ca, Mn et Rb présentent des flux de dépôt sensiblement plus importants en haute vallée

D'une façon générale, les flux de dépôts des éléments dans la fraction coarse (PM2.5-10) montrent des résultats similaires entre la basse vallée et la haute vallée, avec des apports prépondérants de Cu, Pb, Sn, Sb et Cd dans la basse vallée.

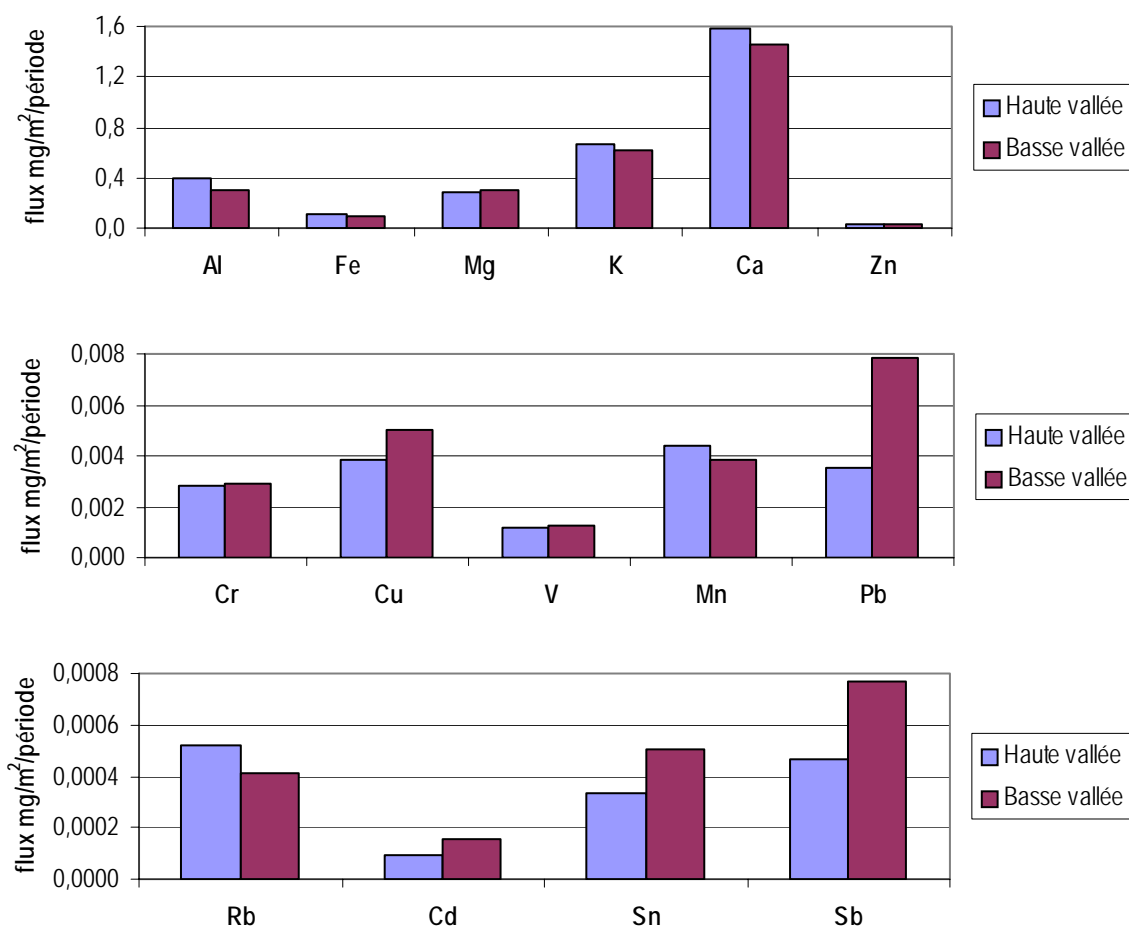


Figure 2: Les flux de dépôts des éléments dans la haute et la basse vallée d'Aspe.

## Annexe 4



## La biosurveillance regroupe différentes notions

Un **biomarqueur** est un changement observable et/ou mesurable au niveau moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique, qui révèle l'exposition présente ou passée d'un individu à au moins une substance chimique à caractère polluant ». Le biomarqueur se situe au niveau « intra-individuel ».

Un **bioindicateur** est défini comme « un organisme ou un ensemble d'organismes qui - par référence à des variables biochimiques, cytologiques, physiologiques, éthologiques ou écologiques – permet de façon pratique et sûre, de caractériser l'état d'un écosystème ou d'un écosystème et de mettre en évidence aussi précocement que possible leurs modifications, naturelles ou provoquées ».

On parle de **biointégrateur** lorsque la réaction se situe au niveau de la population, de la communauté. Toute disparition ou apparition d'espèce, toute modification de l'abondance relative d'une espèce ou de la structure des peuplements végétaux d'un écosystème signifie donc une modification de l'environnement de cette espèce. Toute chose étant égale par ailleurs, l'introduction d'un polluant dans le milieu peut donc jouer le rôle d'acteur perturbateur, modifiant la structure des peuplements ».

Enfin, un **bioaccumulateur** sert de matrice pour le dosage de différents polluants. La bioaccumulation est un phénomène par le lequel une substance, présente dans un biotope, s'accumule en surface et/ou pénètre dans un organisme ou d'un ensemble d'organismes pour prévoir et/ou révéler une altération de l'environnement ».

*Concentrations (mg/kg) des éléments (Al, Fe, Mg, Ca, V, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb et U) dans les lichens de pau en 2004 et de la vallée d'Aspe en 2002.*

prélèvement			Concentrations mg/kg (RSD %)																	
année	n°	Nom du site/espèce	Fe	Mg	Al	Ca	Mn	Cu	Zn	Rb	Sr	Pb	Ba	V	Cd	U	Sn	Sb	Ce	
			<7%	<14%	<9%	<13%	<10%	<11%	<8%	<9%	<9%	<10%	<8%	<12%	<23%	<27%	<40%	<28%	<16%	
2004	182	PAU Bois du roi	PC	507	771	688	17 186	23	16	39	11	20	13	12	2,5	0,16	0,05	0,62	1,4	na
2004	183	PAU hélioparc	PC	607	598	1 018	3 820	23	18	53	15	8	12	15	4,9	0,36	0,10	0,87	1,3	na
2004	184	PAU av Nitot	PC	1 100	788	1 717	36 776	33	17	71	6,6	25	70	27	6,2	0,37	0,10	1,1	1,6	na
2004	185	PAU cimetière	PC	1 167	810	1 388	20 051	30	25	55	11	24	16	28	4,2	0,17	0,08	2,3	4,4	na
2002	4	Peyranere 2	PS	1 611	796	4 381	4 998	204	5,7	37	28	20	14	87	5,1	0,18	0,13	0,30	0,14	3,0
2002	5	Peyranere 1	EP	485	745	4 957	1 781	54	3,6	37	6,0	27	2,0	14	1,0	0,10	0,05	0,13	0,11	0,97
2002	5	Peyranere 1	PS	1 412	961	5 875	5 120	58	8,3	113	26	27	6,2	25	4,2	0,17	0,11	0,28	0,21	2,7
2002	7	RN Peyou 021	EP	933	872	24 628	3 412	69	3,6	32	5,7	28	6,5	14	2,7	0,09	0,10	0,27	0,26	2,1
2002	7	RN Peyou 021	PS	2 103	1 122	12 921	6 737	81	9,0	79	11	27	17	34	7,3	0,11	0,23	0,39	0,42	4,1
2002	9	Gouetsoule	EP	866	550	7 071	2 721	184	3,9	29	17	13	4,6	17	1,9	0,12	0,06	0,19	0,16	1,5
2002	9	Gouetsoule	PS	1 411	1 008	4 954	4 426	36	4,8	29	20	24	7,8	50	4,2	0,14	0,11	0,24	0,16	2,6
2002	12	Pont peyou	EP	551	1 304	20 950	2 036	83	2,5	29	2,5	28	3,3	7,2	<LODm	0,28	0,05	0,18	0,13	1,1
2002	12	Pont peyou	PS	1 869	931	5 758	3 649	39	8,8	107	5,3	21	11	22	3,2	0,53	0,08	0,37	0,13	2,1
2002	14	Labourdegne	EP	653	933	6 844	2 531	26	3,4	18	2,5	24	3,8	25	1,8	0,06	0,05	0,48	0,13	1,3
2002	14	Labourdegne	PS	1 121	1 015	4 741	4 207	33	4,8	25	4,8	23	5,1	30	3,2	0,10	0,08	0,27	0,15	2,0
2002	32	Sarrance	PS	748	974	6 074	2 416	122	5,7	7	6,7	15	13	10	3,7	0,44	0,06	0,29	<LODm	1,4
2002	34	Haut Accous	EP	651	735	30 389	2 115	196	3,1	23	8,4	53	4,3	39	1,7	0,28	0,04	0,18	<LODm	0,91
2002	34	Haut Accous	PC	1 682	851	9 225	4 257	302	8,0	27	14,3	48	10	121	4,1	0,22	0,09	0,59	1,5	2,0
2002	35	Urdos	EP	909	733	9 485	3 519	25	4,9	0,74	0,8	23	4,8	19	2,9	0,06	0,07	0,32	0,30	1,6
2002	35	Urdos	PS	1 711	1 093	11 293	5 956	42	11,3	65	6,4	52	14	40	4,7	0,14	0,13	0,66	0,75	2,9
2002	36	Orrax	EP	390	514	1 202	1 525	23	1,9	17	4,4	7,0	1,3	7,0	<LODm	0,06	0,03	0,19	<LODm	0,7
2002	37	sarrance1	PS	466	904	3 422	1 560	85	6,6	25	9,1	10	4,9	15	<LODm	0,12	0,04	0,19	<LODm	0,84
2002	38	sarrance2	EP	255	1 651	28 663	1 319	43	2,9	36	5,0	58	2,7	7,2	<LODm	0,66	0,03	0,11	0,13	0,43
2002	38	sarrance2	PS	722	1 042	5 625	2 576	63	8,0	44	9,7	27	12	19	3,26	0,31	0,07	0,29	0,19	1,7
2002	39	Osse en Aspe 1	PS	930	1 470	5 502	3 163	95	5,7	40	8,2	15	13	62	3,4	0,14	0,07	0,28	0,22	1,8
2002	40	Osse en Aspe 2	PC	563	783	4 090	2 128	38	5,6	74	4,3	7,0	5,1	9,1	2,3	0,64	0,05	0,16	<LODm	1,2
2002	40	Osse en Aspe 2	PS	852	1 013	5 074	2 999	90	5,9	7	6,6	8,9	7,4	12	3,4	0,11	0,06	0,22	<LODm	1,7
2002	41	Somport 1	EP	465	602	5 053	1 487	126	1,4	13	2,9	12	2,2	19	1,2	0,11	0,03	0,11	<LODm	0,94

Concentrations (mg/kg) des éléments (Al, Fe, Mg, Ca, V, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb et U) dans les lichens de la vallée d'Aragon en 2004.

prélèvement			Concentrations mg/kg (RSD %)																	
année	n°	Nom du site/espèce	Fe	Mg	Al	Ca	Mn	Cu	Zn	Rb	Sr	Pb	Ba	V	Cd	U	Sn	Sb	Ce	
			<7%	<14%	<9%	<13%	<10%	<11%	<8%	<9%	<9%	<10%	<8%	<12%	<23%	<27%	<40%	<28%	<16%	
2004	E1	Fuente del Paco	EP	369	685	8 257	1 403	83	3,3	26	3,0	24	2,2	11	1,6	0,13	0,04	0,17	<LODm	1,2
2004	E1	Fuente del Paco	PS	699	410	1223	2204	32	4,7	32	5,0	10	4,0	12	4,4	0,24	0,12	0,25	<LODm	2,6
2004	E2	Villanua	EP	231	400	4 357	1 103	15	2,1	9	1,4	22	2,0	12	1,7	0,07	0,05	0,15	<LODm	1,3
2004	E2	Villanua	PS	505	413	3 041	1 991	18	4,3	20	3,3	24	6,6	26	3,6	0,13	0,11	0,29	0,25	3,0
2004	E3	Lierde	EP	111	172	907	610	17	1,1	46	1,0	5,9	1,9	4,6	1,4	0,17	0,02	0,09	<LODm	0,77
2004	E3	Lierde	PS	324	303	1 495	1 374	21	3,9	26	2,8	7,6	4,2	6,2	2,4	0,29	0,05	0,16	<LODm	1,4
2004	E4	Selva Castiello	EP	404	536	759	8822	16	1,5	11	1,7	20	2,1	5,8	<LODm	0,07	0,04	0,19	0,13	1,3
2004	E4	Selva Castiello	PS	572	609	6 074	2 262	31	4,9	23	4,7	29	8,2	14	4,6	0,11	0,09	0,26	<LODm	3,2
2004	E5	Canf.Estacion	EP	283	228	9 641	1 284	27	2,7	19	1,8	35	3,8	8,5	1,9	0,21	0,11	0,18	0,12	1,6
2004	E5	Canf.Estacion	PS	720	394	5 918	2 831	32	5,5	40	3,5	31	8,8	17	4,1	0,46	0,20	0,30	0,13	2,7
2004	E6	Barranco IP	EP	355	369	630	4979	61	1,8	15	1,8	15	2,9	7,2	1,9	0,19	0,05	0,20	<LODm	1,6
2004	E6	Barranco IP	PS	331	188	610	1091	38	3,5	27	2,6	5,9	4,1	6,0	3,1	0,22	0,07	0,22	<LODm	1,6
2004	E7	Arriba IP	EP	357	289	622	3873	72	1,8	17	1,8	6,4	1,6	4,0	<LODm	0,24	0,04	0,15	0,15	1,1
2004	E7	Arriba IP	PS	459	313	807	1 890	37	4,1	30	3,8	5,6	3,9	7,7	3,9	0,25	0,11	0,27	<LODm	2,2
2004	E8	Canf.Estacion	EP	416	443	11 764	1 721	24	2,7	19	2,4	36	2,4	9,1	2,7	0,12	0,11	0,20	0,12	1,9
2004	E8	Canf.Estacion	PS	989	665	9 597	3 603	43	4,7	39	5,4	41	12	24	6,3	0,20	0,30	0,34	0,47	4,0
2004	E9	Canf.Estacion	EP	429	396	10 233	1 623	26	2,5	15	2,0	25	2,5	8,3	1,7	0,07	0,10	0,19	0,20	1,5
2004	E9	Canf.Estacion	PS	942	417	3 624	3 240	46	7,5	41	6,9	29	24	25	6,5	0,16	0,32	0,54	0,22	4,5
2004	E10	Canf. Camp.	PS	675	375	1 279	2 782	82	5,9	40	10	9,0	3,6	13	5,5	0,49	0,14	0,29	0,18	3,5
2004	E11	Canf. Camp. arriba	PS	646	406	1085	3719	68	4,9	28	7,2	27	11	17	6,7	0,19	0,13	0,40	0,12	3,8
2004	E11	Canf. Camp. arriba	RF	na	na	na	na	17	1,7	8,9	1,3	12	1,7	3,0	0,75	<LODm	0,02	0,08	<LODm	0,5
2004	E12	Canf.Estacion	EP	171	237	5 331	845	36	2,0	19	1,7	21	2	10	1,9	0,20	0,07	0,17	<LODm	1,3
2004	E12	Canf.Estacion	PS	977	650	1627	8716	58	14	48	6,6	43	18	44	13,4	0,47	0,27	0,74	0,22	5,8
2004	E12	Canf.Estacion	RF	na	na	na	na	15	2,6	14	1,5	15	2	6	1,1	<LODm	0,04	0,11	0,10	0,74
2004	E13	Canf. cent. Electr.	PS	765	549	3 393	2 948	34	7,1	66	5,1	18	16	16	7,9	0,65	0,18	0,54	0,21	3,9
2004	E13	Canf. cent. Electr.	RF	na	na	na	na	12	3,2	19	2,7	10	2,7	8,4	2,3	<LODm	0,08	0,25	0,22	1,6
2004	E14	Villanua urb.	EP	331	407	675	5323	21	3,0	21	2,9	17	1,5	6,3	<LODm	0,11	0,05	0,25	<LODm	1,2
2004	E14	Villanua urb.	PS	707	341	1236	2197	19	5,7	42	4,3	12	5,4	12	6,6	0,21	0,16	0,39	0,14	3,5
2004	E14	Villanua urb.	RF	na	na	na	na	12	2,8	16	2,2	11	1,7	4,5	1,2	<LODm	0,03	<LODm	<LODm	<LODm

Concentrations (mg/kg) des éléments (Al, Fe, Mg, Ca, V, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb et U) dans les lichens de la vallée d'Aspe en 2004 (1).

prélèvement			Concentrations mg/kg (RSD %)																	
année	n°	Nom du site/espèce	Fe	Mg	Al	Ca	Mn	Cu	Zn	Rb	Sr	Pb	Ba	V	Cd	U	Sn	Sb	Ce	
			<7%	<14%	<9%	<13%	<10%	<11%	<8%	<9%	<9%	<10%	<8%	<12%	<23%	<27%	<40%	<28%	<16%	
2004	1	Espélunguère	EP	283	271	2 009	1 083	54	1,2	8	2,6	7,8	1,8	15	1,6	0,12	0,04	0,23	0,23	1,2
2004	1	Espélunguère	PS	643	485	2 243	2 291	83	3,3	21	7,1	17	9,1	57	4,2	0,22	0,08	0,28	0,21	2,4
2004	2	Forêt tunnel	EP	568	594	11 135	2 020	75	2,2	18	3,2	18	3,2	10	na	na	na	na	na	na
2004	2	Forêt tunnel	PS	715	506	2 325	2 902	113	4,3	30	10	17	6,9	46	5,2	0,17	0,13	0,43	0,42	3,0
2004	3	Frontière Somport	PS	864	370	1 744	2 621	252	5,4	31	14	15	12	49	6,3	0,19	0,13	0,42	0,13	3,8
2004	3	Frontière Somport	RF	na	na	na	na	69	3,2	32	17	17	6,6	13	2,0	0,23	0,06	0,24	0,13	1,7
2004	4	Peyrenère	EP	506	735	8 473	1 938	48	1,8	11	5,2	21	2,5	17	1,4	0,11	0,03	0,17	0,20	1,2
2004	4	Peyrenère	PS	758	505	3 066	2 636	95	4,5	31	13	18	8,4	46	3,9	0,20	0,09	0,29	0,25	2,5
2004	4	Peyrenère	RF	na	na	na	na	17	1,6	14	6,2	16	4,4	8,3	1,3	0,21	0,03	0,12	0,07	1,1
2004	5	Peyrenère virage	EP	196	473	1 127	727	37	2,2	24	5,2	16	0,9	8,0	0,70	0,07	0,02	0,14	0,24	0,62
2004	5	Peyrenère virage	PS	730	691	1 787	2 651	39	4,8	61	13,8	20	4,3	18	2,3	0,12	0,05	0,22	0,21	1,6
2004	6	RN134 tunnel virage	PS	1550	1125	1485	16393	33	8,4	155	5,5	46	19	42	5,1	0,62	0,16	0,35	0,45	2,8
2004	7	Route Urdos tunnel	EP	466	837	7 704	1 709	50	3,6	39	3,4	18	5,1	8,3	<LODm	0,09	0,04	0,23	0,20	0,8
2004	7	Route Urdos tunnel	PS	1176	762	1813	8004	58	8,1	65	8,9	20	12	25	3,9	0,19	0,11	0,40	0,26	2,0
2004	8	Bois de Sansanet	EP	416	443	11 764	1 721	180	1,6	14	4,5	17	4,0	18	1,5	0,18	0,04	0,15	0,19	1,5
2004	8	Bois de Sansanet	PC	709	372	966	1882	203	4,0	30	9,3	14	8,3	43	6,1	0,22	0,10	0,25	<LODm	3,2
2004	8	Bois de Sansanet	PS	942	818	4 272	2 844	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
2004	8	Bois de Sansanet	RF	na	na	na	na	14	2,7	15	2,1	28	2,5	7,4	1,9	<LODm	0,08	<LODm	<LODm	<LODm
2004	9	Gouetsoule	EP	404	425	2 077	1 281	164	2,5	14	10	20	2,5	27	1,9	0,17	0,06	0,24	0,26	1,6
2004	9	Gouetsoule	PS	768	814	3 837	2 613	142	4,3	25	15,5	23	5,7	71	3,6	0,15	0,08	0,22	0,27	2,1
2004	10	Montengou	EP	465	557	2404	5039	41	1,9	16	1,8	18	1,5	11	0,93	0,07	0,03	0,10	0,07	0,8
2004	10	Montengou	PS	873	1138	969	6956	61	5,4	37	4,7	33	5,9	39	2,8	0,10	0,05	0,16	0,08	1,6
2004	10	Montengou	RF	na	na	na	na	35	2,8	18	3,2	28	3,7	14	1,7	0,10	0,05	0,18	0,08	1,3
2004	11	Station Somport	PS	1595	1168	782	5672	308	6,8	43	13,9	24	13	61	5,1	0,19	0,10	0,26	0,15	2,5
2004	11	Station Somport	RF	na	na	na	na	138	1,9	14	8,8	22	4,5	37	1,4	0,16	0,04	<LODm	<LODm	<LODm
2004	12	Peilhou	EP	574	1 823	15 405	2 268	63	2,5	29	3,1	24	2,9	8,2	1,7	0,20	0,04	0,18	<LODm	1,0
2004	12	Peilhou	PS	na	na	na	na	46	11	81	5,5	22	7,0	14	2,3	0,35	0,05	0,14	0,07	1,2
2004	13	Route Urdos	EP	815	837	472	12719	129	4,4	36	4,9	22	3,2	16	1,5	0,14	0,05	0,33	0,44	1,0
2004	13	Route Urdos	PS	1448	821	2123	8938	113	8,1	54	9,5	27	8,5	42	3,9	0,16	0,13	0,38	0,37	2,0
2004	14	Labourdégne	EP	421	584	467	5192	45	1,9	19	1,9	15	1,3	5,7	0,55	0,13	0,02	0,07	0,05	0,62
2004	14	Labourdégne	PS	777	632	1543	3918	55	4,0	27	5,0	16	3,8	17	2,1	0,14	0,05	0,14	0,08	1,4
2004	14	Labourdégne	RF	na	na	na	na	36	1,9	9	4,2	19	2,4	10	1,2	<LODm	0,03	0,16	0,11	1,0
2004	15	Chemin Mâtre	EP	512	850	917	8483	50	3,8	23	3,6	15	2,2	8,8	0,82	0,07	0,03	0,14	0,14	0,78
2004	15	Chemin Mâtre	PS	678	979	4 524	2 549	47	5,8	47	5,2	13	5,8	12	3,0	0,11	0,05	0,20	<LODm	1,5

Concentrations (mg/kg) des éléments (Al, Fe, Mg, Ca, V, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb et U) dans les lichens de la vallée d'Aspe en 2004, (1) fin.

prélèvement			Concentrations mg/kg (RSD %)																	
année	n°	Nom du site/espèce	Fe	Mg	Al	Ca	Mn	Cu	Zn	Rb	Sr	Pb	Ba	V	Cd	U	Sn	Sb	Ce	
			<7%	<14%	<9%	<13%	<10%	<11%	<8%	<9%	<9%	<10%	<8%	<12%	<23%	<27%	<40%	<28%	<16%	
2004	16	Bois de Bieus	EP	604	1018	1699	8874	123	3,4	22	6,3	19	1,9	43	0,7	0,21	0,03	0,15	0,12	0,75
2004	16	Bois de Bieus	PS	943	969	1006	5478	123	5,6	30	10	19	4,6	77	2,1	0,18	0,06	0,19	0,09	1,3
2004	17	Chemin Belonce	EP	502	761	931	9775	21	3,3	13	4,2	38	1,8	9	1,0	0,43	0,04	0,11	0,07	0,85
2004	17	Chemin Belonce	PS	404	903	5 100	1 633	18	10,1	28	4,9	45	4,3	13	2,0	0,06	0,05	0,12	<LODm	0,81
2004	18	Haut Belonce	EP	777	522	1313	29429	32	3,3	25	2,8	31	6,9	13	2,3	0,17	0,07	0,19	0,12	1,9
2004	18	Haut Belonce	PS	1174	790	1992	13259	55	5,8	38	4,3	20	10	19	4,3	0,27	0,10	0,24	0,10	2,3
2004	19	Anitch	EP	267	271	561	10975	43	2,4	14	3,4	26	1,8	12	2,1	0,20	0,04	0,18	<LODm	0,89
2004	19	Anitch	PS	685	637	952	7490	55	5,0	29	6,9	28	6,5	31	1,7	0,14	0,04	0,11	0,09	1,1
2004	20	Haut Cette	EP	143	83	1382	749	10	0,3	1,3	0,5	1,3	2,3	1,3	0,74	0,09	0,00	<LODm	0,02	0,04
2004	20	Haut Cette	PS	140	81	1900	<LODm	15	0,7	3,8	1,4	1,9	0,7	3,5	0,65	0,01	0,00	<LODm	0,01	0,11
2004	21	RN 134 Borce	EP	126	83	1268	<LODm	6	0,6	3,0	0,2	1,3	0,8	0,7	0,67	0,02	0,00	<LODm	0,05	0,12
2004	21	RN 134 Borce	PS	136	44	372	<LODm	9	0,6	5,3	0,5	1,3	0,7	1,2	0,58	0,01	0,01	<LODm	0,03	0,13
2004	22	RN 134 Etsaut	EP	494	607	961	8540	23	4,4	31	2,0	34	4,8	15	1,3	0,08	0,03	0,24	0,29	0,84
2004	22	RN 134 Etsaut	PS	648	651	1222	4142	23	6,5	54	3,3	28	7,3	25	2,4	0,10	0,05	0,25	0,17	1,1
2004	23	RN 134 Cette Egg.	EP	382	811	715	9766	26	5,7	55	3,0	29	2,9	8,4	0,97	0,15	0,02	0,28	0,37	0,6
2004	23	RN 134 Cette Egg.	PS	671	984	3 914	2 194	39	9,1	84	4,9	18	6,9	13,6	2,6	0,19	0,06	0,69	0,38	1,1
2004	24	Castet de Bergout	EP	na	na	na	na	19	0,3	1,1	1,1	1,2	0,5	1,1	0,36	0,01	0,00	<LODm	0,02	0,09
2004	24	Castet de Bergout	PS	157	110	646	<LODm	21	0,5	3,4	1,5	1,3	0,8	1,7	0,48	<LODm	0,00	<LODm	0,01	0,11
2004	25	Haut de Bergout	EP	155	59	387	822	20	0,3	2,2	0,9	1,6	0,5	1,0	0,68	0,01	0,00	<LODm	0,01	0,14
2004	25	Haut de Bergout	PS	187	93	1157	449	29	0,4	3,0	1,7	1,8	0,7	2,0	1,0	0,02	0,01	<LODm	0,01	0,12
2004	26	Accous-Poey	EP	139	109	794	835	28	0,5	3,8	0,8	1,1	0,2	1,3	0,26	0,01	0,01	<LODm	0,02	0,05
2004	26	Accous-Poey	PS	125	94	459	<LODm	14	0,3	2,7	1,0	0,5	0,2	1,1	0,67	<LODm	0,00	<LODm	0,01	<LODm
2004	27	Borde de Mirande	EP	424	813	1544	6989	144	3,1	20	3,4	11	2,3	11	0,69	0,11	0,02	0,38	0,08	0,39
2004	27	Borde de Mirande	PS	470	765	663	3064	129	6,6	32	6,7	10	4,7	27	1,3	0,12	0,02	0,20	0,06	0,44
2004	28	Casteret	EP	605	788	442	5438	81	5,1	32	3,7	10	4,7	10	1,6	0,14	0,04	0,34	0,18	1,0
2004	28	Casteret	PS	488	633	1317	3383	92	7,1	206	6,8	7,0	8,8	12	1,9	0,21	0,04	0,30	0,22	0,84
2004	29	Bois de Labaye	PS	595	816	432	3831	72	5,9	52	7,9	7,0	9,0	10	2,0	0,28	0,04	0,23	0,12	0,88
2004	30	RN 134 Pays d'ac.	PC	na	na	na	na	32	7,5	33	6,6	22	7,2	13	4,8	0,21	0,09	0,84	0,37	2,0
2004	30	RN 134 Pays d'ac.	PS	476	1032	969	5827	19	7,2	49	5,3	10	6,2	7,9	1,8	0,12	0,03	0,24	0,21	0,68
2004	31	RN 134 Bedous	EP	375	938	1096	7939	28	5,5	38	2,6	12	1,9	6,2	0,96	0,12	0,02	0,20	0,22	0,45
2004	31	RN 134 Bedous	PC	262	373	598	7522	14	4,6	46	5,1	19	2,2	4,3	<LODm	0,76	0,04	0,32	0,14	0,75
2004	31	RN 134 Bedous	PS	404	771	451	3557	22	8,0	104	5,6	14	4,4	7,1	1,5	0,51	0,03	0,18	0,40	0,63
2004	32	Sarrance	EP	444	695	797	7166	54	6,5	39	4,8	9,2	4,9	11	0,80	0,12	0,01	0,07	0,09	0,26
2004	32	Sarrance	PC	na	na	na	na	41	5,6	19	7,4	12	2,9	12	<LODm	0,34	0,03	0,26	0,15	0,81
2004	32	Sarrance	PS	342	838	630	3316	43	5,7	43	3,7	16	4,8	10	1,9	0,21	0,04	0,30	0,24	0,85
2004	33	Haut de Lees	EP	567	878	753	6249	148	3,4	20	5,8	8,6	2,6	11	0,89	0,12	0,03	0,15	0,09	0,59
2004	33	Haut de Lees	PC	na	na	na	na	121	3,9	18	11	11	2,8	15	na	na	na	na	na	na
2004	33	Haut de Lees	PS	550	798	728	2337	174	8,5	39	11	7,4	5,2	24	1,5	0,14	0,03	0,14	0,11	0,58



*Rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/207 et 208/206 prélevés dans la vallée d'Aspe en 2002, à Pau et dans la vallée d'Aragon en 2004.*

année	n°	Nom du site	espèce	208/206	2s	206/207	2s	208/207	2s
2002	13	Route Urdos	PC	2,120	0,004	1,144	0,002	2,422	0,004
2002	4	Peyranere 2	PS	2,111	0,004	1,150	0,002	2,423	0,002
2002	5	Peyranere 1	PS	2,112	0,003	1,156	0,002	2,438	0,003
2002	5	Peyranere 1	EP	2,101	0,006	1,159	0,004	2,431	0,006
2002	7	RN Peyou 021	PS	2,121	0,002	1,141	0,001	2,415	0,004
2002	9	Gouetsoule	PS	2,119	0,003	1,151	0,001	2,434	0,003
2002	9	Gouetsoule	EP	2,115	0,002	1,153	0,002	2,435	0,005
2002	11	Somport 1	EP	2,110	0,005	1,149	0,004	2,421	0,007
2002	34	Haut Accous	PC	2,114	0,004	1,150	0,002	2,426	0,005
2002	36	Orrax	EP	2,098	0,006	1,170	0,003	2,446	0,005
2002	37	sarrance1	PS	2,121	0,003	1,142	0,002	2,419	0,005
2002	38	sarrance2	EP	2,112	0,004	1,146	0,002	2,421	0,005
2002	38	sarrance2	PS	2,119	0,003	1,142	0,002	2,415	0,003
2002	39	Osse en Aspe 1	PS	2,119	0,003	1,147	0,002	2,425	0,004
2002	40	Osse en Aspe 2	PS	2,115	0,003	1,150	0,002	2,427	0,004
2002	40	Osse en Aspe 2	PC	2,116	0,005	1,147	0,003	2,420	0,004
2002	41	capdevielle	EP	2,126	0,001	1,141	0,002	2,422	0,004
2002	41	capdevielle	RF	2,120	0,004	1,145	0,002	2,424	0,006
2004	182	PAU 182 Bois du roi	PC	2,140	0,004	1,126	0,001	2,404	0,001
2004	183	PAU hélioparc	PC	2,129	0,003	1,130	0,002	2,402	0,002
2004	184	PAU 184 av Nitot	PC	2,157	0,003	1,108	0,000	2,386	0,003
2004	185	PAU cimetière	PC	2,138	0,000	1,125	0,000	2,400	0,000
2004	E1	Fuente del Paco	EP	2,113	0,009	1,167	0,005	2,459	0,012
2004	E1	Fuente del Paco	PS	2,104	0,002	1,163	0,002	2,442	0,005
2004	E12	Canf.Estacion	EP	2,113	0,003	1,156	0,002	2,438	0,007
2004	E14	Villanua urb.	EP	2,110	0,005	1,151	0,001	2,427	0,009
2004	E2	Villanua	EP	2,103	0,008	1,162	0,003	2,439	0,009
2004	E2	Villanua	PS	2,119	0,002	1,154	0,002	2,441	0,003
2004	E3	Lierde	EP	2,119	0,005	1,154	0,002	2,441	0,004
2004	E3	Lierde	PS	2,101	0,006	1,168	0,003	2,449	0,008
2004	E4	Selva Castiello	EP	2,115	0,004	1,155	0,002	2,437	0,005
2004	E5	Canf.Estacion	EP	2,109	0,005	1,160	0,002	2,442	0,005
2004	E6	Barranco IP	EP	2,112	0,005	1,167	0,004	2,460	0,008
2004	E7	Arriba IP	EP	2,104	0,005	1,156	0,004	2,429	0,010
2004	E7	Arriba IP	PS	2,119	0,005	1,154	0,002	2,440	0,006
2004	E8	Canf.Estacion	EP	2,100	0,007	1,158	0,003	2,426	0,006
2004	E9	Canf.Estacion	EP	2,100	0,003	1,164	0,003	2,441	0,005

*Rapports isotopiques du plomb 206/207, 208/207 et 208/206 prélevés dans la  
vallée d'Aspe en 2004)*

année	n°	Nom du site	espèce	208/206	2s	206/207	2s	208/207	2s
2004	1	Espélunguère	EP	2,113	0,004	1,160	0,005	2,445	0,005
2004	1	Espélunguère	PS	2,120	0,003	1,152	0,003	2,445	0,005
2004	2	Forêt tunnel	EP	2,108	0,002	1,157	0,003	2,435	0,004
2004	7	Route Urdos tunnel	EP	2,099	0,004	1,172	0,002	2,463	0,005
2004	7	Route Urdos tunnel	PS	2,123	0,003	1,149	0,002	2,437	0,003
2004	9	Gouetsoule	EP	2,103	0,003	1,156	0,002	2,428	0,005
2004	10	Montengou	EP	2,109	0,005	1,164	0,004	2,452	0,005
2004	12	Peilhou	EP	2,104	0,004	1,153	0,002	2,424	0,004
2004	13	Route Urdos	EP	2,114	0,003	1,152	0,002	2,431	0,005
2004	14	Labourdégne	EP	2,097	0,005	1,167	0,004	2,443	0,006
2004	15	Chemin de la Mâture	EP	2,109	0,004	1,163	0,004	2,457	0,004
2004	15	Chemin de la Mâture	PS	2,117	0,004	1,156	0,002	2,446	0,005
2004	16	Bois de Bieus	EP	2,108	0,003	1,147	0,003	2,412	0,010
2004	17	Chemin Belonce	EP	2,090	0,002	1,184	0,003	2,489	0,002
2004	19	Anitch	EP	2,102	0,003	1,151	0,003	2,414	0,004
2004	20	Haut Cette	EP	2,107	0,004	1,149	0,024	2,412	0,005
2004	21	RN 134 Entrée Borce	EP	2,108	0,006	1,144	0,002	2,408	0,006
2004	22	RN 134 Entrée Etsaut	EP	2,104	0,004	1,155	0,002	2,428	0,006
2004	23	RN 134 Entrée Cette Eygun	EP	2,099	0,004	1,160	0,002	2,437	0,004
2004	24	Castet de Bergout	EP	2,111	0,005	1,144	0,003	2,410	0,006
2004	25	Haut de Bergout	EP	2,109	0,003	1,152	0,002	2,425	0,003
2004	26	Accous-Poey	EP	2,119	0,003	1,139	0,003	2,410	0,005
2004	27	Borde de Mirande	EP	2,119	0,004	1,144	0,004	2,419	0,006
2004	28	Casteret	EP	2,110	0,003	1,158	0,001	2,438	0,004
2004	31	RN 134 Bedous	EP	2,113	0,004	1,144	0,004	2,413	0,006
2004	32	Sarrance	EP	2,109	0,005	1,155	0,002	2,431	0,004
2004	4	Peyrenère	PS	2,121	0,002	1,153	0,001	2,441	0,004
2004	6	Entrée tunnel virage	PS	2,127	0,004	1,131	0,001	2,401	0,004
2004	8	Bois de Sansanet	PS	2,119	0,003	1,156	0,001	2,444	0,003
2004	9	Gouetsoule	PS	2,121	0,004	1,150	0,002	2,434	0,005
2004	10	Montengou	PS	2,113	0,004	1,154	0,003	2,433	0,004
2004	13	Route Urdos	PS	2,126	0,003	1,132	0,001	2,401	0,002
2004	14	Labourdégne	PS	2,110	0,003	1,156	0,001	2,434	0,004
2004	16	Bois de Bieus	PS	2,111	0,003	1,153	0,001	2,430	0,003
2004	17	Chemin Belonce	PS	2,108	0,003	1,152	0,003	2,424	0,005
2004	18	Haut Belonce	PS	2,113	0,001	1,158	0,002	2,442	0,004
2004	20	Haut Cette	PS	2,114	0,002	1,151	0,001	2,430	0,003
2004	21	RN 134 Entrée Borce	PS	2,115	0,002	1,148	0,002	2,425	0,004
2004	23	RN 134 Entrée Cette Eygun	PS	2,119	0,003	1,151	0,001	2,434	0,002
2004	24	Castet de Bergout	PS	2,116	0,004	1,148	0,002	2,424	0,005
2004	25	Haut de Bergout	PS	2,112	0,003	1,148	0,002	2,421	0,005
2004	27	Borde de Mirande	PS	2,119	0,004	1,144	0,002	2,419	0,004
2004	28	Casteret	PS	2,111	0,004	1,153	0,003	2,429	0,003
2004	29	Bois de Labaye	PS	2,114	0,003	1,149	0,001	2,424	0,003
2004	30	RN 134 Pays d'accueil	PS	2,122	0,003	1,142	0,002	2,419	0,004
2004	31	RN 134 Bedous	PS	2,114	0,004	1,153	0,001	2,432	0,005
2004	32	Sarrance	PS	2,125	0,003	1,137	0,002	2,411	0,003
2004	33	Haut de Lees	PS	2,120	0,004	1,144	0,001	2,421	0,004
2004	33	Haut de Lees	PC	2,117	0,005	1,157	0,004	2,449	0,005

## Annexe 5

**Nombre de véhicules légers et poids lourds en basse vallée (Sarrance) et en haute vallée (Urdos)**

Dates de comptage		SARRANCE				Urdos				Sarrance	Urdos
début	fin	ts véhicules		poids lourds		ts véhicules		poids lourds		total	total
		montée	descente	montée	descente	montée	descente	montée	descente		
		N - S	S - N	N - S	S - N	N - S	S - N	N - S	S - N		
14/03/2003	28/03/2003	21976	23201	2024	2192	9475	10275	1092	1881	45177	19750
28/03/2003	11/04/2003	20816	21278	2008	2175	8362	8693	1068	1874	42094	17055
11/04/2003	25/04/2003	26742	27712	2083	2182	13761	14388	1075	1753	54454	28149
25/04/2003	09/05/2003	23390	23757	1726	1860	10816	10698	1007	1440	47147	21514
09/05/2003	23/05/2003	23064	24531	2373	2493	9232	9727	1399	2012	47595	18959
23/05/2003	06/06/2003	23097	23912	2090	2208	9467	9467	1132	1638	47009	18934
06/06/2003	20/06/2003	24942	25982	2396	2540	10197	10424	1159	1686	50924	20621
20/06/2003	04/07/2003	24452	26299	2369	2567	10141	10727	1163	1750	50751	20868
04/07/2003	18/07/2003	28908	28342	2208	2345	14199	13421	1155	1655	57250	27620
18/07/2003	01/08/2003	31855	32400	2423	2564	16745	17078	1457	2008	64255	33823
01/08/2003	14/08/2003	34494	34305	2133	2314	19945	19770	1139	1731	68799	39715
14/08/2003	29/08/2003	35380	39470	2095	2311	20628	23030	1288	1864	74850	43658
29/08/2003	12/09/2003					11031	12070	1242	1898		23101
12/09/2003	26/09/2003			panne		10842	11021	1264	1820	panne	21863
26/09/2003	10/10/2003					8439	8628	1073	1476		17067
10/10/2003	24/10/2003	20569	21221	2096	2035	8325	8488	1093	1526	41790	16813
24/10/2003	07/11/2003	19909	21071	1820	1885	8222	8869	988	1516	40980	17091
07/11/2003	21/11/2003	18114	18837	1657	1677	7149	7088	967	1341	36951	14237
21/11/2003	05/12/2003	17044	17832	1765	1798	6489	6892	917	1410	34876	13381
05/12/2003	19/12/2003	17892	18727	1682	1690	7518	7785	938	1352	36619	15303
19/12/2003	03/01/2004	18917	18245	772	867	8205	8502	348	595	37162	16707
03/01/2004	16/01/2004	17463	18778	1512	1556	7611	8170	864	1253	36241	15781
16/01/2004	30/01/2004	16288	16898	1493	1508	6422	7008	743	1232	33186	13430
30/01/2004	13/02/2004	19525	20176	1539	1575	8955	9151	859	1258	39701	18106
13/02/2004	27/02/2004	21345	22049	1547	1672	11251	12309	911	1468	43394	23560
27/02/2004	25/03/2004*	16731	18097	1477	1533	7660	8862	884	1451	34828	16522
25/03/2004	08/04/2004	19720	20386	1479	1709	8180	8546	755	1234	40106	16726
08/04/2004	22/04/2004	23536	23918	1588	1759	11690	11840	855	1254	47454	23530
22/04/2004	06/05/2004	20573	22067	1745	1902	8416	9235	861	1471	42640	17651
06/05/2004	20/05/2004	21049	21146	1915	1955	8551	8116	1065	1497	42195	16667
20/05/2004	03/06/2004	22640	24482	1582	1904	10251	10935	873	1424	47122	21186
03/06/2004	18/06/2004	23856	25129	2128	2457	9362	9779	1033	1653	48985	19141
18/06/2004	01/07/2004	23801	25651	2054	2175	10143	10798	1105	1698	49452	20941
01/07/2004	15/07/2004	27850	27705	1729	1911	13144	12495	983	1517	55555	25639
15/07/2004	30/07/2004	36689	36992	2841	3014	17779	18186	1142	1923	73681	35965

**Titre : 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.**

**Résumé :** L'étude des apports atmosphériques des éléments traces métalliques (ETM) dans la vallée d'Aspe (Pyrénées Atlantiques) a un double objectif : (1) établir un état de référence des contaminants métalliques pour le suivi des émissions du trafic routier liés à l'ouverture du tunnel du Somport et, (2) évaluer les sources et les conditions climatologiques qui contribuent aux apports des ETM dans la vallée d'Aspe. La détermination des ETM (Al, Na, Mg, K, V, Mn, Cr, Zn, Cu, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U) et des rapports isotopiques du plomb ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) dans les récepteurs atmosphériques (neiges fraîches, dépôts humides, particules atmosphériques et lichens) a permis de mettre en place des indicateurs de la qualité de l'air. La quantification des ETM a nécessité la mise en oeuvre de protocoles de prélèvements et d'analyses ultra-traces. Les différents récepteurs atmosphériques étudiés permettent d'intégrer une échelle temporelle journalière à pluriannuelle et un gradient spatial dans l'axe Nord-sud de la vallée et en fonction de l'altitude.

La vallée d'Aspe présente un niveau de contamination spécifique des zones éloignées des émissions anthropiques et les contaminants métalliques identifiés sont le Cd, Sb, Zn, Cu, Pb et Sn. Dans sa partie basse, les indicateurs de la qualité de l'air présentent une contribution des contaminants (i) liée aux émissions locales des combustions domestiques, à la pratique saisonnière de l'écobuage et au trafic routier, et (ii) aux sources anthropiques régionales de l'incinération des déchets ménagers, de l'industries métallurgique et des centres urbains. Dans sa partie haute, la vallée est soumise significativement, d'une part, à l'érosion éolienne et, d'autre part, à la contribution des sources du transport à grande échelle de l'hémisphère Nord. La caractérisation des ETM et des rapports isotopiques du plomb dans le tunnel du Somport indique (i) que le trafic routier émet significativement du Cu, Sb, Zn et Ba et (ii) bien que Pb présente de faibles émissions sa composition isotopique montre une source faiblement radiogénique du trafic routier. Toutefois, la faible circulation des véhicules dans la vallée d'Aspe ne permet pas de mettre évidence une contamination significative provenant des émissions du trafic routier.

**Mots Clefs :** Eléments traces métalliques – Rapports isotopiques du plomb - Vallée de montagne - Trafic routier- Transport à grande échelle – Conditions synoptiques.

**Title: Characterisation and quantification of trace metal elements in atmospheric deposition and particulates in the Aspe Valley (Pyrénées). Implementation of road traffic air quality indicators.**

**Abstract:** This study of inputs of trace metal elements (TME) in the Aspe valley (Pyrénées Atlantiques) has two objectives: (1) to define a reference state of metallic contaminants for the monitoring of road traffic emissions since the opening of the Somport tunnel and, (2) to evaluate sources and climatic conditions which contribute to TME inputs in the Aspe valley. To establish air quality indicators, TME (Al, Na, Mg, K, V, Mn, Cr, Zn, Cu, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb and U) and lead isotopic ratios ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) were determined in the atmospheric receptors (fresh snow, wet deposition, atmospheric particulates and lichen). Sampling and analyses with ultra clean procedures were employed for TME quantification. Variability of atmospheric receptors studied, allows integration on a daily and pluriannual temporal scale and a spatial scale in the North-South axis of the valley and as a function of the altitude from the road.

The Aspe valley presents a level of contamination characteristic of remote European areas and the metallic contaminants identified are Cd, Sb, Zn, Cu, Pb and Sn. In the low valley, air quality indicators indicate contaminant contributions (i) from local emissions of domestic heat sources, from agricultural burning practices and road traffic, and (ii) from regional anthropogenic sources of waste incinerators, metallurgic industries and urban centres. In altitude, the valley is significantly influenced by wind erosion and long range transport of TME in the Northern Hemisphere. Characterisation of TME and the isotopic ratios of Pb in the Somport tunnel indicate (i) a significant emission of Cu, Sb, Zn and Ba and (ii) an isotopic composition from a slightly radiogenic source even though Pb concentrations indicate low emissions from road traffic emissions. Nevertheless, the low traffic volume in the Aspe valley prevents conclusive evidence of significant contamination from road traffic.

**Key words:** Trace metal elements – Lead isotopic ratios – Mountain valley – Road traffic- Long range transport – Synoptic conditions.