



Muséum National d'Histoire Naturelle



Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement d'Ile de France

THESE

présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat de l'Université Paris 7 - Denis Diderot

Spécialité : Chimie de la Pollution Atmosphérique
et Physique de l'Environnement

par

Sébastien LEBLOND

Etude pluridisciplinaire du transfert des métaux de l'atmosphère vers les mousses (*Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr.) : Suivi sur un site rural (Vouzon, France)

Soutenue publiquement le 30 novembre 2004 devant la commission d'examen composée de :

M. Patrice Coddeville	<i>Ecole des mines de Douai</i>	Président du jury
M. Christophe Ferrari	<i>Université Grenoble 1</i>	Rapporteur
M. William Purvis	<i>British Museum of Natural History</i>	Rapporteur
Mme Laurence Galsomies	<i>ADEME</i>	Examineur
M. Jean Louis Colin	<i>LISA</i>	Directeur de thèse
Mme Catherine Rausch de Traubenberg	<i>MNHN</i>	Co-directrice de thèse



Muséum National d'Histoire Naturelle



Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement d'Ile de France

THESE

présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat de l'Université Paris 7 - Denis Diderot

Spécialité : Chimie de la Pollution Atmosphérique
et Physique de l'Environnement

par

Sébastien LEBLOND

Etude pluridisciplinaire du transfert des métaux de l'atmosphère vers les mousses (*Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr.) : Suivi sur un site rural (Vouzon, France)

Soutenue publiquement le 30 novembre 2004 devant la commission d'examen composée de :

M. Patrice Coddeville	<i>Ecole des mines de Douai</i>	Président du jury
M. Christophe Ferrari	<i>Université Grenoble 1</i>	Rapporteur
M. William Purvis	<i>British Museum of Natural History</i>	Rapporteur
Mme Laurence Galsomies	<i>ADEME</i>	Examineur
M. Jean Louis Colin	<i>LISA</i>	Directeur de thèse
Mme Catherine Rausch de Traubenberg	<i>MNHN</i>	Co-directrice de thèse

Remerciements

La thèse est une entité bipartite, tout à la fois travail solitaire et d'équipe. Les moments d'intense solitude, lorsque seul au milieu de l'hiver il faut à quatre pattes mesurer un à un les 70 brins de mousse sont compensés par le grand nombre de collaborations indispensables à l'aboutissement de ce travail de recherche. La thèse est un peu comme un immense puzzle où chaque intervenant apporte sa contribution à la réalisation du grand tout. C'est à tout ces apports, petits ou grands, que je tiens à témoigner toute ma reconnaissance.

Merci aux membres du jury d'avoir accepté de prendre connaissance et de juger ce travail de recherche (Patrice Coddeville, Christophe Ferrari, Laurence Galsomiès, William Purvis)

Merci à Jean Louis Colin et Catherine Rausch de Trautenberg, mes directeurs de recherche, pour leur confiance en mes capacités à effectuer cette étude et le soutien apporté tout au long de ces quatre années ;

Merci à l'ADEME pour son appui financier et plus particulièrement à Laurence Galsomiès pour avoir supervisé mon travail ;

Merci à Rémi Losno pour l'encadrement scientifique et technique apporté ;

Merci à Erwin Ulrich et Patrice Coddeville pour leur participation au comité de pilotage de cette thèse ;

Merci à Daniel Cossa et Jane Sanjuan (Centre de l'IFREMER à Nantes) pour l'accueil et l'aide apportée à la mise en place du protocole de collecte du mercure atmosphérique et aux analyses ;

Merci à Marc Bazin (ex laboratoire de Photobiologie du MNHN) pour son aide précieuse dans l'analyse des chlorophylles ;

Merci à Sylvie Costes et Elisabeth Bon Nguyen (LISA) pour leur contribution dans la réalisation des analyses chimiques ;

Merci à l'ONF et notamment à Olivier Richer et Jean Luc Edon pour l'accès et la mise en place du site d'étude de Vouzon ;

Merci à l'ensemble du personnel de l'ex laboratoire de Cryptogamie du MNHN et du LISA, notamment Jacques Bardat, Cécile Bernard, François Dulac, Alain Dutot, Denis Lamy, Marie-Claude Mercier, Claude Yéprémian, pour leurs aides scientifiques, techniques et logistiques qui ont facilité la réalisation de ce travail.

Toute ma gratitude va à Sandrine Gombert qui a toujours été là au moment adéquat, ce qui a permis la réussite de ce travail. Pour sa disponibilité et ses réponses aux questions, je la remercie.

Parce qu'un laboratoire est aussi un lieu de vie, je tiens également à associer tous ceux qui ont contribué à rendre mon parcours agréable : Claudine Ah-Peng, Amandine Allard, Cedric Blondelot, Frederic Da Silva, Julie Coudreuse, Karine Desboeufs, Claire Jacquet, Sandrine Lacoste, Alexandra Sofikitis, Jean Michel Velay, avec une pensée toute particulière pour la bryoteam.

Enfin, je ne saurais finir sans associer à ces remerciements ma famille et mes amis...

à Julie et Margaux...

Table des matières

Introduction	- 5 -
Chapitre I - Matériel et méthodes	- 11 -
I.1 - Le site d'étude	- 13 -
I.1.1 - Localisation du site de Vouzon	- 13 -
I.1.2 - Description de la zone d'étude	- 14 -
I.2 - Suivi de la croissance des mousses	- 16 -
I.2.1 - Mesure de la croissance linéaire des brins	- 16 -
I.2.2 - Mesure de la biomasse du tapis de mousse	- 17 -
I.3 - Suivi de l'état physiologique du brin	- 18 -
I.3.1 - Principe	- 18 -
I.3.2 - Protocole opératoire	- 20 -
I.4 - Suivi des ETM dans la mousse	- 22 -
I.4.1 - Prélèvement des échantillons	- 22 -
I.4.2 - Préparation des échantillons	- 24 -
I.4.3 - Analyse des échantillons	- 27 -
I.4.4 - Validation du protocole d'échantillonnage et d'analyse	- 29 -
I.5 - Suivi du dépôt atmosphérique	- 30 -
I.5.1 - Généralités sur le dosage des éléments traces	- 30 -
I.5.2 - Plateforme expérimentale	- 30 -
I.5.3 - Station météo	- 31 -
I.5.4 - Collecte du dépôt atmosphérique	- 31 -
I.5.5 - Collecte du mercure atmosphérique	- 34 -
I.5.6 - Difficultés opérationnelles	- 36 -
I.5.7 - Validation du protocole opératoire	- 36 -
I.6 - Aspersion d'une solution artificielle contaminée	- 39 -
I.6.1 - Préparation des solutions	- 39 -
I.6.2 - Aspersion	- 40 -
I.6.3 - Prélèvements	- 40 -
I.6.4 - Validation du protocole d'aspersion	- 41 -
I.7 - Traitement statistique des données	- 42 -

Chapitre II - Suivi temporel de la morphologie et de la physiologie de <i>S. purum</i>	- 45 -
II.1 - Développement du <i>Scleropodium purum</i>	- 47 -
II.1.1 - Etude diachronique : suivi de la croissance	- 47 -
II.1.2 - Etude synchronique : étude de la longueur du brin	- 50 -
II.1.3 - Biomasse	- 51 -
II.1.4 - Discussion	- 52 -
II.2 - Suivi de l'état physiologique de <i>S. purum</i>	- 54 -
II.2.1 - Indice de phéophytinisation	- 54 -
II.2.2 - Vitesse d'évolution de l'indice de phéophytinisation	- 54 -
II.2.3 - Evolution temporelle de l'indice de phéophytinisation	- 55 -
Chapitre III - Suivi temporel des concentrations élémentaires du brin de <i>S. purum</i>	- 59 -
III.1 - Incertitude et validation du protocole	- 61 -
III.1.1 - Limite de détection	- 61 -
III.1.2 - Précision	- 62 -
III.1.3 - Justesse	- 68 -
III.1.4 - Discussion	- 68 -
III.2 - Suivi temporel des teneurs en éléments chez <i>S. purum</i>	- 70 -
III.2.1 - Données générales	- 70 -
III.2.2 - Evolution temporelle	- 75 -
III.2.3 - Différences entre mousses autochtones et transplantées	- 81 -
III.2.4 - Différence entre la fraction apicale et basale	- 87 -
III.2.5 - Variations temporelles des concentrations élémentaires	- 93 -
Chapitre IV - Suivi temporel des flux de dépôt atmosphérique	- 101 -
IV.1 - Données météorologiques	- 103 -
IV.1.1 - Température	- 103 -
IV.1.2 - Pluviosité	- 104 -
IV.2 - Flux atmosphériques	- 105 -
IV.2.1 - Données descriptives	- 105 -
IV.2.2 - Evolution temporelle des flux	- 108 -
Chapitre V - Fonction de transfert atmosphère - mousse	- 113 -
V.1 - Approche expérimentale de l'efficacité de capture et de la rétention des éléments par la mousse :	- 115 -
V.1.1 - Eléments de bibliographie	- 115 -
V.1.2 - Principe	- 116 -

V.1.3 - Effet de l'aspersion et de l'acidité	- 116 -
V.1.4 - Suivi temporel.....	- 120 -
V.1.5 - Efficacité de capture des éléments par la mousse	- 127 -
V.1.6 - Temps de rétention dans la mousse	- 131 -
V.2 - Fonction de transfert : étude de terrain.....	- 134 -
V.2.1 - Approche comparative du suivi temporel des mousses et du dépôt.....	- 134 -
V.2.2 - Réponse des mousses aux épisodes de fortes amplitudes du flux atmosphérique	- 136 -
V.2.3 - Mise en équation de la fonction de transfert atmosphère - mousse	- 140 -
Conclusion	- 147 -
Références bibliographiques	- 153 -
Annexes	- 161 -

Introduction

Depuis les années 1950, les phénomènes de pollution atmosphérique ont pris une importance croissante aux niveaux environnemental, économique et sociopolitique. Parmi les polluants concernés, les métaux font l'objet d'une attention particulière en raison des risques qu'ils peuvent présenter pour la santé humaine et des dangers liés à leur rémanence dans les écosystèmes. Ces préoccupations ont conduit les pays signataires de la convention de Genève (1979)¹ à s'engager, dans le cadre du protocole d'Aarhus (Danemark, 1998), à une réduction des émissions de certains métaux (cadmium, plomb et mercure) et à encourager la surveillance de leurs dépôts² et des niveaux de contamination des différents compartiments de l'environnement.

Dans ce contexte, le programme EMEP³ cartographie les dépôts atmosphériques au niveau européen par modélisation des données d'émission et de retombée des polluants collectées sur tout le territoire. Or, en raison du coût et des contraintes imposées par les méthodes de collecte, en milieu rural, peu de stations de surveillance fonctionnent en routine (en France, deux stations sont recensées : Porspoder et Peyrusse-Vieille). Pour développer les réseaux de surveillance, différents supports d'étude des retombées atmosphériques métalliques ont été employés : les neiges (Veysseyre, 2000), les sols forestiers (Février-Vauléon, 2000) ou les organismes vivants accumulateurs de polluants.

L'utilisation de bioaccumulateurs, dans le cadre de travaux liés à la pollution métallique atmosphérique, présente les avantages suivants :

- les concentrations sont habituellement plus importantes dans l'organisme accumulateur que celles mesurées dans l'air ou les précipitations, ce qui facilite l'analyse et diminue les problèmes de contamination des échantillons ;
- les procédures de collecte sont simplifiées et aucun équipement d'échantillonnage onéreux n'est nécessaire ;
- le bioaccumulateur fournit une mesure intégrée au laps de temps correspondant à son exposition aux polluants.

Néanmoins, leur emploi est fonction de différents critères (Steinnes, 1989 ; Beeby, 2001; Wolterbeek, 2002) :

- il doit avoir une espérance de vie supérieure au temps d'exposition considéré ;
- il doit être relativement abondant dans l'aire d'étude ;
- les variations biologiques des espèces considérées doivent être minimales dans l'aire d'étude ;
- l'organisme doit être tolérant aux métaux en question et autres polluants présents ;
- l'échantillonnage doit être aisé ;
- les valeurs de concentration dans l'organisme doivent être accessibles par des techniques analytiques de routine sans requérir de pré concentration.

Aucun bioaccumulateur ne remplit l'ensemble des conditions listées précédemment, néanmoins, certains types d'organismes sont généralement plus appropriés que d'autres.

¹ Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance

² Les mots soulignés sont définis en Annexe 1

³ European Monitoring and Evaluation Programme

Ainsi, quelques animaux (escargot, cerf) montrent des niveaux de contamination étroitement corrélés à la pollution atmosphérique (Markert *et al.*, 2003), mais l'utilisation des plantes, en contact direct avec l'atmosphère, est souvent préférée (plantes herbacées, certains végétaux supérieurs tels le peuplier, le robinier et les résineux, les lichens et les bryophytes). Parmi ces végétaux, les mousses, de par leurs propriétés morphologiques et physiologiques, sont reconnues comme d'excellents capteurs des métaux atmosphériques (Onianwa, 2001).

L'emploi des mousses dans la biosurveillance de la qualité de l'air repose sur les caractéristiques suivantes (Tyler, 1990 ; Bates, 1992) :

1. L'absence de système racinaire et de tissus conducteurs développés fait du dépôt atmosphérique la principale source en eau et éléments "nutritifs". Le substrat a une influence minime dans la nutrition des mousses.
2. L'absence (ou le faible développement) de cuticule protectrice ainsi que la finesse des feuilles, qui ne contiennent souvent qu'une couche de cellules, facilitent la perméabilité des tissus à l'eau et aux minéraux, incluant les ions métalliques.
3. Les parois cellulaires contiennent de nombreux sites de fixation (ligands) chargés négativement qui vont efficacement capturer et retenir les cations métalliques.
5. Chez certaines espèces de mousses, il est possible de distinguer et de séparer les différentes pousses annuelles, facilitant ainsi la détermination de l'âge du brin et donc son temps d'exposition au dépôt.

Depuis les premiers travaux de Tamm (1953) puis de Rühling & Tyler (1970 ; 1973), les mousses sont des indicateurs couramment utilisés dans le suivi du dépôt atmosphérique métallique (voir synthèse de Zechmeister *et al.* (2003a) et Onianwa (2001)). Elles sont notamment employées dans le cadre d'études à différentes échelles : (1) au niveau local, dans le voisinage de sites industriels (Fernández *et al.*, 2000 ; Carballeira & Fernández, 2002 ; Real *et al.*, 2003), (2) à l'échelle régionale (Groet, 1976 ; Grodzinska, 1978 ; Grodzinska *et al.*, 1990 ; Fernández *et al.*, 2002b) et (3) à l'échelle nationale (Rühling *et al.*, 1987 ; Rühling, 1994 ; Markert *et al.*, 1996 ; Rühling & Steinnes, 1998 ; Galsomiès *et al.*, 1999 ; Grodzinska & Szarek-Lukaszewska, 2001 ; Ötvös *et al.*, 2003 ; Poikolainen *et al.*, 2004 ; Gombert *et al.*, 2004).

Ces diverses études ont démontré la parfaite adéquation des mousses pour la cartographie des différents dépôts élémentaires et la localisation des sources de métaux. Néanmoins, l'analyse des mousses ne permet pas d'estimer directement la valeur réelle du dépôt atmosphérique. Pour convertir les valeurs de concentrations dans les mousses en flux de dépôt, un facteur d'efficacité de capture des métaux, par la mousse, est nécessaire. De nombreux auteurs ont tenté de caractériser, pour chaque élément, ce facteur d'efficacité :

- soit à l'aide d'études expérimentales menées (1) en laboratoire et réalisées par immersion de brins de mousses dans des solutions contaminées (Rühling & Tyler, 1970 ; Wells & Richardson, 1985 ; Brown & Beckett, 1985 ; Gjengedal & Steinnes, 1990 ; Couto *et al.*, 2004) ou (2) sur le terrain par aspersion de solutions artificielles (Raeymaekers, 1987 ; Bates, 1987 ; Bates, 1989) ;
- soit à partir d'études de terrain comparant, sur le même site, les flux de dépôt aux concentrations élémentaires mesurées dans des échantillons de mousse (Steinnes, 1985 ; Ross, 1990 ; Berg *et al.*, 1995 ; Thöni *et al.*, 1996 ; Berg & Steinnes, 1997 ; Ceburnis *et al.*, 1999 ; Ceburnis & Valiulis, 1999 ; Berg *et al.*, 2003). Suivant les auteurs, différents modes de calcul

ont été employés pour quantifier un pourcentage d'efficacité de capture réel ou relatif. Peuvent ainsi être distingués :

- Calcul d'un pourcentage d'efficacité réel.

1. Utilisation d'une formulation mathématique reliant les mousses au dépôt (Rühling *et al.*, 1987), où en théorie :

$$\text{Dépôt} = \text{Mousse} \times \text{Biomasse} / \text{Efficacité}$$

Dépôt = flux de dépôt atmosphérique annuel ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$)

Mousse = concentration élémentaire mesurée dans la fraction apicale du brin de mousse, correspondant à un an de croissance ($\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$ poids sec)

Biomasse = production annuelle de biomasse par unité de surface ($\text{Kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$)

Efficacité = facteur d'efficacité de capture et de rétention des éléments par la mousse

Peu d'études ont déterminé l'efficacité de capture par l'intermédiaire de ce mode de calcul, car il nécessite de connaître en plus des valeurs de dépôt et de concentration des mousses, l'accroissement de biomasse de l'espèce collectée. Cette équation est préférentiellement utilisée pour estimer les flux de dépôt à partir des concentrations dans les mousses (Zechmeister *et al.*, 2003b ; Groet, 1976).

2. Estimation à partir d'une étude originale (Ceburnis & Valiulis, 1999) qui compare le dépôt atmosphérique réel au dépôt collecté après percolation à travers un tapis de mousse (Figure 1). L'efficacité de capture réelle des métaux (E) est calculée à partir de l'équation ci-dessous, D_m est le dépôt mesuré après percolation et D_c le dépôt réel.



Figure 1 : Schéma du montage expérimental (Ceburnis & Valiulis, 1999)

- Calcul d'un pourcentage d'efficacité relatif.

Les facteurs d'efficacité sont exprimés en référence à un élément dont la valeur du coefficient est supposée égale à 100 %. En se référant au plomb dont l'étude de Gjengedal & Steinnes (1990) a démontré expérimentalement une efficacité de capture de 100 %, l'efficacité de capture relative de l'élément Z (E_z) est estimée à partir de l'équation :

$$E_z(\%) = 100 \times \frac{K_z}{K_{pb}}$$

K_z et K_{pb} sont deux variables dont le mode de calcul est fonction du nombre de sites d'étude considéré.

3. Si l'étude a lieu sur un site unique (Steinnes, 1985 ; Ceburnis *et al.*, 1999) : la valeur de K_z et K_{pb} est issue du rapport de la concentration, de l'élément Z et du plomb, dans la mousse ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) sur la valeur réelle du flux de dépôt ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{temps}^{-1}$).

4. Si l'étude comprend différents sites (Ross, 1990 ; Berg *et al.*, 1995 ; Thöni *et al.*, 1996 ; Berg & Steinnes, 1997) : K_z et K_{pb} correspondent aux pentes des droites de régression reliant le flux de dépôt à la concentration dans la mousse.

Sur le même graphique (Figure 2) sont reportés la concentration élémentaire mesurée dans la fraction apicale du brin (fraction âgée de X années) et la valeur de flux de dépôt humide (collectée durant X années) mesurées sur différents sites.

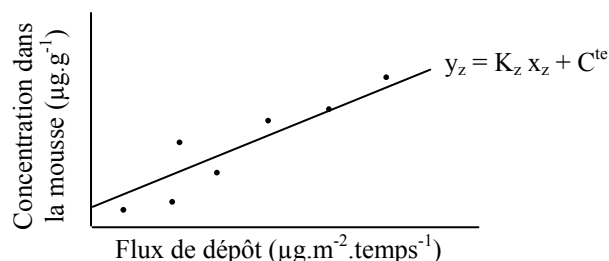


Figure 2 : Corrélation, entre la concentration dans la mousse et le flux de dépôt humide de l'élément Z

Si la corrélation est significative, le tracé de la régression linéaire permet de déterminer la pente de la droite (K_z et K_{pb}).

Cette diversité des modes de calcul rend les études difficilement comparables entre elles et aboutit à des pourcentages d'efficacité de capture différents en fonction des éléments et des auteurs.

L'incertitude la plus importante dans la conversion des données mousses en valeurs de dépôt réside dans le fait qu'il existe une multitude de processus secondaires qui peuvent influencer la concentration en métaux dans le brin de mousse comme notamment le pluviolavage et la variation de biomasse du brin. De plus, des études récentes ont remis en cause certaines hypothèses concernant l'absence :

- de redistribution interne des éléments,
- de capture d'éléments à partir du sol,
- de variations saisonnières des concentrations.

Ces paramètres variant significativement en fonction des différentes conditions environnementales, il nous a semblé important de les évaluer conjointement sur la base d'une étude de terrain.

Objectifs généraux et organisation du travail

Depuis 1996, la France participe au programme "Atmospheric heavy metal deposition in Europe - estimation based on moss analysis" sous l'égide successive du Nordic Council of Ministers puis des Nations Unies. La France a participé aux deux dernières campagnes quinquennales (1996 et 2000) de ce programme dont l'objectif, pour chaque pays participant, est de cartographier l'ensemble du territoire national à partir des concentrations élémentaires mesurées dans les mousses (Galsomiers *et al.*, 1999 ; Gombert *et al.*, 2003).

Parallèlement à la première campagne française, une thèse, financée par l'ADEME⁴, s'est attachée à caractériser les différentes variabilités inhérentes à l'utilisation des mousses (Amblard-Gross, 2000). Dans le cadre de la deuxième campagne nationale, l'ADEME a souhaité poursuivre les recherches en finançant cette thèse.

⁴ Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

Réalisé en partenariat avec le MNHN et le LISA, ce travail de recherche s'inscrit dans la poursuite des travaux réalisés lors de la précédente thèse et s'attache à :

- décrire la relation de transfert entre le milieu atmosphérique et la mousse utilisée comme récepteur ;
- valider les procédures employées lors de la campagne de prélèvement française 2000.

La finalité de cette étude est :

- de décrire la biologie de l'espèce de mousse collectée (*Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr.)
 - de documenter et de quantifier les différents facteurs interagissant avec l'efficacité de capture et de rétention des éléments par la mousse,
 - d'estimer un facteur d'efficacité de capture et de rétention à partir des valeurs de flux de dépôt et de concentrations dans les mousses,
- dans l'objectif de valider l'emploi des mousses en tant que bioaccumulateurs pour les différents éléments étudiés.

Pour ce faire, ce travail de recherche s'appuie sur une étude de terrain menée sur un site atelier. L'originalité de ce travail est de suivre, sur le long terme (un an), l'évolution temporelle des flux de dépôt et des concentrations élémentaires⁵ dans les mousses, avec un intervalle de prélèvement court et régulier (prélèvement hebdomadaire ou bimensuel).

Le présent rapport s'articule autour de cinq chapitres qui abordent successivement :

- La description du site atelier et des différents protocoles usités dans le cadre de cette étude (Chapitre I : Matériel et méthodes).
- Le suivi temporel de la morphologie (croissance linéaire et biomasse) et de la physiologie (stress chlorophyllien) du brin de *S. purum* (Chapitre II).
- Le suivi temporel des concentrations élémentaires mesurées dans le brin de *S. purum* (Chapitre III). Ce chapitre a pour objectif de quantifier l'influence de la canopée, des variations saisonnières, et de l'accumulation préférentielle des métaux le long du brin sur les concentrations mesurées.
- Le suivi temporel des flux de dépôt atmosphérique (Chapitre IV).
- L'étude de la fonction de transfert atmosphère - mousse (Chapitre V).
Ce dernier chapitre caractérise, dans un premier temps, l'efficacité de capture et la rétention des éléments par la mousse à partir d'une contamination artificielle du tapis. La seconde partie du chapitre est consacrée à la discussion générale au regard des résultats obtenus au cours de ce travail de recherche.

Ce travail de recherche a bénéficié du soutien financier de l'ADEME avec la convention N°01 62 032 et l'attribution d'une bourse de thèse.

⁵ Liste des éléments : Li, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Pb

Chapitre I - Matériel et méthodes

I.1 - Le site d'étude

I.1.1 - Localisation du site de Vouzon

Suite à de nombreuses reconnaissances sur le terrain, le choix définitif du site d'étude s'est porté sur le site de Vouzon, dans la forêt domaniale de Lamotte Beuvron (Loir et cher). Situé à 30 kilomètres au sud d'Orléans (Figure 3), les coordonnées géographiques du site sont 47° 39,3' Nord et 02° 05,7' Est, avec une altitude de 153 mètres au dessus du niveau de la mer.

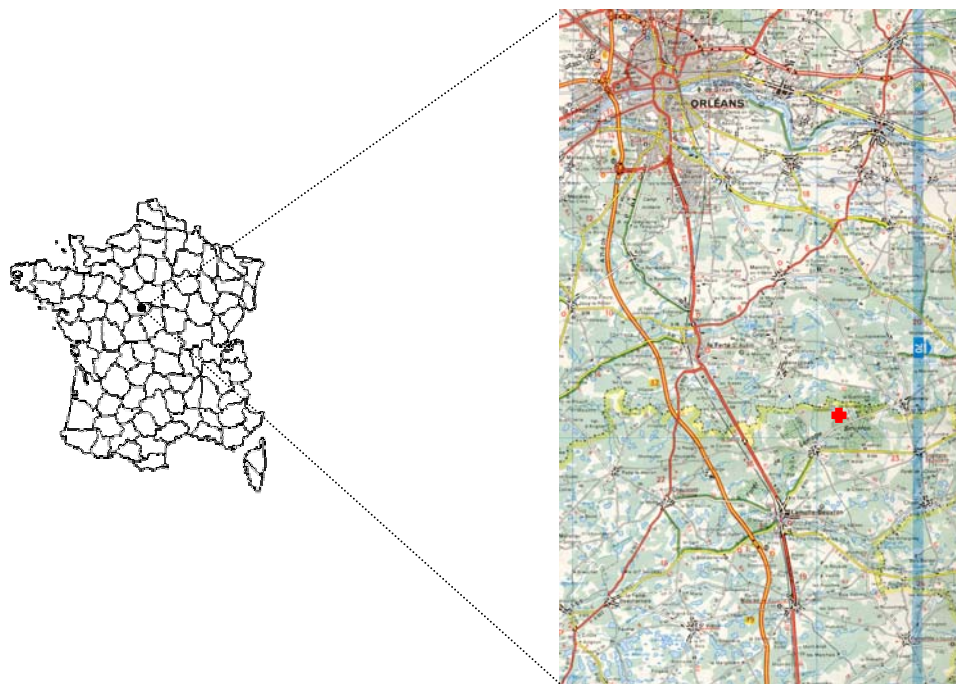


Figure 3 : Localisation géographique du site de Vouzon

Le site de Vouzon a été retenu car il s'agissait d'un site rural répondant aux différents critères de sélection définis au démarrage de l'étude, à savoir :

➤ la présence en quantité suffisante de l'espèce de mousse collectée, en l'occurrence *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr. (Annexe 2) ;

Le choix de cette espèce comme organisme d'étude résulte de son importante fréquence de collecte lors de la dernière campagne française (Gombert *et al.*, 2003).

➤ l'absence de sources locales de pollution directe ;

Le site de Vouzon présente les caractéristiques suivantes :

- l'habitation et l'agglomération les plus proches (Vouzon, 1180 habitants) sont respectivement localisées à plus de 1,5 km et 4 km de la station.

- les grandes voies de circulation sont situées à 11 km pour l'autoroute A71 et 7 km pour la RN20.

- les agglomérations possédant des activités industrielles notables (installations classées répertoriées par la DRIRE) sont situées à des distances supérieures à 14 km. Les installations les plus proches sont localisées à Nouan le Fuzelier (entreprises de plasturgie et de fabrication de batteries) et à Vernou en Sologne (incinérateur d'ordures ménagères).

➤ la facilité d'accès au site d'étude ainsi que sa proximité avec les deux laboratoires d'accueil;

➤ sa protection vis à vis du vandalisme ;

Situées dans une zone assez peu fréquentée de la forêt, les deux placettes composant le site ont été clôturées (grillage en fer plastifié) par les agents forestiers.

➤ sa pérennité dans le temps ;

Le site est accolé à une placette de surveillance du REseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers (RENECOFOR) gérée par l'Office National des Forêts. Constitué de 102 placettes permanentes (qui seront suivies pendant au moins trente ans) réparties sur l'ensemble du territoire, ce réseau a pour objectif principal de contribuer à une meilleure compréhension du fonctionnement des écosystèmes forestiers. Cette placette, sous la référence PS 41, fait l'objet de différents suivis : caractéristiques physiques et chimiques des sols, inventaire phytoécologique (fiche technique communiquée en Annexe 3), donnant ainsi accès à un certain nombre de données (Dobremez *et al.*, 1997 ; Ponette *et al.*, 1997).

I.1.2 - Description de la zone d'étude

Pour s'affranchir de l'influence des pluviollessivats, il est préconisé de collecter les mousses hors houppier. Cependant, la faible présence de *S. purum* en terrain ouvert nous a contraints à l'échantillonner sous couvert. Or, l'importante variabilité spatiale des concentrations dans les pluviollessivats nécessite de disposer d'un très grand nombre de collecteurs pour caractériser le dépôt sur un site forestier (Thimonier, 1998). Cet impératif, incompatible avec le protocole opératoire usité, nous a conduits (1) à une étude du dépôt atmosphérique hors couvert et (2) à quantifier l'influence de la canopée par l'utilisation de transplants de mousse.

La zone d'étude se compose donc de deux placettes distantes d'environ 75 mètres.



Figure 4 : Placette d'étude hors couvert (1) et sous couvert de Pin sylvestre (2)

➤ La première placette est localisée dans une clairière hors couvert végétal. Elle accueille sur deux plateformes, d'une hauteur de 4 mètres, les appareils de mesure du dépôt atmosphérique et une partie des transplants de mousse.

➤ D'une dimension de 50 x 50 m, pour répondre aux prérogatives des campagnes européennes (Rühling & Steinnes, 1998), la seconde placette, se caractérise par un couvert de Pin sylvestre (*Pinus sylvestris*). Elle accueille les différentes études relatives aux mousses : suivi en éléments dans les mousses autochtones et transplantées, suivi de la croissance et de l'état physiologique, aspersion.

La Figure 5 schématise la disposition des différentes stations au sein de la placette.

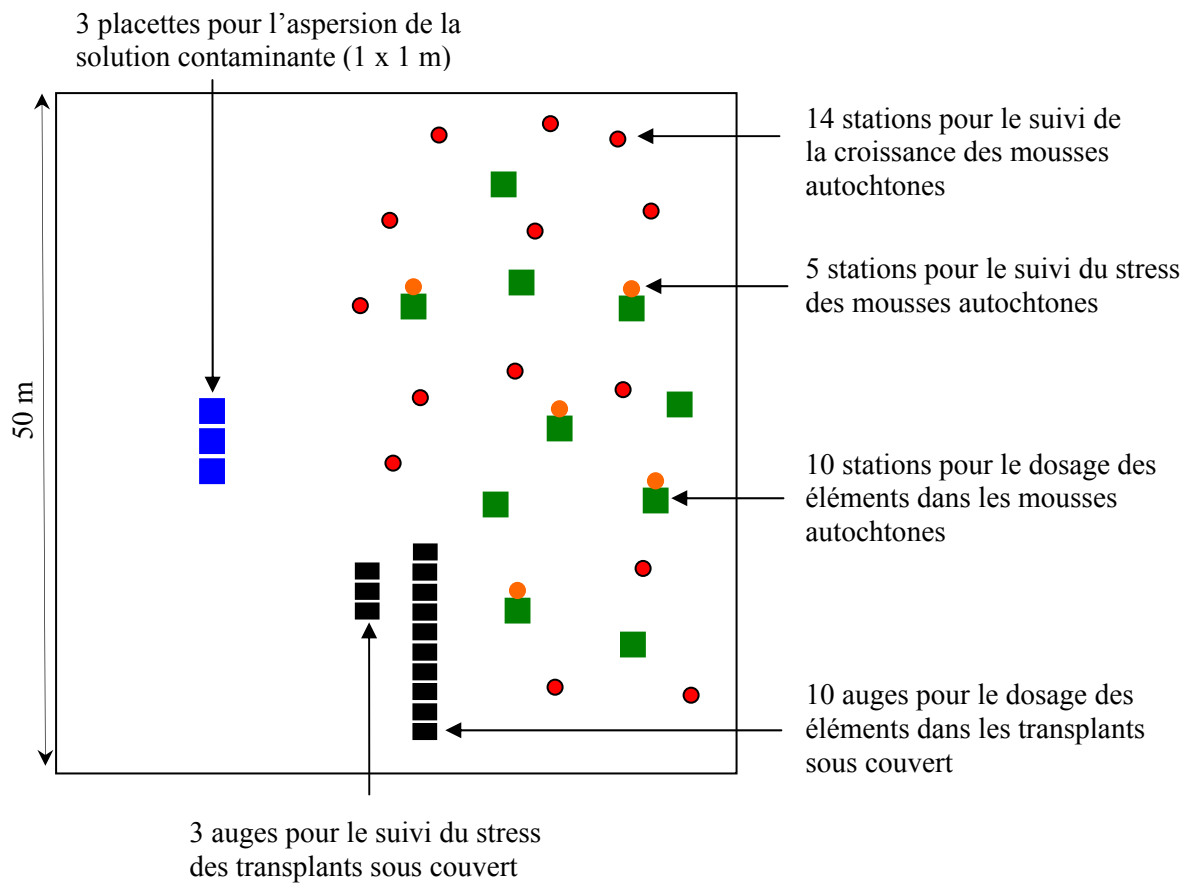


Figure 5 : Schéma de la placette d'étude sous couvert végétal

I.2 - Suivi de la croissance des mousses

I.2.1 - Mesure de la croissance linéaire des brins

I.2.1.1 - Protocole opératoire

La technique retenue pour cette étude est le marquage des mousses (Clymo, 1970 ; Rieley *et al.*, 1979 ; Russell, 1984). Sur le brin principal, un nœud est réalisé à environ 1 cm de l'apex. La distance le séparant de l'apex ainsi que la longueur des branches latérales situées au dessus de ce nœud sont régulièrement mesurées au moyen d'une règle graduée à 0.5 mm (Figure 6). Différents matériaux ont été testés pour marquer les brins. L'utilisation de fil métallique galvanisé a été abandonnée suite à la formation de zones de nécrose au niveau de l'anneau, au profit d'un fil de couture en polyester.



Figure 6 : Mesure de la longueur du brin principal (1) et des branches latérales (2) de *S. purum*

Dans la placette sous couvert, 14 stations ont été définies au moyen de bornes plastiques. Dans chaque station cinq brins de *S. purum* sont bagués avec un fil polyester de couleur différente, soit au départ un total de 70 brins marqués. Lancées fin octobre 2001, les mesures devaient se faire selon une fréquence bimestrielle, mais certaines conditions météorologiques ont modifié le planning initial. Il s'agit notamment du gel des brins en période hivernale et de leur déshydratation en période estivale, ces conditions les rendant facilement cassants.

I.2.1.2 - Difficultés opératoires

Certains brins ayant été arrachés ou étant introuvables lors de la mesure, le nombre de brins exploitables s'est révélé différent suivant les périodes (Tableau 1).

La dernière mesure a été réalisée en laboratoire après prélèvement des brins marqués. A cette date, aucun suivi des branches latérales n'a plus été possible car le nœud se trouvait dans la partie en sénescence du gamétophyte et pour certains brins, des branches latérales avaient déjà commencé à se détacher de la tige.

D'autres complications expérimentales, pouvant avoir une incidence sur les résultats, sont intervenues au fil du temps.

- L'apex du brin principal peut se nécroser et cesser de croître. Une ramification secondaire, mesurée en tant que telle jusqu'alors, devient le brin principal et assure l'élongation du brin. Dans le traitement des résultats, nous n'avons tenu compte que du brin considéré comme brin principal au départ de la mesure.

- Des branches latérales situées sous le noeud ont continué de croître mais n'ont pas été prises en compte dans les mesures. Pour ces brins, la notion d'allongement global du brin est faussée.

- Des ramifications secondaires tendent, au fil du temps, à former un second brin. La croissance du brin principal s'en trouve fortement ralentie.

Tableau 1 : Nombre de brins mesurés aux différentes dates de mesure

Date de mesure	Nbre de jours	Nbre de brins
30 octobre 2001	0	70
27 novembre 2001	30	65
22 janvier 2002	84	59
12 mars 2002	133	62
11 juin 2002	224	58
03 septembre 2002	308	45
07 février 2003	465	45

I.2.1.3 - Variabilité spatiale

Le 21 octobre 2003, dans chacune des 10 placettes utilisées pour suivre la concentration en éléments dans les mousses, 40 brins de mousse ont été prélevés. Pour chaque brin, la longueur du brin principal et de la partie verte du brin ont été mesurées.

I.2.2 - Mesure de la biomasse du tapis de mousse

A l'aide d'un emporte pièce cylindrique, de dix centimètres de diamètre, 13 fragments de tapis de *S. purum* ont été prélevés dans la placette (Figure 7). Au laboratoire, le nombre de brins présents dans chaque échantillon a été dénombré. Après fractionnement des 2 cm apicaux, les deux fractions ainsi obtenues ont été mises 24 h à l'étuve à 40°C puis pesées. Cette étude a été menée tardivement, le 21/10/2003. Néanmoins, pour coïncider avec le suivi des concentrations élémentaires dans les mousses, elle a été réalisée à la même époque de l'année mais à un an d'intervalle par rapport au dernier prélèvement de mousse.



Figure 7 : Prélèvement d'échantillons pour la mesure de la biomasse du tapis de mousse

I.3 - Suivi de l'état physiologique du brin

L'absence de système racinaire, et de tissus conducteurs développés, font étroitement dépendre les mousses de leur environnement. Toute perturbation sera immédiatement source d'altérations dans leur métabolisme et leur physiologie. L'utilisation de transplants de mousse nécessite donc de s'assurer que la transplantation n'engendre pas de perturbations physiologiques du brin qui pourraient modifier l'efficacité de rétention des éléments par les tissus de la plante (Al-Radady *et al.*, 1993). C'est pourquoi, un suivi physiologique a été mené pour les populations de mousses autochtones et transplantées sous et hors couvert.

I.3.1 - Principe

Parmi les différentes méthodes d'évaluation de l'état physiologique d'un végétal (respiration, croissance, modifications enzymatiques, perméabilité et composition des membranes, stress oxydant, effets visibles sur les cellules), le dosage des pigments est une méthode couramment utilisée du fait de sa simplicité.

Les pigments (chlorophylles, caroténoïdes et phycobilines) permettent aux végétaux d'absorber l'énergie lumineuse. La production pigmentaire est synonyme d'activité photosynthétique et par conséquent d'un bon état de santé du végétal. Dans la mousse, les pigments majoritaires sont la chlorophylle a et b (Annexe 4) dont le rapport est fonction de l'espèce considérée (Martin, 1980), mais aussi des conditions d'ensoleillement du site d'étude (Martin & Churchill, 1982). La chlorophylle a est néanmoins le pigment prépondérant, Martin & Churchill (1982) relevant un rapport moyen de 2,7 entre la chlorophylle a et b.

Suite à l'influence de facteurs externes, la destruction de la chlorophylle peut survenir aussi bien dans les cellules vivantes que mortes. Les circonstances conduisant à la destruction de la chlorophylle sont diverses (Hendry *et al.*, 1987) :

- destruction se produisant en association avec des changements significatifs dans le cycle de vie de l'organisme \Rightarrow sénescence des tissus
- destruction pouvant se produire dans toutes les étapes du cycle de vie \Rightarrow turnover naturel dans les tissus sains

- destruction résultant de facteurs environnementaux \Rightarrow dommages physiques dus soit à la pression de l'environnement naturel (variation de température, de luminosité) soit aux activités anthropiques (polluants solides, liquides et gazeux)

Le suivi de l'état physiologique de la mousse par analyse de la chlorophylle peut se faire à partir de différentes techniques :

- méthode d'induction de la fluorescence de la chlorophylle (Tuba *et al.*, 1997)
- dosage des quantités de chlorophylles présentes dans le brin
- analyse des rapports entre les quantités de chlorophylle a et chlorophylle b
- analyse des rapports entre les quantités de chlorophylle a et ses produits de dégradation

La comparaison des résultats tirés des différentes techniques montre que le choix de la méthode est fonction des effets recherchés (Rabe & Kreeb, 1980 ; Penuelas, 1984a ; Penuelas, 1984b). La méthode retenue pour le suivi physiologique des mousses transplantées est le dosage de la chlorophylle a et de ses produits de dégradation.

La dégradation de la chlorophylle a conduit à la formation de nombreux dérivés (Annexe 4). L'altération la plus simple est due à la perte de l'atome central de magnésium pour former des composés connus sous le nom de phéopigments (Figure 8).

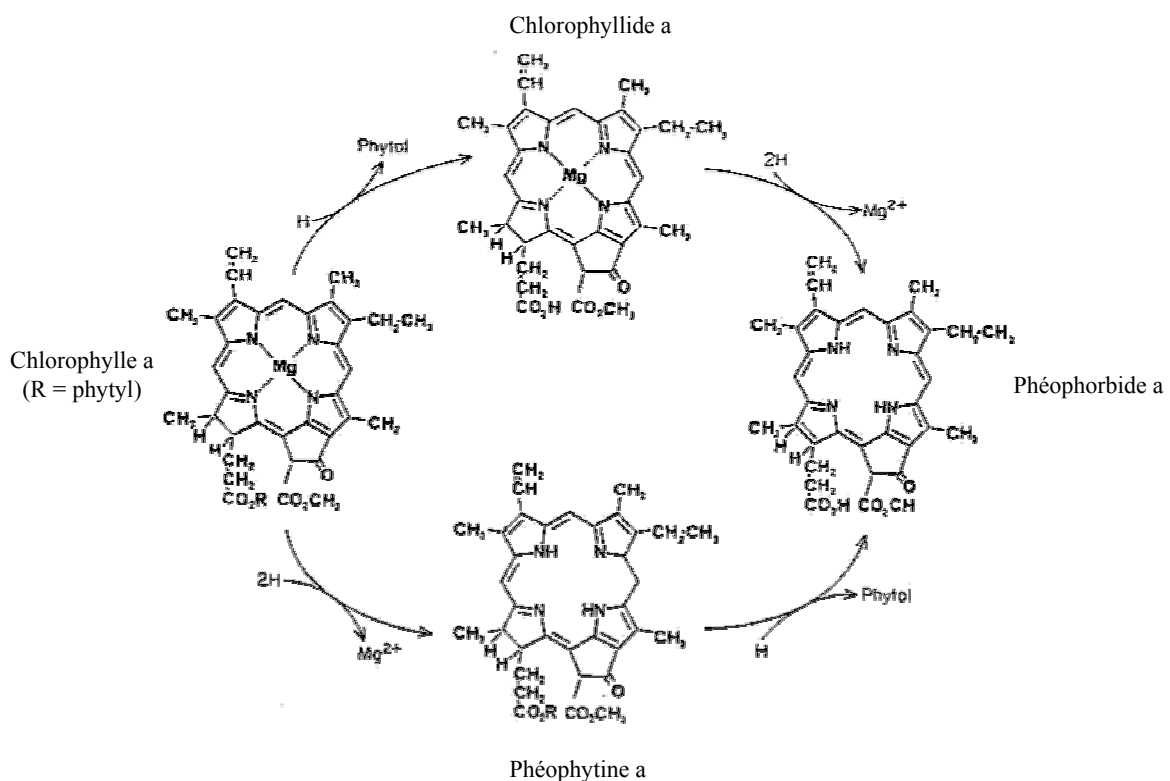


Figure 8 : Formation des dérivés de la chlorophylle a (Hendry *et al.*, 1987)

Tous les pigments chlorophylliens interagissent avec la lumière, et possèdent donc un spectre électronique UV - visible caractéristique. Cette propriété est utilisée pour identifier chaque produit. De fait, il est possible de distinguer les composés chlorophylliens contenant l'atome de Mg (chlorophylle a et chlorophyllide a) de ceux qui en sont dépourvus (phéophytine a et phéophorbide a).

I.3.2 - Protocole opératoire

Inspiré de la norme AFNOR NF T 90-117 de décembre 1999, sur le "dosage de la chlorophylle a et d'un indice phéopigments - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire", le protocole usité est composé des étapes suivantes :

I.3.2.1 - Echantillonnage

Ce suivi porte sur les différentes populations de *S. purum* étudiées : mousses autochtones, transplantées sous et hors couvert et artificiellement contaminées. L'échantillonnage et la fréquence de collecte sont propres à chaque type de mousses étudiées :

- *S. purum* autochtone : 5 prélèvements bimensuels sont effectués dans des stations adjacentes aux placettes définies pour le suivi des concentrations élémentaires.
- *S. purum* transplanté sous couvert : 3 prélèvements bimensuels sont réalisés dans des auges spécifiquement dédiées à ce suivi.
- *S. purum* transplanté hors couvert : 4 prélèvements bimensuels sont effectués dans des auges spécifiquement dédiées à ce suivi.
- *S. purum* contaminé : 3 échantillons sont prélevés par surface aspergée, lors de chaque collecte de mousse pour le dosage des métaux.

Pour chaque échantillon, dix brins de mousse sont prélevés à l'aide de gants. Une fois succinctement nettoyée, seule la fraction apicale verte des brins, qui correspond environ aux 2 centimètres terminaux, est utilisée. Les échantillons sont alors conservés dans des tubes Greiner[®], contenant 15 ml d'acétone à 90% (v/v), soit un mélange de neuf volumes d'acétone (acétone pour spectrophotométrie UV-IR-Fluo de Carlo Erba) et d'un volume d'eau osmosée (système Elix[®] de Millipore). Les pigments chlorophylliens étant très sensibles à la lumière et à la température, il est nécessaire de conserver les échantillons au froid et à l'obscurité. Les tubes sont de ce fait opacifiés par un emballage en papier d'aluminium et maintenus au froid dans une glacière.

I.3.2.2 - Extraction des pigments

De retour au laboratoire, pour améliorer le rendement d'extraction des pigments, les échantillons sont broyés dans l'acétone à 90% avec un mortier en céramique. Ils sont ensuite conservés à l'obscurité et à 5°C pendant au minimum 24 heures. Afin d'éliminer les débris en suspension, l'échantillon est centrifugé à 20°C et à 3000 g pendant 10 minutes, juste avant le dosage.

I.3.2.3 - Dosage

Le dosage des pigments est réalisé par spectrophotométrie au moyen d'un spectrophotomètre UV/visible à double faisceau (UVIKON 943 de Kontron Instruments) avec des cuves en quartz de parcours optique d'un centimètre. La précision sur les longueurs d'onde est de 1 nm avec une vitesse de lecture de 200 nm/min. Le spectre d'absorbance est réalisé sur 3 ml de surnageant entre 380 et 760 nm. Suite à cette première lecture, 10 µl d'acide chlorhydrique à 1.5 mol/L sont ajoutés à l'extrait. Le volume d'acide ajouté doit être le plus faible possible pour que le phénomène de dilution soit

négligeable. La concentration finale en acide dans le milieu doit être inférieure à 10^{-2} mol.L⁻¹ afin de ne pas interagir avec le solvant et risquer d'entraîner une augmentation de l'absorbance. Après deux minutes, une nouvelle mesure d'absorbance de l'extrait est effectuée. Tous les dix échantillons, une mesure de l'absorbance du solvant (acétone à 90%) est réalisée, ce qui permet de suivre les éventuelles dérives de l'appareil au fil du temps.

En fin d'analyse, à chaque spectre d'absorbance sont successivement retranchés le spectre de la solution d'acétone à 90 % et la valeur d'absorbance obtenue à 750 nm. Cette mesure à 750 nm, permet de quantifier la turbidité de l'extrait et ne doit pas excéder 0.01 (une valeur supérieure nécessite de procéder à une nouvelle centrifugation).

Pour valider la justesse des résultats obtenus, des solutions pures de chlorophylles a et b ont été testées. Ces solutions sont obtenues par dissolution d'extrait solide de chlorophylle a et b de feuilles d'épinard (Sigma-Aldrich) dans de l'acétone à 90 %.

Les dosages spectrophotométriques ont été réalisés avec la collaboration de Monsieur Bazin (ex-laboratoire de photobiologie du MNHN).

I.3.2.4 - Choix de la longueur d'onde

Les spectres d'absorbance des chlorophylles (chlo) et phéophytines (phéo) pures, réalisés à partir des extraits de feuilles d'épinard, sont présentés en Annexe 5. A partir des coefficients d'extinction molaire calculés aux différentes longueurs d'onde (Delaporte & Laval-Martin, 1971a ; Laval-Martin, 1985), la longueur d'onde la plus adéquate pour distinguer les composés chlo a et phéo a de chlo b et phéo b est à 665 nm. L'indice de phéophytinisation se définit comme le rapport de Densité Optique à 665 nm :

$$\text{Indice}_{\text{pheophytinisation}} = \text{DO} \frac{(665 - 750)}{(665 - 750)_{\text{acidifié}}}$$

En supposant, à cette longueur d'onde, la contribution de la chlo b et phéo b négligeable vis-à-vis de la valeur de DO, l'indice peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\text{Indice}_{\text{pheophytinisation}} = \text{Quantité} \frac{(\text{chlo a} + \text{phéo a})}{(\text{phéo a})_{\text{Totale}}}$$

Cette équation a été utilisée et validée à de nombreuses reprises sur les mousses aquatiques (Penuelas, 1984a ; Penuelas, 1984b ; Lopez & Carballeira, 1989 ; Lopez *et al.*, 1994 ; Lopez *et al.*, 1997) et terrestres (Fernandez, 1999).

I.4 - Suivi des ETM dans la mousse

I.4.1 - Prélèvement des échantillons

Trois études effectuées sur des populations distinctes de *S. purum*, ont été menées au cours de ce suivi : sur des mousses autochtones, transplantées sous couvert et transplantées hors couvert.

➤ *S. purum* autochtone

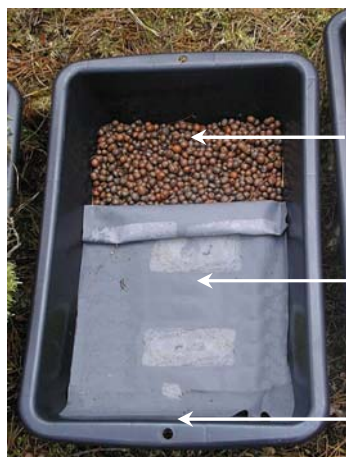
Dans la parcelle sous couvert (50 x 50 m), avec une répartition qui est fonction de l'abondance de l'espèce dans le tapis de mousse (le *Pleurozium schreberi* est l'espèce prépondérante), dix sous placettes de 1 m² ont été délimitées au moyen de piquets en plastique (Figure 9). Lors de chaque visite, trente brins sont prélevés dans chacune des 10 sous placettes et rassemblés pour former un seul et même échantillon.



Figure 9 : Répartition des sous placettes utilisées pour la collecte des échantillons de *S. purum* autochtone

➤ *S. purum* transplanté

Les transplants de *S. purum* sont réalisés à partir de tapis de mousse prélevés sur le site de Vouzon (hors de la parcelle clôturée). Pour perturber le moins possible la disposition du tapis et ne pas désolidariser les brins, les premiers centimètres de litières sont prélevés avec le tapis. L'ensemble est alors disposé dans des auges à ciment, en polyéthylène de 54 x 36 x 25 cm, comprenant :



un lit de 7 cm de billes d'argile expansée (Truffaut) disposé au fond de l'auge, pour maintenir une relative humidité.

un feutre de jardin perméable (Nortène®) disposé à l'interface billes - mousse.

quatre trous réalisés à 0,5 cm sous le niveau du lit de billes permettent l'évacuation du trop plein.

Figure 10 : Description du dispositif accueillant les transplants de mousse

Ces transplants au nombre de 20, sont ensuite disposés dans deux sites distincts :

- dans la parcelle avec les mousses autochtones ($n = 10$), il s'agira des transplants sous couvert.
- dans la parcelle hors couvert sur une plate-forme à 4 m du sol, pour être à égale hauteur des collecteurs de dépôt atmosphérique ($n = 10$), il s'agira des transplants hors couvert.



Figure 11 : Transplants de *S. purum* disposés sous (1) et hors (2) couvert végétal

Lors de chaque visite, vingt brins sont prélevés par auge (moins que pour les mousses autochtones pour ne pas épuiser la biomasse) et rassemblés dans un même échantillon.

Les prélèvements de mousse sont effectués avec une fréquence bimensuelle. Toutefois, les différentes études n'ayant pas toutes été lancées en même temps, le nombre d'échantillons disponibles est variable.

	lancement	fin	nombre de prélèvements
Sp autochtone	09/10/2001	22/10/2002	26
Sp sous couvert	06/11/2001	22/10/2002	24
Sp hors couvert	10/04/2002	22/10/2002	13

Dans le cas du *S. purum* autochtone et transplanté hors couvert, un ultime prélèvement a été réalisé le 28/01/2003.

I.4.2 - Préparation des échantillons

I.4.2.1 - Choix de la fraction de brin

Pour mettre en évidence une éventuelle accumulation préférentielle des métaux le long du brin, chaque brin de mousse est découpé en deux fractions distinctes. La première fraction dite apicale rassemble pour chaque prélèvement les 2 centimètres d'apex de tous les brins. La seconde fraction dite basale correspond à ce qui reste des brins après cette découpe (de 6 à 10 cm). La valeur retenue de deux centimètres, correspond à la longueur minimale de la partie "verte" du brin de mousse, mesurée sur le site lors du démarrage de cette étude. La fraction apicale est donc représentative de la partie active du brin du point de vue de l'activité chlorophyllienne, à l'opposé de la fraction basale qui correspond plus à la partie physiologiquement inactive du brin (Bates, 1979).

I.4.2.2 - Protocole usité

Prélevé brin par brin avec des gants non talqués, l'échantillon est transporté au laboratoire dans une boîte hermétique en polypropylène, ayant subi un lavage décontaminant, enveloppée dans deux sachets zips. Les échantillons sont alors déshydratés dans une étuve salle blanche à 40°C pendant 24 heures. Sous une hotte à flux laminaire, chaque brin de mousse est ensuite découpé en deux fractions (une fraction apicale de 2 cm et une fraction basale) à l'aide d'une paire de ciseaux en céramique. Les 2 fractions ainsi obtenues sont pesées puis broyées au moyen d'un broyeur à rotor (Pulverisette® 14 de chez Fritsch). Equipé de matériaux non contaminants (un tamis circulaire et un rotor en titane pur avec un bol collecteur et un entonnoir en Téflon), il combine deux techniques de broyage. Avec l'emploi du tamis (à perforations trapézoïdales de 0.5 mm), il broie par effet de choc, tandis que les batteurs du rotor déchiquettent l'échantillon par effet de cisaillement. Les échantillons sont alors transférés dans un double sachet zip en polyéthylène (RAJA) et stockés (1 à 5 mois) dans des barils étanches jusqu'à leur analyse ultérieure. La concentration élémentaire des échantillons est analysée par ICP-AES (Li, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb) et dans le cas du mercure par AMA (IFREMER à Nantes). Toutefois, l'ICP-AES ne pouvant analyser que des solutions, une étape de minéralisation de l'échantillon est nécessaire.

La minéralisation des échantillons consiste, dans un pot à digestion étanche, à attaquer en milieu acide à chaud une aliquote de mousse. Inspiré des méthodologies préexistantes dans la bibliographie, le protocole employé se compose des étapes suivantes :

① nettoyage des pots à digestion

Après avoir subi un cycle complet de lavage (Annexe 6), les pots à digestion en Téflon™ FEP (Savillex®, 60 ml, 6 bars) vont subir un dernier nettoyage à chaud la veille de leur utilisation. A partir d'un distributeur en Téflon™ PTFE, 5 mL d'un mélange à 70 % d'acide nitrique ultrapur (65%, Suprapur™ de Merck®) et 30 % d'eau Milli-Q® sont distribués dans chaque

pot. Après passage à l'étuve, 98°C pendant 16 heures, les pots sont rincés 3 fois à l'eau MilliQ[®] puis séchés.

② attaque acide des échantillons

Juste avant l'étape de minéralisation, les échantillons de mousse sont de nouveau déshydratés à l'étuve pendant 24 heures à 40°C. Dans chaque pot à digestion sont introduits environ 60 mg de mousse et 7 mL d'un mélange à 70 % d'acide nitrique ultrapur et 30 % d'eau Milli-Q[®]. Après passage à l'étuve pendant 14 heures à 134°C, le contenu des pots est transvasé dans des flacons Téflon de 60 mL, puis complétés avec de l'eau Milli-Q[®] pour aboutir à un volume final d'environ 60 mL.

Pour s'assurer de l'étanchéité des pots à digestion, le système est pesé avant et après passage à l'étuve. Les diverses pesées sont réalisées avec une balance électronique reliée à un micro-ordinateur qui permet le téléchargement des pesées directement sous format Excel évitant ainsi les erreurs de transcription.

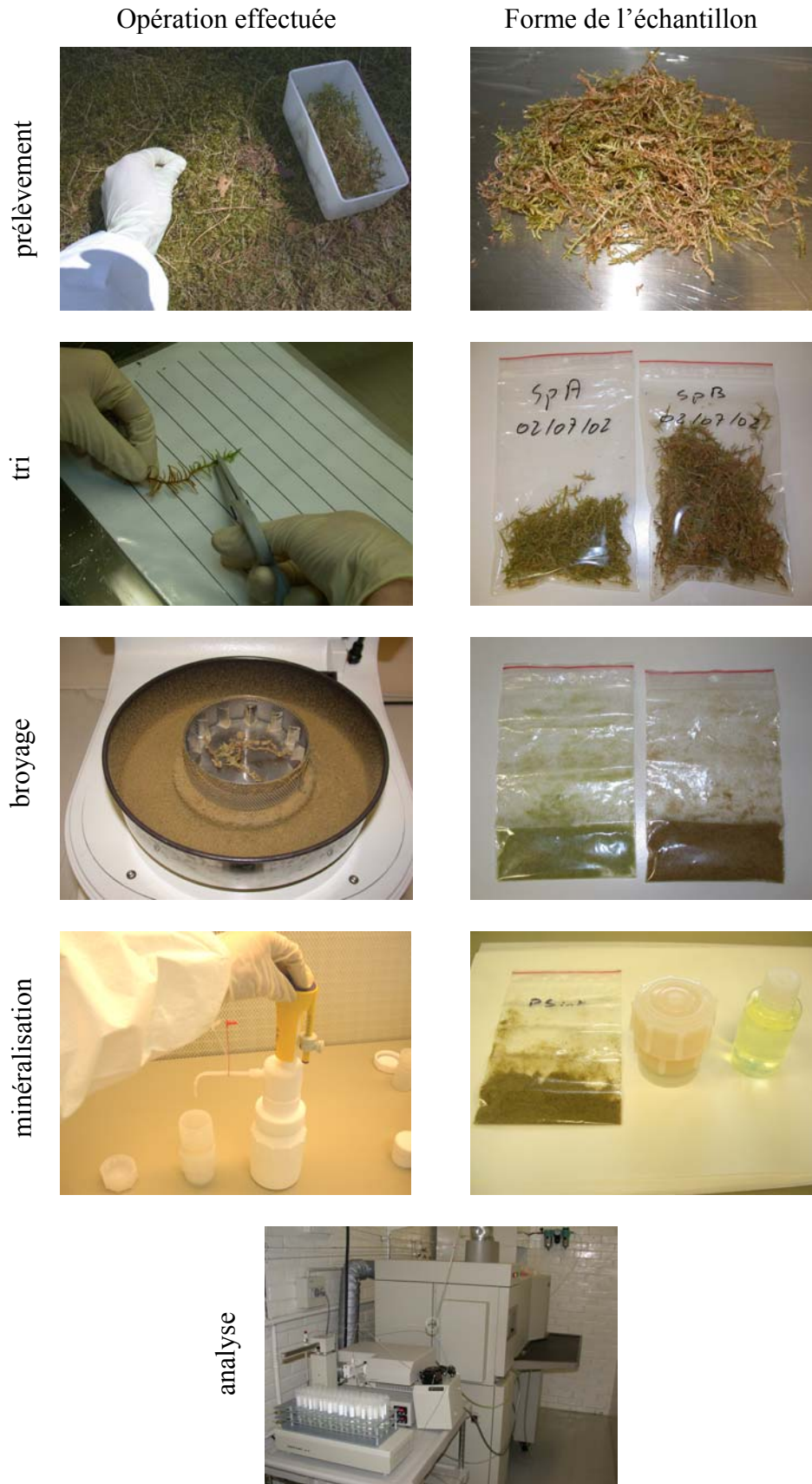


Figure 12 : Protocole de traitement des échantillons de mousse depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse

I.4.3 - Analyse des échantillons

I.4.3.1 - ICP-AES

↳ Principe

La Spectrométrie d'Emission Atomique de Plasma d'argon à Couplage Inductif (ICP-AES) est une technique multiélémentaire, permettant le dosage simultané de nombreux éléments.

L'échantillon liquide est, dans un premier temps, nébulisé puis séché à l'aide d'un nébuliseur ultrasonique. Les aérosols produits sont ensuite transportés sous flux d'argon vers une flamme à 8000 K. Les éléments présents y sont atomisés et portés à un état excité. Chaque élément émet alors des photons de longueurs d'onde caractéristiques dont le flux est proportionnel à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

↳ Caractéristiques opératoires et étalonnage

L'appareil utilisé est un Optima 3000 commercialisé par la firme Perkin-Elmer, équipé d'un nébuliseur ultrasonique Cetac. Les principaux paramètres d'analyse de l'appareil sont :

- puissance transmise à la torche à plasma : 1350 W
- débit de l'échantillon : 0.8 mL/min
- nombre de mesure par échantillons : 5

L'ICP-AES est calibrée par étalonnage externe, à partir de solutions multiélémentaires réalisées par dilution de solutions mères en milieu nitrique à 1 % (Losno *et al.*, 2003). Six solutions étalons sont ainsi préparées :

- 4 étalons à 2, 5, 10 et 100 ppb en Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb
- 1 étalon contenant 1 ppm de S, 93,4 ppb de Si, 160 ppb de Li et 500 ppb de P
- 1 étalon résultant de la dilution par 10 de la solution précédente

↳ Traitement des résultats

Pour transformer la concentration en éléments dans la solution ($\mu\text{g.L}^{-1}$), relevée en sortie d'ICP, en valeurs de concentration dans la mousse ($\mu\text{g.g}^{-1}$), un traitement des résultats est nécessaire. Il s'agit successivement :

➤ de choisir la raie à retenir

Pour chaque élément, différentes raies d'émissions sont disponibles. Suivant la justesse des résultats obtenus, et notamment à partir du coefficient de variation calculé sur les cinq analyses effectuées par échantillon, un certain nombre de raies n'ont pas été prises en compte. Suivant les éléments, la valeur de concentration retenue sera la médiane d'une, de deux ou de trois raies.

➤ de calculer le seuil de détection

Lors de chaque série de minéralisation (54 bombes), 5 blancs d'attaque sont réalisés. Il s'agit d'échantillons ayant suivi le protocole de minéralisation précédemment décrit mais sans ajout de mousse. A partir de ces blancs, un seuil de détection analytique est calculé comme étant 3 fois la valeur de l'écart type sur ces cinq mesures plus la médiane des blancs. Si la valeur de concentration fournie par l'ICP AES est supérieure à cette valeur limite, elle est

considérée comme détectable et est acceptée. Dans le cas contraire, elle est rejetée et on retient comme valeur de concentration la valeur correspondant au seuil de détection.

➤ d'appliquer un facteur de dilution

Dans un premier temps, la médiane des 5 blancs de minéralisation est retranchée à chaque valeur de concentration. Puis, un facteur de dilution est appliqué pour transformer la concentration en $\mu\text{g/L}$ de solution en $\mu\text{g/g}$ de mousse, suivant l'équation :

$$\text{Concentration } (\mu\text{g/g}) = \text{Concentration } (\mu\text{g/L}) \times \frac{\text{Volume final de la solution (L)}}{\text{Poids de l'échantillon de mousse (g)}}$$

Dans le cas où la concentration en sortie d'ICP AES est inférieure à la limite de détection un signe "<" est appliqué devant la concentration ainsi recalculée pour préciser le caractère uniquement informatif de cette valeur.

I.4.3.2 - AMA

↳ Principe

Après calcination, on procède à la volatilisation du mercure présent dans un échantillon solide. Le mercure élémentaire formé est entraîné sous forme de vapeur par un courant d'oxygène et amalgamé sur un piège de sable doré. Après chauffage du piège pour dissocier l'amalgame or-mercure formé, la vapeur de mercure est envoyée dans la cellule d'un spectrophotomètre d'absorption atomique où elle est quantifiée à une longueur d'onde de 254 nm (Cossa *et al.*, 2002).

↳ Procédure

L'appareil utilisé est l'AMA-254[®] commercialisé par la firme Altec. Environ 50 mg de mousse sont déposés dans une cuvette en nickel, spécialement conçue à cet effet, et pesés. Déposée sur son portoir, la cuvette est introduite dans le four de l'appareil qui procède ensuite automatiquement. Tous les dix échantillons, une cuvette en nickel vide est analysée pour fournir une valeur de blanc.

↳ Étalonnage

A partir d'une solution mère concentrée en mercure (Merck), six points de gamme (2,5-5-7,5-10-12,5-15 ng de Hg) sont réalisés par dilution. La stabilité de calibration du détecteur étant importante, la gamme d'étalonnage est viable durant plusieurs semaines. Il est toutefois nécessaire de procéder à une vérification par utilisation de matériels de référence certifiés lors de chaque série de mesures.

↳ Traitement des résultats

Pour chaque analyse, la quantité de mercure présente dans l'échantillon est automatiquement calculée par report de l'absorbance obtenue sur la courbe d'étalonnage. L'absorbance du blanc (réponse de l'appareil avec une cuvette vide) est retranchée automatiquement. A partir de la masse nominale de mousse introduite, la concentration en mercure dans l'échantillon de mousse est directement fournie par l'appareil.

I.4.4 - Validation du protocole d'échantillonnage et d'analyse

Afin de quantifier l'incertitude globale résultant des erreurs liées à chacune des étapes du traitement des échantillons, différentes études ont été menées :

➤ Dosage d'échantillons certifiés

Deux types de standards sont employés, (1) une solution d'eau de rivière fournie par le NRC-CNRC (National Research Council-Conseil National de Recherches Canada) : SLRS-4 (Saint Laurent River Water), (2) des matériaux de référence d'origine végétale fournis par NIST (National Institute of Standards and Technology) : SRM 1515 (feuilles de pommier) et SRM 1573a (feuilles de plants de tomate). Ces standards végétaux ont été retenus car ils présentaient des concentrations proches des échantillons de mousses analysés.

➤ Variabilité spatiale du site

Pour avoir une idée de la variabilité des concentrations au niveau spatial sur le site, un échantillon de *S. purum* autochtone a été prélevé dans chacune des dix sous-placettes de 1 m² utilisées pour suivre la concentration en éléments dans les mousses. Une fois trié, le brin entier est broyé, minéralisé puis dosé en ICP-AES. Cette opération a été renouvelée 2 fois, le 23 octobre 2001 et le 13 mars 2002.

➤ Homogénéité des échantillons

Un échantillon de fraction apicale et basale de *S. purum* autochtone a été, après broyage, minéralisé 5 fois. Chacun des minéralisats est ensuite analysé.

➤ Reproductibilité de l'échantillonnage

En respectant le protocole de collecte des échantillons de mousse autochtone précédemment décrit, six échantillons de mousse ont été prélevés consécutivement le 01/10/2002. Ces prélèvements ont ensuite été déshydratés, découpés, broyés, minéralisés puis analysés indépendamment.

I.5 - Suivi du dépôt atmosphérique

I.5.1 - Généralités sur le dosage des éléments traces

Le dosage des éléments dits traces, c'est-à-dire présentant lors de l'analyse des concentrations de l'ordre du ppb ou ppt, nécessite des conditions opératoires très strictes pour limiter au maximum les contaminations ou les pertes en éléments. Ces procédures impliquent les points suivants :

- Toute manipulation des échantillons ou du matériel intervenant dans la chaîne analytique doit obligatoirement se faire par l'intermédiaire de gants non poudrés. Pour limiter les contaminations (fibres, cheveux, etc) lors de la collecte des échantillons, l'utilisation, sur le terrain, d'une combinaison et d'une charlotte est nécessaire.
- Les différentes étapes intervenant dans l'analyse des échantillons doivent au maximum être réalisées dans des salles sous atmosphère contrôlée (salles blanches), dans le respect des consignes (revêtement de combinaison spécifique, pas d'objet métallique, etc). Les échantillons sont manipulés sous hotte à flux laminaire.
- Tout matériel en contact avec les échantillons (mousses, filtres, solutions), doit avoir au préalable fait l'objet d'une décontamination par lavage acide (Annexe 6).

I.5.2 - Plateforme expérimentale

Pour échantillonner et caractériser le dépôt en éléments traces métalliques, différents collecteurs et appareils de mesure ont été mis en place sur le site de Vouzon. Le système se compose d'une station météo, d'un pluviomètre, d'un collecteur d'aérosol (dont les résultats ne seront pas traités dans ce rapport) et de deux collecteurs de dépôt total, l'un spécifique au mercure et le second dédié aux autres éléments (Figure 13). Pour limiter l'influence du sol et la présence d'insectes ou de débris végétaux, l'appareillage est installé hors couvert végétal, sur une plate-forme à 4 mètres du sol. Pour se soustraire des éventuelles perturbations induites par les manipulateurs, les collecteurs sont disposés à 1,7 m au dessus de la plate-forme, à l'abri de la lumière dans un tube PVC, permettant ainsi de limiter la prolifération d'algues dans le flacon. Une couronne anti-oiseaux, composée de pics en PVC, vient chapoter le tube.



Figure 13 : Plateforme d'étude du dépôt atmosphérique

I.5.3 - Station météo

Les données météorologiques sont relevées à partir d'une station météo (Weather MonitorII®) de la marque DAVIS INSTRUMENTS. Le système comprend :

- un pluviomètre à vidange automatique (capteur basculant auto vidant) avec un pas de mesure de 0.2 mm ;
- un capteur mesurant la température et l'humidité relative ainsi que le point de rosée ;
- un anémomètre girouette affichant :
 - la direction du vent, avec une précision de 7 %, soit une résolution de 1,
 - la vitesse du vent, avec une précision de 5 %, soit 0.1 m/s pour une gamme de 0.9-78 m/s.

Les données sont recueillies toutes les ½ heure et stockées sur une base d'acquisition (Weatherlink) qui est téléchargée toutes les trois semaines à partir d'un ordinateur portable. L'alimentation électrique, nécessaire au fonctionnement de la station météo, est fournie par quatre panneaux solaires couplés à une batterie. En raison du faible ensoleillement hivernal, les batteries sont régulièrement rechargées au laboratoire. Pour protéger l'équipement électrique mais aussi permettre le stockage du petit matériel, une roulotte de chantier a été installée sur le site.

I.5.4 - Collecte du dépôt atmosphérique

I.5.4.1 - Dispositif

Le dispositif retenu pour la collecte du dépôt total (dépôt sec et humide) est constitué d'un entonnoir cylindrique à intérieur conique auquel est vissé un capillaire et un flacon récepteur de 500 mL. Usinés par la société des Plastiques Nobles, l'entonnoir et le capillaire sont en Téflon, tout comme le flacon. L'usage du capillaire permet de se prémunir de la perte en éléments volatils. La Figure 14 présente le schéma de montage du dispositif.

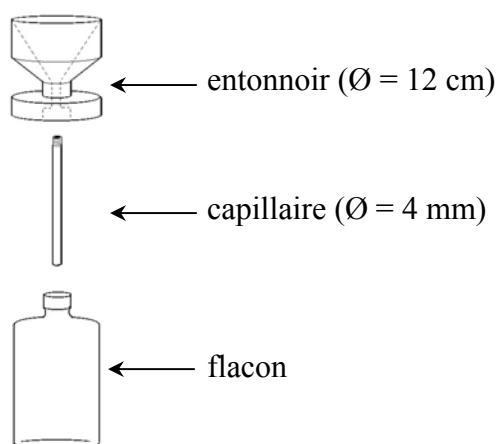


Figure 14 : Schéma et photographie d'un collecteur de dépôt

I.5.4.2 - Méthodologie

Le protocole d'échantillonnage se compose des étapes suivantes :

① Préparation du collecteur en salle blanche.

Tout équipement utilisé pour la collecte du dépôt doit avoir obligatoirement subi au préalable un lavage acide (Annexe 6).

➤ Deux flacons Téflon, de 500 et 60 mL, sont rincés à l'eau Milli-Q[®] puis séchés sous hotte à flux laminaire. Dans chacun des flacons, une solution acidifiée à 1 % (v/v) en acide nitrique (HNO₃ 65 %, Suprapur[®] de Merck) est préparée. Le volume final de la solution, qui est vérifié par pesée, est de 50 mL dans le flacon de 500 mL et de 60 mL dans le flacon de 60 mL. Les deux flacons sont ensuite scellés dans un double sac thermo soudé.

➤ Après rinçage à l'eau Milli-Q[®] puis séchage sous hotte, l'entonnoir et le capillaire sont assemblés et scellés dans un double sac thermo soudé.

② Installation du collecteur sur le site d'étude.

➤ Avec précaution, le collecteur précédent est retiré du tube PVC en prenant garde de se placer face au vent et de ne pas toucher l'intérieur de l'entonnoir. Après avoir été rincé avec les 60 mL de solution acidifiée (flacon Téflon de 60 mL), l'entonnoir est dissocié du flacon récepteur. Les différents éléments sont alors emballés dans des sachets zips.

➤ Une fois assemblé (l'entonnoir est vissé sur le flacon de 500 mL), le nouveau collecteur est installé à la place de l'ancien, dans le tube PVC.

➤ De retour au laboratoire, l'entonnoir et son capillaire sont lavés (Annexe 6). Le flacon est pesé, afin de déterminer la masse de précipitation collectée, puis stocké à l'obscurité et à température constante, en salle blanche, jusqu'à sa filtration.

Suite à de fortes pluies, le flacon récepteur peut déborder, rendant irréalisable le rinçage de l'entonnoir. Pour maintenir l'acidité du milieu, 1 mL d'acide nitrique (HNO₃ 65 %, Suprapur[®] de Merck) est ajouté à l'échantillon.

③ Filtration de l'échantillon

Afin de ne pas obstruer le capillaire de l'appareil d'analyse (ICP-AES), les échantillons doivent obligatoirement être filtrés avant l'analyse. Les filtres utilisés sont des membranes filtrantes Nucléopore de porosité 0,4 µm qui est la taille de pore minimale permettant une filtration facile à pression atmosphérique. Après des premiers essais, il s'est avéré nécessaire de laver les filtres avant leur utilisation (lavage à l'eau acidifiée puis rinçage à l'eau Milli-Q[®]). La filtration est effectuée par séries de dix échantillons (le temps de stockage avant traitement varie donc de une à 10 semaines) sous une hotte à flux laminaire. Les filtres sont ensuite séchés puis stockés individuellement, dans des boîtes hermétiques spécifiques, jusqu'à leur analyse par fluorescence X, tandis que les filtrats sont reconditionnés dans des flacons en polyéthylène et stockés en salle blanche à 20°C.

La Figure 15 reprend les différentes étapes du protocole auquel l'échantillon est soumis.

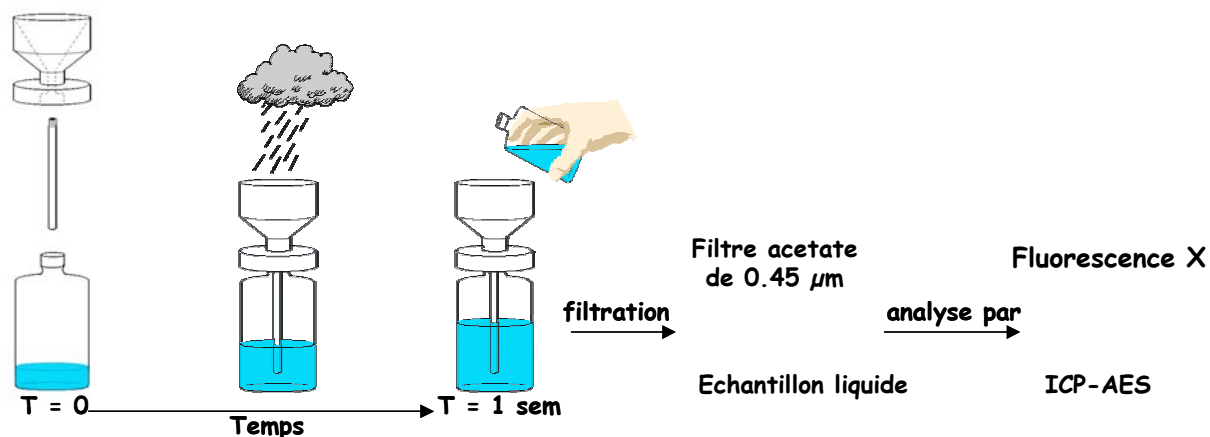


Figure 15 : Protocole de collecte du dépôt atmosphérique total

Sur le site, les collectes de dépôt atmosphérique total ont débuté le 25 septembre 2001 pour se terminer le 22 octobre 2002, soit avec une fréquence de collecte hebdomadaire, un total de 56 semaines échantillonnées.

I.5.4.3 - Blancs

La qualité des procédures de lavage et d'échantillonnage doit être régulièrement contrôlée. Pour ce faire, des "blancs de mesure" qui sont des solutions acidifiées à 1 % (v/v) en acide nitrique (HNO_3 65 %, Suprapur[®] de Merck), sont testés dans diverses conditions. On distingue notamment :

- les blancs de laboratoire qui comprennent :
 - les blancs de manipulation : la solution acide est simplement versée dans des flacons Téflon ou polyéthylène qui sont ensuite stockés en salle blanche ;
 - les blancs de filtration : la solution acide est filtrée en suivant le même protocole que celui utilisé pour les échantillons. Le filtrat est ensuite stocké dans un flacon polyéthylène en salle blanche.
- les blancs de terrain qui comprennent :
 - les blancs d'échantillonnage : la solution acide est versée dans des flacons Téflon qui sont scellés dans un double sac thermo soudé. Apportés sur le terrain, ces flacons sont ouverts puis fermés et rapportés en salle blanche ;
 - les blancs de collecte : la solution acide est versée dans des flacons Téflon qui sont scellés dans un double sac thermo soudé. Apportés sur le terrain, ces flacons servent à rincer des entonnoirs propres spécifiquement destinés à cette opération.

I.5.4.4 - Analyse

Trois techniques analytiques différentes ont été employées pour analyser l'ensemble des échantillons collectés.

➤ l'ICP AES pour l'analyse des filtrats

Les caractéristiques opératoires sont identiques à celles décrites précédemment dans le cadre de l'analyse des échantillons de mousse (cf. paragraphe I.4.3.1 -). Seul le traitement final des résultats diffère.

Deux séries d'analyse par ICP-AES ont suffi pour traiter l'ensemble des échantillons collectés. Lors de chaque série d'analyse, dix blancs de filtration sont analysés en parallèle des échantillons. Ces blancs vont permettre de quantifier le niveau de base de la méthode analytique utilisée : (1) à chaque valeur de concentration est retranchée la médiane de ces dix blancs, (2) la limite de détection analytique est calculée en prenant 3 fois la valeur de l'écart type de ces dix mesures.

➤ la Spectrométrie d'absorption atomique pour le dosage du plomb

Les valeurs de concentration en plomb, dans les filtrats, relevées en sortie d'ICP-AES sont inférieures aux limites de détection (LD) ; l'utilisation d'une technique possédant des LD plus faibles s'est avérée nécessaire.

La technique consiste à envoyer un faisceau lumineux monochromatique, d'intensité I_0 , sur l'échantillon préalablement atomisé. La longueur d'onde du faisceau est choisie pour correspondre à l'une des raies de résonance de l'élément à analyser. Une fraction de l'énergie incidente est alors absorbée par les atomes de l'élément et une intensité I ressort de l'échantillon. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A , définie telle que $A = \log(I/I_0)$, est proportionnelle à la concentration du métal mesuré dans l'échantillon. En se référant à une courbe d'étalonnage, réalisée pour chaque série d'analyse, la concentration de l'élément mesuré peut être déduite.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Unicam 929 équipée d'une lampe à cathode creuse.

➤ la Fluorescence X pour l'analyse des filtres

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, afin d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la composition élémentaire. Lorsqu'un échantillon est irradié avec une source de photons à grande énergie, une photoluminescence située dans le domaine des rayons X, caractéristique des éléments présents, est émise par ce dernier. L'appareil dont nous disposons est un Philips PW 2404, avec un tube de Rhodium (puissance 2 à 3,5 kW). Des porte-filtres en Téflon ont été utilisés afin de minimiser tous risques de contamination.

Lors de chaque série d'analyse, dix filtres issus des blancs de filtration utilisés pour l'ICP-AES sont analysés en parallèle des échantillons.

I.5.5 - Collecte du mercure atmosphérique

I.5.5.1 - Dispositif

Le dispositif retenu est identique à celui décrit pour la collecte des éléments traces. Toutefois, dans le cas du mercure, pour limiter au maximum les contaminations, l'étape de

filtration post-collecte est à éviter. C'est pourquoi, afin de limiter la présence d'insectes et de débris végétaux dans l'échantillon, un film en Téflon (maille d'ouverture de 105 microns et diamètre de fil de 76 μm) est disposé au fond du collecteur.

I.5.5.2 - Méthodologie

Le protocole d'échantillonnage se compose des étapes suivantes :

① Préparation du collecteur en salle blanche.

Tout équipement utilisé pour la collecte du mercure doit avoir obligatoirement subi au préalable un lavage acide (Annexe 6).

➤ Deux flacons Téflon, de 500 et 60 mL, sont rincés à l'eau Milli-Q® puis séchés sous hotte à flux laminaire. Dans chacun des flacons, une solution acidifiée à 1 % (v/v) en acide chlorhydrique (HCl 33 %, Ultra Pur Acid de Romil) est préparée. Le volume final de la solution, vérifié par pesée, est de 50 mL dans le flacon de 500 mL et de 60 mL dans le flacon de 60 mL. Après fermeture hermétique à l'aide d'une pince multiprise, les deux flacons sont scellés dans un double sac thermo soudé. Après rinçage, un flacon Téflon vide est aussi apporté sur le terrain.

➤ Après rinçage à l'eau du robinet puis séchage sous hotte, l'entonnoir, le film Téflon et le capillaire sont assemblés et scellés dans un double sac thermo soudé.

② Installation du collecteur sur le site d'étude.

➤ Avec précaution, le collecteur précédent est retiré du tube PVC en prenant garde de se placer face au vent et de ne pas toucher l'intérieur de l'entonnoir. Après avoir dissocié le flacon de l'entonnoir, ce dernier est rincé avec les 60 mL de solution acidifiée (flacon Téflon de 60 mL). Le rinçage est recueilli dans le troisième flacon. Les différents éléments sont alors emballés dans des sachets zips.

➤ Une fois assemblé (l'entonnoir est vissé sur le flacon de 500 mL), le nouveau collecteur est installé à la place de l'ancien, dans le tube PVC.

➤ De retour au laboratoire, l'entonnoir et son capillaire sont lavés (Annexe 6). Le flacon est pesé, afin de déterminer la masse de précipitation collectée, puis stocké à l'obscurité et à température constante en salle blanche jusqu'à son analyse.

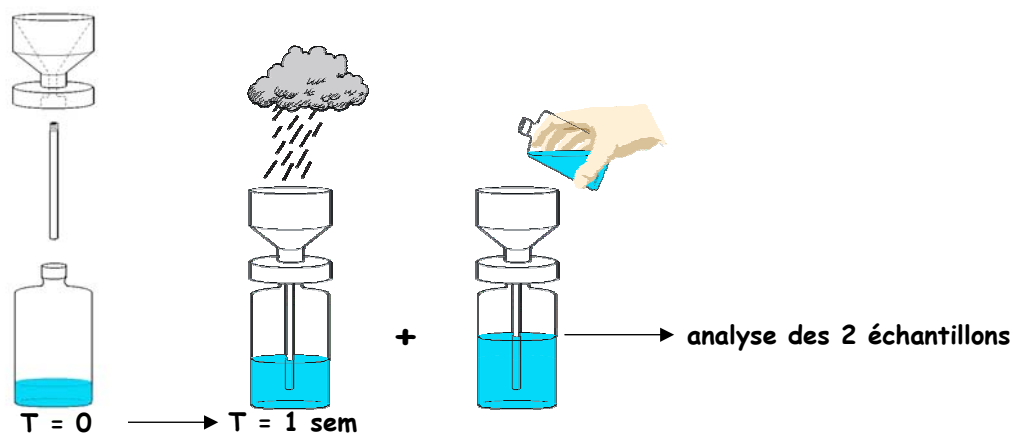


Figure 16: Protocole de collecte du mercure atmosphérique

Sur le site, les collectes de mercure ont débuté le 12 mars 2002 pour se terminer le 1^{er} octobre 2002, soit avec une fréquence de collecte hebdomadaire, un total de 27 semaines échantillonnées.

I.5.5.3 - Blancs

Afin de contrôler la qualité des procédures de lavage et d'échantillonnage, des "blancs de mesure" sont régulièrement réalisés (cf. paragraphe I.5.4.3 -) avec des solutions acidifiées à 1 % (v/v) en acide chlorhydrique (HCl 33 %, Ultra Pur Acid de Romil).

I.5.5.4 - Analyse

Réalisé au laboratoire de l'IFREMER à Nantes, le dosage du mercure total dissous repose sur la technique, adaptée des méthodes de (Bloom & Fitzgerald, 1988), de préconcentration du mercure sur piège de sable doré suivie de l'analyse par fluorescence atomique (Quemerais & Cossa, 1999). La première étape du protocole consiste à dissocier le mercure de ses complexes organiques puis à le réduire sous sa forme élémentaire (Hg^0) par ajout successif de BrCl et de SnCl_2 à l'échantillon. Volatil à température ambiante, le mercure élémentaire formé est ensuite entraîné par bullage d'argon sur un piège de sable doré. Après désorption à haute température, la vapeur de mercure est quantifiée par spectrophotométrie de fluorescence atomique. La concentration en mercure de l'échantillon est calculée par comparaison de la hauteur du pic obtenu avec celle d'un échantillon standard (solution à 100 pg.mL^{-1} de Hg, acidifiée à 1 %).

I.5.6 - Difficultés opérationnelles

Sur l'ensemble des échantillons collectés, deux prélèvements n'ont pas été pris en compte lors de l'exploitation des résultats. Il s'agit pour le dépôt total du prélèvement du 18/12 au 02/01/2002 (échantillon congelé) et pour le mercure du prélèvement du 28/05 au 04/06/2002 (développement gélatineux suspect).

Pour les prélèvements récoltés les semaines du 09/10 au 16/10/2001 et du 23/10 au 30/10/2001, les filtres se sont brisés. Etant dans l'impossibilité de les analyser par fluorescence X, il a été décidé de ne pas tenir compte de ces deux prélèvements.

I.5.7 - Validation du protocole opératoire

I.5.7.1 - Incertitude analytique

Pour le dosage des flux atmosphériques élémentaires quatre méthodes d'analyse ont été nécessaires : l'ICP-AES (analyse de Li, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba dans les filtrats) ; la GF-AAS (analyse du plomb dans les filtrats) ; la Fluorescence X (analyse de Mg, Al, Si, P, K, Ti, Cr, Mn, Fe dans les filtres) et l'AFS (analyse du mercure). L'incertitude analytique liée à l'emploi de chacune de ces techniques a été évaluée.

➤ Limite de détection

Définie comme étant 3 fois la valeur de l'écart type sur des blancs analysés en parallèle des échantillons, les valeurs de limite de détection sont présentées dans le Tableau 2. Pour tenir compte des étapes nécessaires au traitement des échantillons en amont de l'analyse (chap mat et méthode), les blancs utilisés sont respectivement pour l'ICP-AES et l'AA les blancs de filtration, pour l'AFS les blancs de manipulation et pour la fluorescence X les blancs de filtres. Le pourcentage d'échantillons dont les teneurs sont supérieures aux LD, en référence au nombre total d'échantillon analysé, est aussi reporté dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Limite de détection (LD exprimée en ppb de l'ICP-AES et de l'AA) et pourcentage d'échantillons dont la concentration est supérieure à la LD (%).

	LD		%			LD		%	
	ICP-AES, AA	ICP-AES	Fluo X	AA, AFS		ICP-AES, AA	ICP-AES	Fluo X	AA, AFS
Li	0,02	56			Mn	0,01	100		8
Na	5	100			Fe	0,4	100		98
Mg	0,8	100	100		Co	0,1	7		
Al	2	96	100		Ni	0,4	6		
Si	4	69	100		Cu	0,2	89		
P	1	100	75		Zn	3	61		
S	54	98			Sr	0,04	100		
K	5	100	98		Cd	0,01	20		
Ca	5	100			Ba	0,2	100		
Ti	0,2	89	87		Pb	0,6	22		
V	0,04	100			Pb par AA	0,07			100
Cr	0,2	4	8		Hg par AFS				100

Pour les éléments Cr, Co, Ni, Cd, plus de 80 % des échantillons analysés ont des concentrations inférieures aux LD. Les flux de dépôt atmosphérique de ces quatre éléments ne seront plus traités par la suite. Pour le plomb, le fait d'avoir utilisé une technique d'analyse autre que l'ICP-AES permet d'abaisser la LD et donc d'analyser l'ensemble des échantillons.

➤ Précision et justesse

La justesse de chaque technique analytique a été testée par l'emploi d'échantillons certifiés :

- pour l'ICP-AES et l'Absorption Atomique

Il n'existe pas d'échantillon de référence certifié d'eau de pluie. C'est pourquoi le SLRS, qui est une eau naturelle superficielle présentant des similitudes avec la pluie, est employé. Les résultats obtenus à partir de l'analyse de ce standard ont été traités dans le chapitre concernant les mousses (cf. paragraphe I.4.3.1 -) et ne seront pas abordés de nouveau. Les erreurs liées à la reproductibilité des mesures seront néanmoins minimisées puisque l'analyse des échantillons a été effectuée en deux passages seulement (au lieu de 6 pour les mousses).

Pour l'Absorption Atomique nous ne disposons pas d'échantillons certifiés, la teneur en plomb du SLRS étant inférieure à la limite de détection analytique. Néanmoins, la linéarité de la gamme étalon est régulièrement vérifiée et des étalons sont repassés régulièrement au cours de l'analyse pour vérifier l'absence de dérive du signal.

- pour la fluorescence X

La justesse des mesures du spectromètre est vérifiée par une perle, réalisée à partir de loess du Cap Vert (caractéristique des influences crustales), régulièrement analysée.

Les informations recueillies sur les limites de détection et la justesse des analyses nous permettent de conclure sur la validité des techniques analytiques employées.

I.5.7.2 - Incertitude liée au protocole opératoire

➤ Blancs de laboratoire et de terrain

L'analyse par ICP-AES et AA des blancs de laboratoire et de terrain donne pour tous les éléments, sans exception, des valeurs de concentration inférieures aux limites de détection.

➤ Comparaison collecteur - station météo

La comparaison du flux pluviométrique hebdomadaire mesuré par la station météo et par les deux collecteurs, permet de valider la récupération du flux pluvial par nos collecteurs. La régression entre les différents paramètres est présentée en Figure 17.

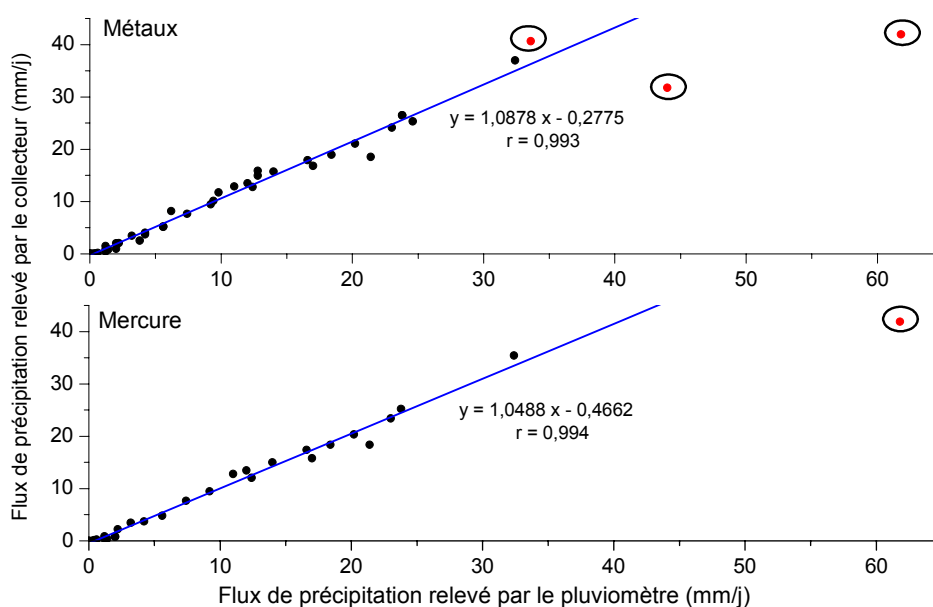


Figure 17 : Droite de régression linéaire et coefficient de corrélation entre le flux de précipitation relevé par le pluviomètre et les collecteurs (métaux et mercure). Les points rouges cerclés correspondent aux prélèvements où le flacon récepteur a débordé et ne sont pas pris en compte dans la corrélation.

Les coefficients mettent en évidence une excellente concordance entre les deux types d'échantillonnage de précipitation, avec des pentes de corrélation proches de 1. Le fait d'obtenir des résultats identiques, avec des collecteurs de diamètre et de forme intérieure différents, valide l'emploi des collecteurs en Téflon.

I.6 - Aspersion d'une solution artificielle contaminée

Dans l'environnement, une contamination est rarement mono élémentaire et résulte d'un mélange d'éléments. C'est pourquoi les solutions contaminantes utilisées dans cette étude sont constituées d'un pool d'éléments, dont la composition se rapproche toutefois le plus possible d'une eau de pluie avec des éléments majeurs (Na, Ca, Mg) et un mélange de métaux (V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba et Pb). Trois solutions d'eau MilliQ® enrichies avec les mêmes éléments mais à des teneurs variées sont réalisées. Le calcul des concentrations tient compte du flux atmosphérique sur le site d'étude. Pour certains éléments, les quantités retenues ont été majorées pour induire une variation détectable dans les mousses. La composition élémentaire de chacune des trois solutions contaminantes est présentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3 : Concentration élémentaire ($\mu\text{g.L}^{-1}$) déterminée après analyse par ICP-AES d'une aliquote des 3 solutions contaminantes et pH des solutions

	Concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		
	Solution 1	Solution 2	Solution 3
Na	79 275	146 270	152 282
Mg	18 054	33 550	33 314
Ca	37 205	70 804	84 406
V	110	113	214
Cr	32	32	63
Fe	7 786	7 856	15 324
Co	30	31	60
Ni	114	117	225
Cu	489	443	953
Zn	3 961	3 987	7 646
Sr	528	552	1 042
Cd	18	16	35
Ba	368	420	728
Pb	625	635	1 234
pH	2,03	2,13	1,77

La solution 2 se distingue de la solution 1 par un doublement des teneurs en Na, Ca, Mg, tandis que la solution 3 se différencie de la première par un doublement de toutes les concentrations. Les solutions mono élémentaires étant conservées en milieu acide, le pH des trois solutions se trouve de fait être acide et de l'ordre de 2.

I.6.1 - Préparation des solutions

Les éléments sont ajoutés sous forme de sels ou à partir de solutions mono-élémentaires. Toutefois pour limiter la formation de complexes entre les métaux et les sels, deux solutions sont préparées indépendamment puis mélangées au dernier moment sur le terrain.

- Solution matrice : dans de l'eau MilliQ®, les éléments majeurs (Na, Mg, Ca) sont introduits par pesées successives sous forme de sels (Na_2SO_4 , MgCl_2 , CaCO_3).

- Solution mère métallique : elle est réalisée par ajouts successifs de solutions mono-élémentaires conservées en milieu acide. Les prélèvements sont effectués à la propipette puis vérifiés par pesée.

Le volume final des trois solutions contaminantes a été fixé à 1 litre, pour que l'aspersion soit équivalente à une pluie de 1 mm (un litre de solution aspergée sur un m² de mousse). Ce faible volume de solution aspergée, permet d'éviter le lessivage du brin, en espérant ainsi que la quantité d'éléments aspergés sera entièrement retenue par la mousse avant d'atteindre le sol.

I.6.2 - Aspersion

Sur le terrain, les solutions sont préparées directement dans un pulvérisateur en plastique (Castorama). Une aliquote de chacune des trois solutions est rapportée au laboratoire pour une mesure du pH et une analyse par ICP-AES. Chaque solution est ensuite aspergée de façon homogène sur une placette de 1 m² de *S. purum*. Pour se prémunir de toute contamination du milieu environnant, les trois placettes ont été choisies à une distance suffisante des autres stations de mousses et un système de parois étanches en polyane a été utilisé lors de l'aspersion (Figure 18).



Figure 18 : Protocole d'aspersion

I.6.3 - Prélèvements

En suivant un protocole de collecte et d'analyse identique à celui décrit au paragraphe I.4.2.2 - , un échantillon de mousse est régulièrement prélevé dans chacune des 3 placettes contaminées. Ces prélèvements ont été effectués avant et après aspersion le 25/06/02, puis le 27/06/02, 02/07/02, 09/07/02, 23/07/02, 06/08/02, 10/09/02, 22/10/02 et 28/01/03. Pour servir de témoin, un échantillon de *S. purum* autochtone (cf. paragraphe I.4.1 -) est prélevé en parallèle. Des échantillons sont aussi collectés pour le suivi de l'état physiologique du tapis de mousses.

I.6.4 - Validation du protocole d'aspersion

Pour s'assurer de l'homogénéité de l'aspersion, cinq pots en Téflon ont été disposés dans la surface de mousse aspergée (Figure 19). Après aspersion, le contenu des pots est récupéré par rinçage avec une solution acidifiée à 1 % (v/v) en acide nitrique (HNO₃ 65 %, Suprapur[®] de Merck) puis analysé par ICP-AES.



Figure 19 : Validation du protocole d'aspersion

A partir des concentrations relevées, un coefficient de variation est calculé élément par élément pour chaque placette (Tableau 4).

Tableau 4 : Coefficient de variation, exprimé en pourcent, des concentrations élémentaires relevées dans les 5 pots disposés dans les trois placettes lors de l'aspersion.

%	Placette 1	Placette 2	Placette 3
Na	35	18	27
Mg	31	15	21
Ca	32	15	22
V	30	15	21
Cr	31	14	21
Fe	30	14	20
Co	32	17	21
Ni	30	15	20
Cu	33	17	23
Zn	30	14	20
Sr	30	14	21
Cd	31	18	25
Ba	29	13	19
Pb	30	16	22

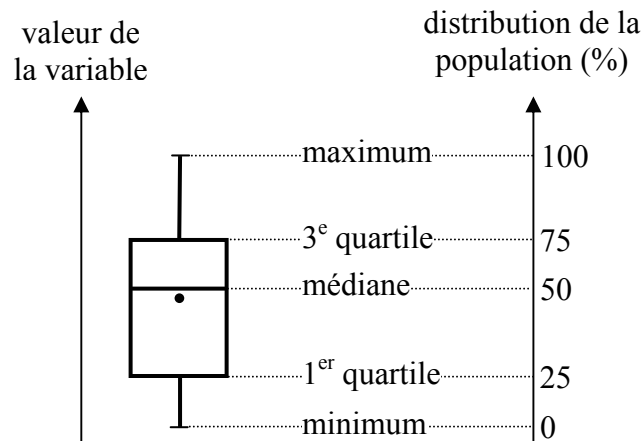
Bien que les trois placettes aient été aspergées de façon similaire, les coefficients de variation mettent en évidence des différences entre placettes. Le pourcentage moyen est de 31 ± 2 % pour la placette 1, de 15 ± 2 % pour la placette 2, et de 22 ± 2 % pour la placette 3. Au vu des faibles écart-types calculés pour chacune des placettes, les variations observées ont pour origine l'aspersion et non une variabilité analytique. Afin de minimiser l'influence de cette hétérogénéité due à l'aspersion, chaque échantillon de mousse correspond à un pool de brins prélevé dans toute la surface et non à un unique fragment de tapis.

I.7 - Traitement statistique des données

Dans ce paragraphe, nous évoquerons brièvement les concepts statistiques élémentaires et présenterons les principaux tests utilisés au cours de ce travail de recherche.

➤ Boîte à moustaches

La boîte à moustaches est une représentation graphique de la distribution d'une variable.



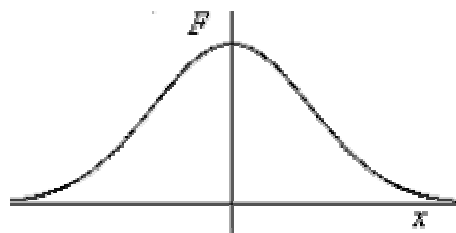
La médiane est une caractéristique de position qui occupe, par définition, le milieu de la distribution statistique. Après avoir trié les valeurs par ordre croissant ou décroissant, la médiane partage la série (n) en deux groupes d'effectifs égaux, ce qui donne :

- si n est pair \Rightarrow la médiane est la moyenne des deux points milieu
- si n est impair \Rightarrow la médiane est le point milieu

Peut aussi figurer sur cette représentation la moyenne de l'ensemble des valeurs, symbolisée ici par un point.

➤ Distribution normale

Un aspect important de la description d'une variable est la forme de sa distribution, qui nous renseigne sur la fréquence des valeurs de la variable. Les distributions de données continues présentent souvent une forme relativement régulière et adoptent une distribution en cloche (atteignant progressivement leur maximum avant de diminuer graduellement).



L'abscisse représente les différentes valeurs de X , tandis que l'ordonnée correspond à la densité de fréquence relative.

Une distribution normale, ou encore distribution de Gauss, correspond à la distribution de probabilités d'une variable aléatoire continue dont la courbe est parfaitement symétrique par rapport à la moyenne (la moyenne est égale à la médiane), unimodale et en forme de cloche.

La plupart des tests statistiques sont construits à partir d'hypothèses sur les distributions des variables étudiées chez les individus. On distingue deux grandes catégories de tests : les tests paramétriques et les tests non paramétriques.

Pour les tests paramétriques, la condition d'application suppose que la population soit normalement distribuée. Ils utilisent les caractéristiques de la loi normale (ex : moyenne, écart-type).

Sont qualifiées de non paramétriques, les méthodes statistiques dont le modèle ne précise pas les conditions que doivent remplir les paramètres de la population dont a été extrait l'échantillon. Ces tests sont appliqués, soit uniquement soit de façon complémentaire, dans les situations où les variables ne répondent pas ou mal aux contraintes imposées par les tests paramétriques.

- *test de Kolmogorov Smirnov*

Ce test non paramétrique permet de vérifier la normalité d'une distribution. Il consiste à comparer la distribution d'une variable observée avec la distribution théorique que cette variable aurait si elle était distribuée normalement.

➤ **Corrélation**

La corrélation sert à mesurer la relation entre deux ou plusieurs variables.

- *test de corrélation de Pearson*

Le coefficient de corrélation de Pearson (test paramétrique), encore appelé coefficient de corrélation linéaire, mesure la relation linéaire ("proportionnalité") entre les valeurs de deux variables. Proportionnel signifie lié linéairement ; ainsi la corrélation sera forte si les points s'alignent bien sur une droite, appelée droite de régression (de pente positive ou négative).

- *test de corrélation de Spearman*

Le coefficient de corrélation de Spearman est l'équivalent non paramétrique du r de Pearson. Il repose sur le rang qu'occupent les valeurs des deux variables. Le test commence par classer les valeurs observées pour chaque variable, puis se base sur la différence des rangs pour chaque variable, pour donner, à partir d'une formule particulière, la valeur du test (r de Spearman). Plus cette valeur est proche de 0 plus les 2 variables sont indépendantes. A l'inverse, plus il est proche de 1 plus elles sont corrélées.

➤ **Différences entre des variables indépendantes (nombre > 2)**

Ces tests permettent de décider si les différences observées, entre les diverses variables à comparer, sont dues au hasard, ou au fait que les variables sont issues de la même distribution

- *ANOVA*

L'objectif d'une analyse de variance (*ANOVA*) est de tester la significativité des différences de moyennes en comparant les variances (dispersion des valeurs). L'*ANOVA* consiste à comparer deux sources de variance : variance entre les variables et variance résiduelle au sein des variables. Si la variance entre les variables n'est pas plus grande que la variance des observations au sein des variables, les différences observées ne sont que le reflet des aléas liés à l'échantillonnage. Il n'y a donc pas de différence réelle entre les moyennes des populations.

- *Kruskal Wallis*

Le test de Kruskal-Wallis est une alternative non-paramétrique à l'*ANOVA*, reposant sur le rang qu'occupent les valeurs des différentes variables. Le test détermine si les sommes des rangs sont (ou ne sont pas) significativement différentes, c'est-à-dire si les variables sont tellement différentes qu'il y a peu de chance qu'elles proviennent de la même distribution.

➤ **Différences entre deux variables appariées**

- *test des signes*

Le test des signes est un test non paramétrique servant à tester si une variable tend à avoir des valeurs plus grandes que celles d'une autre variable.

➤ **Significativité**

La significativité statistique d'un résultat, définie par la valeur du niveau p , est une mesure estimée du degré auquel il est "vrai". Le niveau p représente la probabilité d'erreur qui est liée à l'acceptation d'un résultat observé comme valide, c'est-à-dire comme représentatif de la population. Par exemple, un niveau p de 0,05 indique qu'il existe une probabilité de 5 % pour que la relation entre les variables trouvées dans notre échantillon soit une coïncidence ou due à la chance. Typiquement, dans nombre de domaines scientifiques, un niveau p de 0,05 est souvent considéré comme une limite acceptable d'erreur.

Les test statistiques ont été réalisés à partir du logiciel Statistica[®] version 6 (StatSoft) et les graphes dessinés avec le logiciel Origin[®] version 7 (OriginLab).

Chapitre II - Suivi temporel de la morphologie et de la physiologie de *S. purum*

Objectifs :

- Caractériser le développement morphologique du brin
- Réaliser un suivi de l'état physiologique du brin

L'espèce étudiée ne présente pas de croissance différenciée, aucune distinction des différentes pousses annuelles n'est réalisable. De fait, un suivi de la croissance linéaire du brin principal s'avère nécessaire pour déterminer l'âge du brin et son temps d'exposition au dépôt.

De plus, pour exprimer la concentration élémentaire dans le brin en quantité d'élément par surface de mousse, un taux d'accroissement annuel de biomasse est indispensable ($\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$).

L'utilisation de transplants de mousse, pour caractériser l'influence de la canopée, nécessite de s'assurer que la transplantation n'entraîne pas de perturbations physiologiques du brin.

..

II.1 - Développement du *Scleropodium purum*

II.1.1 - Etude diachronique : suivi de la croissance

En préambule à ce paragraphe, il est nécessaire de rappeler que la notion de croissance telle qu'elle est sous entendue dans ce chapitre, est :

(1) définie comme étant l'allongement du brin et non un accroissement de biomasse ;
 (2) différente de celle des végétaux supérieurs, car la hauteur du tapis de mousse n'augmente pas. Chez les mousses pleurocarpes, la longueur totale du brin, relevée à n'importe quelle date, résulte d'un équilibre dynamique entre le taux de croissance de l'apex du brin, le taux de sénescence de la partie basale verte-brune et le taux de décomposition des tissus morts (Bates, 1979). La longueur totale du brin étant à l'équilibre, elle est sensiblement constante au cours de l'année, d'où une valeur de croissance absolue du brin principal nulle. La croissance calculée se réfère donc ici, à l'allongement mesuré à partir d'un point fixe du brin.

Avec cette étude de suivi de la croissance, deux informations sont recherchées : connaître le taux de croissance annuel du brin de *S. purum* mais aussi sa cinétique de croissance au cours de la période étudiée.

II.1.1.1 - Evolution temporelle

L'évolution temporelle de la croissance du brin de *S. purum* a été étudiée pendant 465 jours, du 30 octobre 2001 au 07 février 2003 (Annexe 7). Pour chaque brin (Figure 20), nous disposons aux différentes dates de mesure, d'une valeur de longueur du brin principal (Bp), du nombre de branches latérales et de la longueur de chacune des ramifications secondaires (Rs) et tertiaires (Rt).

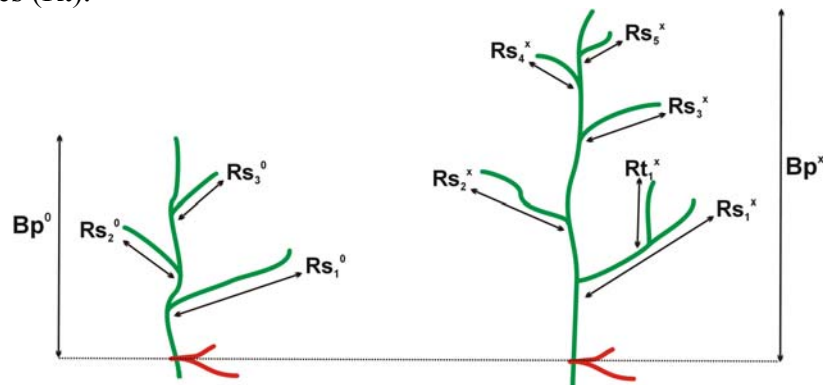


Figure 20 : Représentation schématique de la croissance du brin de mousse entre la date T_x et T_0 ; Bp est la distance entre l'apex et le noeud, Rs est la longueur d'une ramification secondaire et Rt celle d'une ramification tertiaire.

En fonction de l'information recherchée, la croissance absolue ($\text{mm} \cdot \text{brin}^{-1}$), qui se réfère à la mesure initiale, peut être exprimée sous différentes formes. On distingue notamment :

➤ La croissance du brin principal : $Bp^x - Bp^0$ Équation 1

➤ La croissance du brin entier : $\text{Eq.1} + \left(\sum_{i=1}^{\text{nb}^x} Rs_i^x - \sum_{i=1}^{\text{nb}^0} Rs_i^0 \right) + \left(\sum_{i=1}^{\text{nb}^x} Rt_i^x - \sum_{i=1}^{\text{nb}^0} Rt_i^0 \right)$ Équation 2

La Figure 21 rassemble sous forme de boîte à moustaches, les valeurs de croissance absolue relevées pour chaque brin aux différentes dates de mesure. Cependant, lors de la dernière mesure, le nœud s'est retrouvé, pour une majorité de brins, dans la partie sénescente du gamétophyte ; d'où l'absence de représentation des valeurs de croissance pour le brin entier.

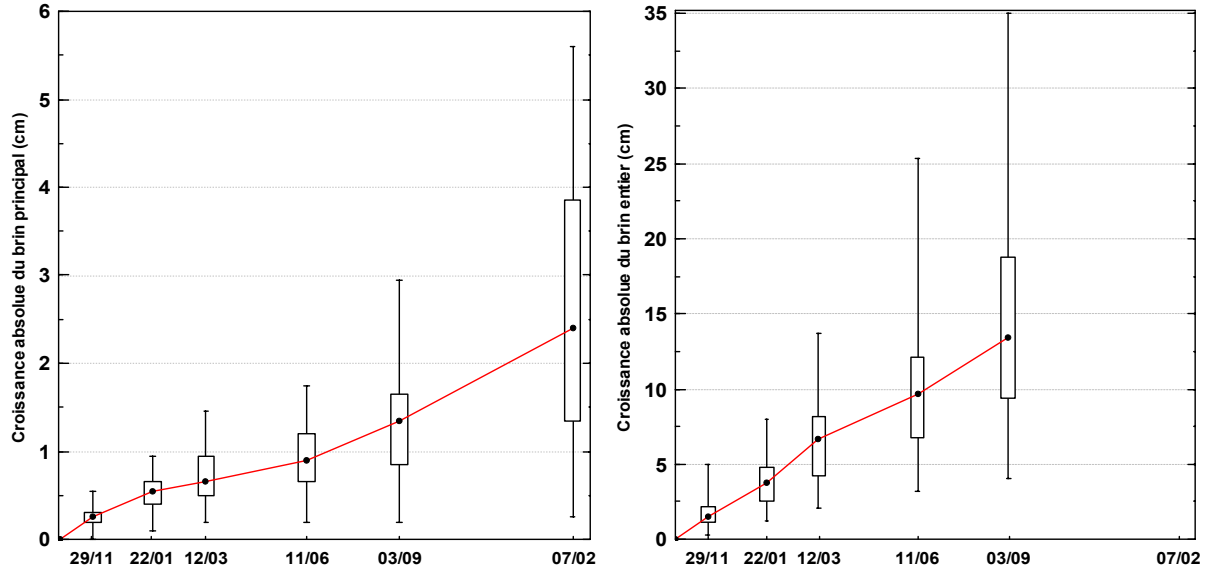


Figure 21 : Dispersion des valeurs de croissance absolue (cm) du brin principal et du brin en entier au cours des différentes dates de mesure. En reliant les différentes médianes, le tracé rouge représente la courbe de croissance du brin.

Quelle que soit la date de mesure, les valeurs de croissance calculées pour le brin entier sont nettement supérieures à celles obtenues pour le brin principal. Le taux de participation de l'allongement du gamétophyte à la croissance globale du brin est respectivement, suivant les dates de mesure, de 16, 15, 10, 9 et 10 %. Dans le temps, la croissance du brin de mousse est donc majoritairement influencée par celle des branches latérales. Le développement morphologique du brin de *S. purum* se fait essentiellement en largeur (croissance secondaire) et non en hauteur (croissance primaire).

Dans les deux graphes de la Figure 21, la dispersion des valeurs autour de la médiane (longueur des boîtes à moustaches), augmente avec le temps. Ceci traduit une hétérogénéité comportementale des brins de *S. purum* pris individuellement : chaque brin suit un mode de croissance et de développement indépendamment de celui de ses voisins. Néanmoins, ces différences de comportement peuvent aussi avoir été induites par la technique de mesurage qui nécessite la manipulation des brins. En effet, pour faciliter la mesure, il est nécessaire de dégager le brin étudié des brins adjacents. Or, Bates (1988) met en évidence l'effet de l'espacement des brins sur la croissance et le développement de la mousse *Rhytidiadelphus triquetrus* (Hedw.) Warnst. La croissance du brin principal est favorisée par la diminution de l'espace inter-brins, qui entraîne une meilleure résistance à l'évapotranspiration et donc un prolongement de la période d'activité métabolique du brin. D'autres complications expérimentales (cf. paragraphe I.2.1.2 -) ont aussi pu avoir une incidence sur les résultats.

Aucune période de stagnation de la croissance n'est observée pour aucun des deux graphes : le brin de *S. purum* possède une croissance continue sur l'année. Néanmoins, la courbe de croissance du brin principal présente entre le 22/01 et le 11/06 un fléchissement qui pourrait être confirmé par l'étude du taux de croissance.

A chaque type de croissance précédemment définie (équation 1 et 2) est associé un taux de croissance (mm.jour^{-1}) calculé en divisant chacune des équations par le nombre de jours séparant les deux mesures. Toutefois, le taux de croissance relatif, qui est déterminé entre chaque date de mesure, est plus adapté pour mettre en évidence les variations temporelles que le taux de croissance absolu qui se réfère à la mesure initiale. La Figure 22 présente les taux moyens calculés entre chaque date de mesure.

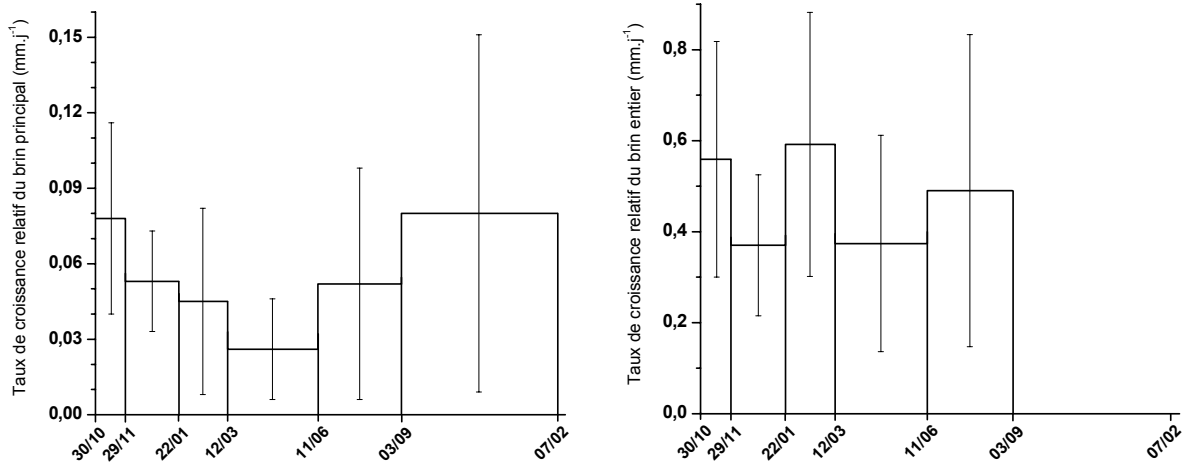


Figure 22 : Taux de croissance relatif moyen (mm.j^{-1}) et écart type du brin principal et du brin entier relevé entre les différentes dates de mesure.

Le suivi temporel du taux de croissance relatif met en évidence des tracés distincts pour le brin principal et le brin entier, ce qui sous tend des comportements temporels différents entre les deux types de croissance. Le premier dessine une courbe de type parabolique, tandis que le second présente un tracé oscillant. Ces comportements permettent d'émettre l'hypothèse d'une croissance saisonnière du brin principal ; phénomène cependant non détectable avec le brin entier. Néanmoins, l'interprétation de la cinétique de croissance de *S. purum* à partir de ces graphes est discutable. En effet, le pas de temps entre les mesures est irrégulier (les histogrammes sont de tailles variées) et seules des tendances peuvent être extrapolées.

II.1.1.2 - Croissance annuelle

La valeur de croissance annuelle du brin principal a été calculée, non pas par extrapolation à partir de la courbe de croissance (Figure 21), mais en considérant les longueurs de brin principal (Bp) mesurées entre le 22 janvier 2002 et le 07 février 2003. Cette valeur de croissance linéaire calculée sur 381 jours peut être assimilée à une valeur de croissance annuelle. La Figure 23, présente sous forme de boîte à moustaches les valeurs mesurées.

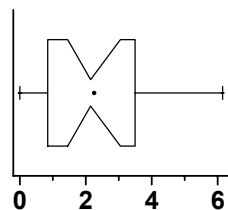


Figure 23 : Elongation du brin principal (cm) entre le 22 janvier 2002 et le 07 février 2003 ($n = 41$ brins) ; la moyenne arithmétique est symbolisée par le point et la médiane par le rétrécissement de la boîte.

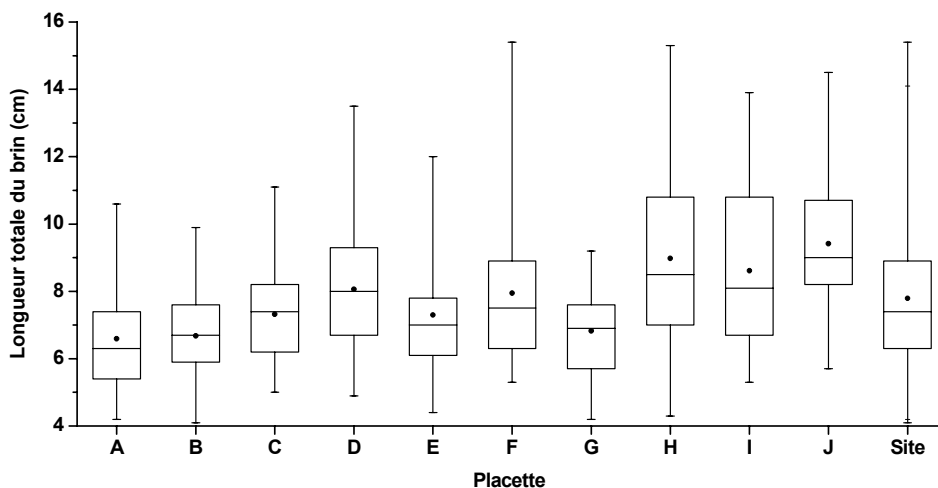
La croissance moyenne du brin principal obtenue sur 381 jours est de $2,25 \pm 1,60$ cm. Avec un coefficient de variation de 70% et des valeurs extrêmes variant de 0,10 et 6,15 cm, ce taux moyen présente une dispersion spatiale importante. Cette croissance annuelle peut sans doute aussi varier en fonction des facteurs environnementaux et donc en fonction des années. Cependant, deux études réalisées avec le *S. purum* dans des lieux et à des époques différentes concluent sur une valeur de croissance similaire.

En Angleterre, Bates (1987), avec la même technique de mesure, détermine sur une période de 7 mois (entre octobre et avril) une valeur de croissance du brin principal de 1,07 cm. Sur une période de temps similaire (de novembre à juin), le site de Vouzon présente une valeur de croissance de $0,94 \pm 0,39$ cm. A partir d'une technique de mesure différente, qui consiste à déposer un treillis de fibres de verre plastifiées (maille : 1 x 1 mm) au dessus du tapis de mousse, puis à la mesure des fragments de brin ayant traversé les mailles du tamis au bout d'une année, Kilbertus (1968) calcule, sur un site en Lorraine, une valeur de croissance annuelle de 2,16 cm.

II.1.2 - Etude synchronique : étude de la longueur du brin

L'objectif de cette étude est double :

- (1) caractériser le site d'étude et notamment les sous placettes utilisées pour le dosage des éléments dans la mousse, à partir d'une étude morphologique des brins
- (2) déterminer l'âge moyen d'un brin de mousse. Pour ce faire, 40 brins ont été prélevés dans chacune des dix sous placettes puis mesurés pour déterminer la longueur totale de chaque brin et de sa partie verte (Annexe 8). Les résultats obtenus pour chaque sous placette sont présentés Figure 24.



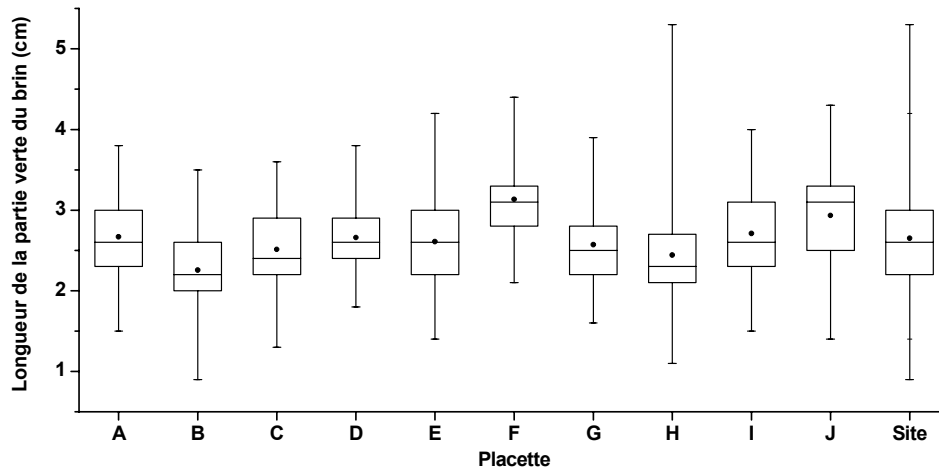


Figure 24 : Longueur totale du brin et de sa partie verte pour chacune des dix sous placettes (n = 40 brins) ainsi qu'au niveau global du site (n = 400 brins).

Une ANOVA réalisée sur la longueur totale du brin entre les dix sous placettes permet de démontrer l'existence d'une différence significative ($p < 0,001$) entre les sous placettes. Un résultat identique est obtenu avec la longueur de la partie verte du brin. Cependant, aucune corrélation significative ne peut être mise en évidence entre ces deux paramètres : les placettes présentant les longueurs de brins les plus faibles, ne sont pas celles ayant la fraction verte la plus courte. De même, au niveau individuel, aucune corrélation n'existe entre la longueur du brin et celle de sa partie verte. Ces différences inter-placettes démontrent une influence des paramètres microclimatiques et micro topographiques sur la morphologie des brins. Ces paramètres peuvent éventuellement aussi avoir un rôle dans la capture des éléments par les mousses et induire une variabilité spatiale des concentrations mesurées.

En considérant l'ensemble des brins prélevés (n = 400 brins), la longueur moyenne d'un brin est de $7,8 \pm 2,1$ cm et de $2,7 \pm 0,6$ cm pour sa partie verte. En tenant compte de la valeur de croissance annuelle calculée précédemment et en la considérant constante d'une année sur l'autre, l'âge moyen d'un brin de *S. purum* prélevé sur le site d'étude est estimé à $3,5 \pm 1$ ans. Avec un calcul similaire, la fraction verte du brin est âgée d'environ 1,2 ans. Kilbertus (1968) avance les valeurs de 5,2 ans et 1,5 an comme âge respectif du brin entier et de la fraction apicale verte. La différence observée au niveau du brin entier, sur le site lorrain, est due à une longueur du brin beaucoup plus importante (11,2 cm en moyenne). Or, la longueur réelle d'un brin de mousse est difficile à apprécier car les extrémités basales des brins sont enchevêtrées les unes dans les autres et le fait de prélever un brin casse souvent cette partie en décomposition.

II.1.3 - Biomasse

L'objectif principal de cette étude est d'exprimer, pour le tapis de *S. purum*, une production de matière par unité de surface. La technique retenue consiste à prélever des échantillons du tapis avec un emporte-pièce (surface = $78,5 \text{ cm}^2$), les prélèvements étant ensuite dénombrés puis pesés. Rapportés à une surface exprimée en m^2 , la Figure 25 présente respectivement le nombre de brins, la masse sèche à 40°C de la fraction apicale et celle pour le brin entier (Annexe 9).

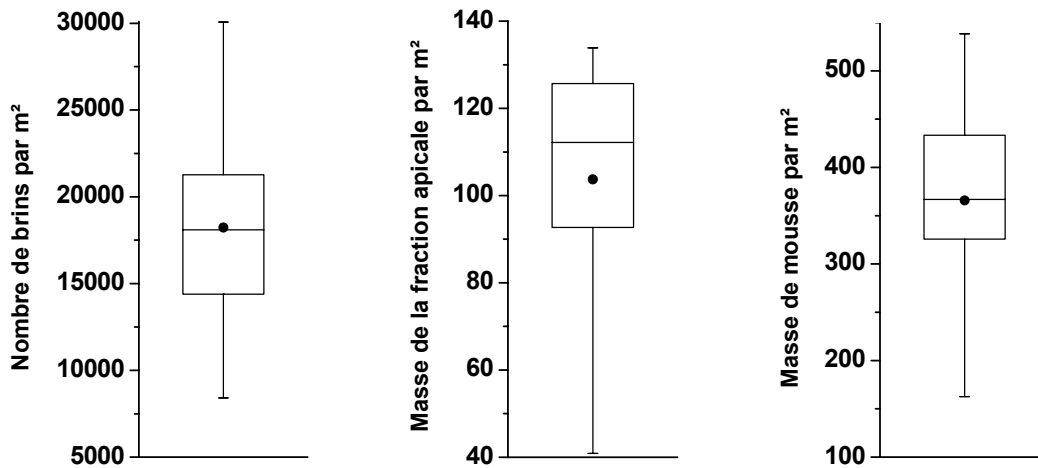


Figure 25 : Nombre de brins de *S. purum* par m², masse de fraction apicale du brin par m² (g.m⁻² matière sèche à 40°C), et masse totale de mousse par m² (g.m⁻² matière sèche à 40°C) ; n = 13 prélèvements

Un nombre moyen de 18217 ± 5880 brins de *S. purum* par m² est relevé. Pour la fraction apicale, une biomasse moyenne de $103,7 \pm 29,5$ g.m⁻² est calculée, tandis que pour le brin entier la valeur mesurée est de $365,8 \pm 111,5$ g.m⁻². Les pourcentages de variation sont de l'ordre de 30 %, ce qui, compte tenu du matériel biologique étudié, est assez faible. Au niveau spatial, ces grandeurs présentent une faible hétérogénéité au regard des valeurs de croissance calculées précédemment.

A partir de la valeur de croissance annuelle calculée précédemment (2 cm.an^{-1}), la production annuelle de matière sèche peut être estimée à $103,7 \pm 29,5$ g.m⁻².an⁻¹. Sur sa station, Kilbertus (1968) calcule une production primaire de $39,3 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, qui est une valeur éloignée de celle estimée à Vouzon. Le paramètre majeur pouvant justifier cette différence peut être la densité du tapis, Kilbertus dénombrant seulement 5886 brins de *S. purum* par m².

II.1.4 - Discussion

L'ensemble des données recueillies au long de ce chapitre permet de caractériser le développement morphologique de *Scleropodium purum* sur le site de Vouzon. Ces renseignements portent notamment sur :

↳ L'évolution temporelle de la croissance du brin

L'allongement apical du brin de *S. purum* est continu sur l'année, avec une croissance plus importante des ramifications latérales que du brin principal. De plus, le taux de croissance du brin principal n'est pas constant au cours de l'année et présente un ralentissement sur la période printemps - été. Des résultats identiques sont décrits par Rincon & Grime (1989) sur *S. purum*. Toutefois au regard des variations relevées avec les autres espèces étudiées par Rincon, *S. purum* ne présente pas de réduction drastique de sa croissance linéaire sur la période estivale.

Cette variation temporelle de l'allongement du brin principal, peut potentiellement avoir une incidence sur les concentrations mesurées dans la fraction apicale du brin de mousse. En fonction de la date de prélèvement, le temps d'exposition des deux centimètres apicaux au dépôt atmosphérique sera variable, même si globalement l'âge de la fraction reste constant.

↳ La croissance annuelle du brin principal

La croissance annuelle moyenne du brin principal est de $2,25 \pm 1,60$ cm. Des résultats bibliographiques quasi identiques permettent d'avancer l'hypothèse que le taux de croissance annuel du *S. purum* doit être temporellement constant et identique entre des sites de même latitude et de climat comparable.

↳ L'âge du brin :

La longueur moyenne d'un brin de mousse est de $7,8 \pm 2,1$ cm et celle de sa partie verte de $2,7 \pm 0,6$ cm, ce qui correspond respectivement à un âge de 3,5 et 1,2 ans.

Dans le cadre des campagnes européennes de dosage des métaux dans les mousses, les recommandations préconisent le prélèvement des 3 dernières années de pousse. Avec l'utilisation d'espèces sans croissance différenciée, nombre d'équipes prennent en compte la partie verte ou verte-brune du brin. Or, nos résultats montrent que dans le cas du *S. purum*, ces fractions sont au mieux âgées de 2 ans.

↳ La biomasse du tapis de mousse

La biomasse relevée est de $365,8 \pm 11,5$ g.m⁻² en considérant l'ensemble du brin de mousse et de $103,7 \pm 29,5$ g.m⁻² en ne tenant compte que de la fraction correspondant aux 2 cm apicaux. Or, l'âge de cette dernière fraction est d'approximativement un an, le taux d'accroissement annuel de biomasse est donc de $103,7 \pm 29,5$ g.m⁻².an⁻¹.

A l'instar de l'allongement du brin principal, l'accroissement de biomasse apicale fluctue au cours de l'année (Teczynska-Kamecka, 1974 ; Rincon & Grime, 1989 ; Zechmeister *et al.*, 2003b). Toutefois, en prélevant toujours la même longueur apicale (2 cm), l'hypothèse d'un taux d'accroissement annuel de biomasse, temporellement très peu variable, semble réaliste même si celle-ci nécessite d'être validée. De plus, à l'opposé du taux de croissance annuel, cette valeur annuelle de biomasse semble être difficilement extrapolable à d'autres sites d'étude car étroitement liée aux caractéristiques du tapis de mousse et notamment à la densité des brins.

II.2 - Suivi de l'état physiologique de *S. purum*

II.2.1 - Indice de phéophytinisation

L'évaluation temporelle de l'état physiologique des populations de *S. purum* autochtones et transplantées, repose sur un indice de dégradation de la chlorophylle a (chlo a) en phéophytine a (phéo a), encore appelé, indice de phéophytinisation :

$$\text{Indice}_{\text{phéophytinisation}} = \text{DO} \frac{(665 - 750)}{(665 - 750)_{\text{acidifié}}} \approx \text{Quantité} \frac{(\text{chlo a} + \text{phéo a})}{(\text{phéo a})_{\text{Totale}}}$$

Cet indice fluctue entre les extremums qui sont :

$$\text{Indice}_{\text{max}} = \text{Quantité} \frac{(\text{chlo a})}{(\text{phéo a})_{\text{Totale}}} \quad \text{Indice}_{\text{min}} = \text{Quantité} \frac{(\text{phéo a})}{(\text{phéo a})_{\text{Totale}}}$$

Ainsi, la borne minimale théorique de l'indice est 1, tandis que la borne supérieure calculée à partir des extraits de chlorophylle a pure est de 1,55. Une diminution de l'indice de phéophytinisation est donc synonyme d'un stress de l'organisme.

II.2.2 - Vitesse d'évolution de l'indice de phéophytinisation

Expérimentalement, la vitesse de dégradation de la chlorophylle a en phéophytine a par ajout d'acide est de l'ordre de la seconde (Delaporte & Laval-Martin, 1971b). Sur le terrain, suite à une perturbation environnementale, la vitesse de dégradation de la chlo a en phéo a dans la mousse entraînant une variation visible de l'indice de phéophytinisation est peu étudiée. Toutefois, en faisant varier le pas de temps séparant deux collectes d'échantillons, la vitesse de réaction de la mousse peut être approchée.

La Figure 26 présente graphiquement l'évolution temporelle de l'indice de phéophytinisation du tapis de *S. purum* autochtone mais avec des pas de temps différents.

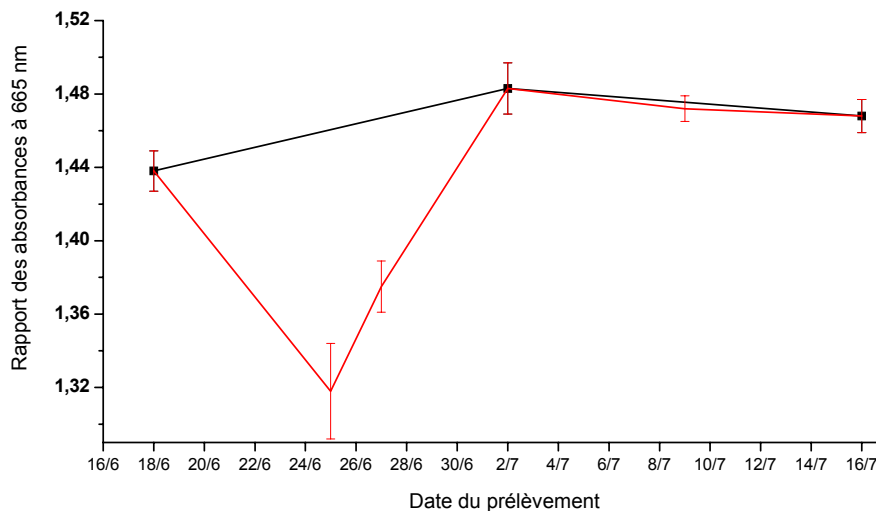


Figure 26 : Représentation graphique de l'évolution temporelle de l'indice de phéophytinisation de *S. purum* autochtone à des pas de temps différents : (—) prélèvement toute les deux semaines, (—) prélèvement fréquent

Les résultats mettent en lumière des changements rapides de l'indice dans les mousses. En fonction de l'intervalle de temps séparant deux échantillonnages, les courbes issues des résultats de l'indice de phéophytinisation peuvent être significativement différentes.

II.2.3 - Evolution temporelle de l'indice de phéophytinisation

L'évolution temporelle de l'indice de phéophytinisation pour les différentes populations de mousse étudiées (Annexe 10) est présentée Figure 28.

➤ mousses autochtones

Chaque point du tracé est la moyenne des indices calculés à partir de cinq prélèvements distincts de mousse. L'écart type moyen entre les 5 échantillons représente moins de 1% de la valeur de l'indice. Ainsi, bien que la réactivité des mousses vis-à-vis de cet indice soit rapide, l'indice semble peu variable au niveau spatial dans la placette d'étude.

Pour les mousses autochtones, l'indice oscille, sur l'intervalle de temps étudié, entre la valeur de 1,53 et de 1,35. Au vu de la vitesse de réactivité des mousses, l'interprétation des oscillations du tracé est fonction du pas de temps d'échantillonnage et présente donc peu d'intérêt.

Le regroupement des valeurs d'indice, selon la date de prélèvement des échantillons, en 4 périodes distinctes (automne, hiver, printemps, été) ne permet pas de distinguer de variations saisonnières (Kruskal-Wallis, $p > 0,05$). Néanmoins, le tracé temporel de l'indice semble présenter une rupture d'évolution entre les échantillons de mousse prélevés le 23/04 et ceux prélevés le 07/05. Statistiquement (Mann Whitney, $p < 0,01$), la période du 09/10 au 23/04 et du 07/05 au 22/10 sont significativement différentes, avec des valeurs d'indice plus élevées sur la première période.

L'évaluation de l'état physiologique du tapis de *S. purum*, par le biais de l'indice de phéophytinisation, montre un état stressé de l'organisme à partir du 7 mai.

➤ mousses transplantées sous couvert

Sur la durée du suivi ($n = 33$), les populations de *S. purum* autochtones et transplantées sous couvert présentent des indices de phéophytinisation (1) identiques (Test des signes : $p > 0,05$) et (2) significativement corrélés (Spearman : $R = 0,9$ et $p < 0,001$).

La rupture de comportement de l'indice, observée avec les populations autochtones, est également relevée pour les transplants sous couvert. Pour la première période (09/10 au 23/04), les valeurs d'indice calculées pour les deux populations de mousse sont identiques et significativement corrélées (Test des signes et de Spearman). La seconde période (07/05 au 22/10) présente des valeurs d'indice corrélées entre les deux populations mais significativement plus faibles avec les mousses transplantées.

➤ mousses transplantées hors couvert

Bien que significativement corrélées avec les deux autres populations de mousse, les valeurs d'indice relevées pour les mousses transplantées hors couvert présentent un biais. En effet, les valeurs de densités optiques relevées, pour les transplants hors couvert, à 665 nm sont, à partir de mi juillet, quasiment nulles, synonyme (d'après la loi de Beer Lambert)

d'une concentration en chlorophylle très faible. Or, l'indice (qui est un rapport de DO) fournit des valeurs équivalentes entre les deux populations de transplants. De plus, un examen visuel de l'état de santé des barquettes (Figure 27) fait ressortir une décoloration des brins de mousse, synonyme de destruction de la chlorophylle.

L'indice repose sur la dégradation de la chlorophylle a en phéophytine a qui n'est cependant qu'une étape de transition dans la chaîne complète de dégradation du pigment. Lors d'un stress important ou prolongé, la chlorophylle a et la phéophytine a vont ensemble être rapidement dégradées.



Figure 27 : Examen visuel des transplants hors couvert aux différentes dates du suivi (07/05, 16/07, 22/10)

➤ A partir du 7 mai, le tapis de *S purum* apparaît comme stressé au regard de l'indice de phéophytinisation dans les mousses autochtones et transplantées sous couvert, cet état de stress étant plus important pour les transplants.

La transplantation de tapis de mousse n'induit pas de modification de l'état physiologique du brin. Cependant, lorsque pour des raisons environnementales les mousses subissent un stress, l'état physiologique des mousses transplantées est plus perturbé que celui des mousses autochtones.

➤ Les transplants disposés hors couvert affichent un état physiologique perturbé, bien que l'indice de phéophytinisation ne puisse le démontrer. De fait, une différence dans la capture et la rétention de certains éléments peut être suspectée.

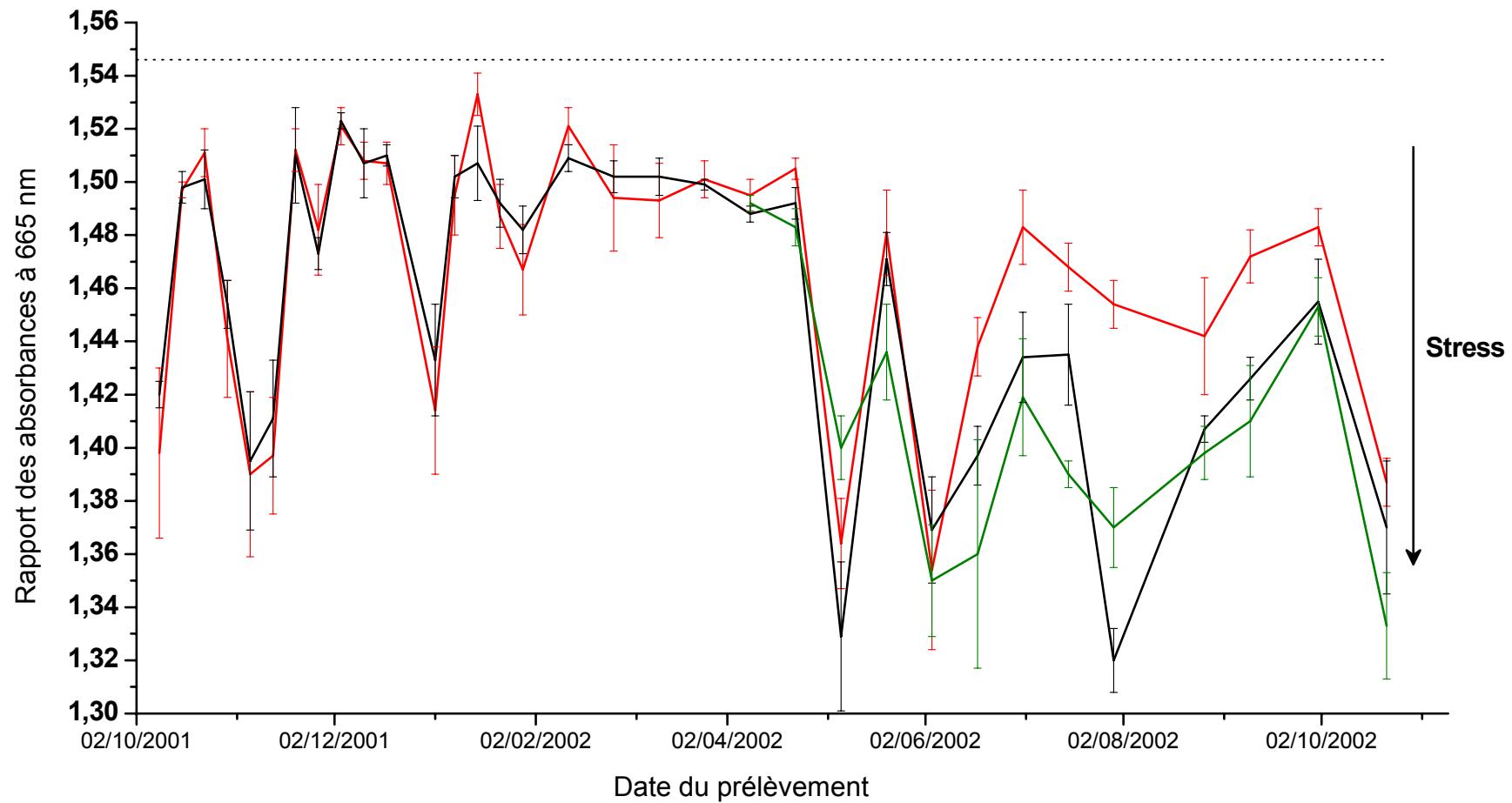


Figure 28 : Suivi temporel du rapport d'absorbance moyen (avec l'écart type) à 665 nm avant et après acidification du broyat de *S. purum* (—) autochtone, (—) transplanté sous couvert, (—) transplanté hors couvert. La droite en pointillée indique la borne supérieure maximale (l'état non stressé) de l'échelle d'indice.

Chapitre III - Suivi temporel des concentrations élémentaires du brin de *S. purum*

Objectifs :

- Valider le protocole analytique (limite de détection, précision, justesse)
- Quantifier l'influence de la transplantation et du couvert végétal sur les concentrations en éléments analysés dans les mousses.
- Mettre en évidence d'éventuelles différences d'accumulation des éléments entre la fraction apicale et basale du brin.
- Analyser les relations inter élémentaires et l'existence de variations saisonnières des concentrations.

Pour répondre à ces objectifs, deux parties composent ce chapitre abordant le suivi temporel des concentrations élémentaires dans le tapis de *S. purum*.

La première partie porte sur la validation du protocole analytique tel qu'il est utilisé. Toutes les sources de variabilité liées à la mesure des teneurs en métaux de la mousse, depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse de l'échantillon ont été examinées. Cette démarche est essentielle pour pouvoir qualifier de façon significative les variations des teneurs métalliques dans les mousses. C'est pourquoi cette analyse est développée dans ce chapitre et non pas dans la partie présentant le matériel et méthodes.

La seconde partie porte sur l'analyse des concentrations élémentaires dans les mousses : elle concerne trois fractions différentes du brin (fraction apicale, fraction basale et brin entier) dans trois populations distinctes de *S. purum* (mousse autochtone, mousse transplantée sous et hors couvert végétal).

III.1 - Incertitude et validation du protocole

Le fait de travailler à de très faibles concentrations (de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans le minéralisat) nécessite de prêter la plus grande attention à la propagation des erreurs au cours des différentes étapes du traitement de l'échantillon. Pour évaluer la fiabilité d'un protocole analytique, trois paramètres principaux doivent être pris en compte : la sensibilité (par l'intermédiaire de la limite de détection), la précision et la justesse de la méthode.

La Figure 29 illustre la différence entre les deux dernières notions.

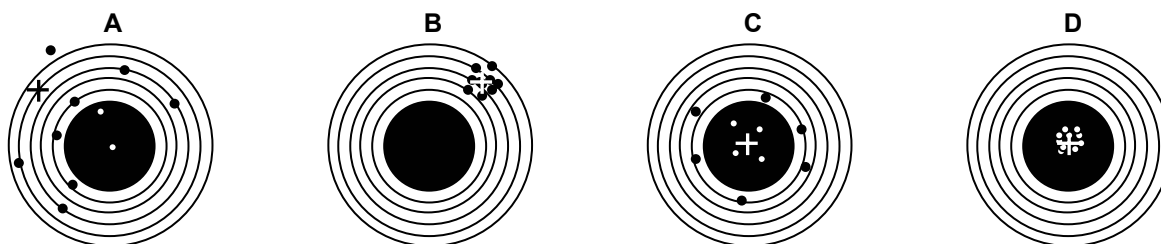


Figure 29 : Illustration du concept de précision et de justesse d'un protocole analytique : (A) mauvaise précision et justesse, (B) bonne précision mais mauvaise justesse, (C) mauvaise précision mais bonne justesse, (D) bonne précision et justesse (tiré de Markert (1993)).

III.1.1 - Limite de détection

La limite de détection (LD) d'une méthode de mesure est la valeur minimale que doit avoir la grandeur mesurée pour que le résultat soit significativement différent de celui obtenu pour le mesurage du blanc (Neuilly & Courtier, 1997). Elle se définit comme :

$$LD = k \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma$$

Où σ est l'écart type des mesures de concentration des blancs et k une constante, fonction du nombre de mesures et de l'intervalle de confiance souhaité. Par assimilation des fluctuations de la ligne de base à une gaussienne, l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) préconise l'utilisation d'un facteur égal à 3 en lieu et place de $k \cdot \sqrt{2}$.

Pour traiter l'ensemble des échantillons de mousse, 6 séries de minéralisation et d'analyse par ICP-AES ont été nécessaires. Pour chacune de ces 6 séries, nous disposons élément par élément d'une valeur de limite de détection analytique (LD). Cette limite est définie comme étant 3 fois la valeur de l'écart type sur les cinq mesures de blanc d'attaque. Le Tableau 5 met en relation la gamme des valeurs de LD (minimum - maximum) sur les six séries d'analyse et le pourcentage d'échantillons dont la concentration est supérieure aux LD ($n = 130$ échantillons analysés).

Tableau 5 : Valeurs extrêmes (min.-max.) des limites de détection (en ppb ou $\mu\text{g.L}^{-1}$) déterminées sur l'ensemble des 6 séries de minéralisation et pourcentage de concentrations mesurées supérieures aux LD

	Limites de détection	%		Limites de détection	%
Li	0,01 - 0,02	100	Mn	0,02 - 0,3	100
Na	0,7 - 9	100	Fe	0,08 - 2	100
Mg	0,7 - 5	100	Ni	0,2 - 0,4	95
Al	0,8 - 4	100	Cu	0,4 - 0,9	100
Si	1 - 11	100	Zn	0,03 - 0,3	100
P	1 - 3	100	Sr	0,01 - 0,1	100
K	11 - 105	100	Cd	0,02 - 0,04	95
Ca	3 - 17	100	Ba	0,06 - 0,4	100
V	0,01 - 0,06	100	Pb	0,2 - 0,7	91
Cr	0,06 - 0,2	81			

Les limites de détection obtenues (majoritairement inférieures au ppb) mettent en évidence la grande sensibilité de la méthode et donc la possibilité d'analyser des concentrations inférieures au ppb dans le minéralisat. Toutefois, suivant les éléments, cette sensibilité analytique ne présente pas les mêmes ordres de grandeur. Un écart de 10 000 existe notamment entre le vanadium (0,01 ppb) et le potassium (105 ppb).

Même si certains éléments (Si, K, Ca) présentent des LD sensiblement "élevées", les concentrations mesurées dans les échantillons de mousse ont des valeurs nettement plus importantes. A l'inverse, certains éléments (Cr, Co, Ni, Cd, Pb) présentent des concentrations minimales dans les mousses inférieures aux LD. Ces concentrations seront alors considérées comme non détectables. De plus, les LD fluctuant d'une série d'analyse à une autre, une même concentration peut apparaître comme détectable ou non suivant la série considérée.

Le dosage du mercure dans les mousses a nécessité une technique distincte d'analyse (cf. paragraphe I.4.3.2 -). Dans le cadre de cette étude, la valeur limite de détection de nos échantillons n'a pas été calculée. Néanmoins, en se fondant sur des résultats antérieurs (Cossa *et al.*, 2002), la valeur moyenne de la LD est de 7 ng.g^{-1} dans l'échantillon.

III.1.2 - Précision

La précision des résultats est évaluée grâce à la répétabilité (mêmes conditions opératoires) et à la reproductibilité (variation des conditions opératoires) des mesures. Pour quantifier cette notion de précision, le coefficient de variation (CV) est un des paramètres utilisés. Il est exprimé en pourcent et se définit comme le rapport entre l'écart type d'une série de mesures (σ) et la moyenne de la série (\bar{x}) :

$$CV_{\%} = 100 \times \frac{\sigma}{\bar{x}}$$

Pour caractériser la précision de nos résultats vis à vis de l'ensemble de la chaîne analytique, depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse, les principales étapes du protocole ont été testées soit à partir de l'analyse d'échantillons de référence, soit avec nos propres échantillons de mousse. La Figure 30 reprend les principales étapes du traitement des échantillons en précisant les points qui ont été plus spécifiquement étudiés.

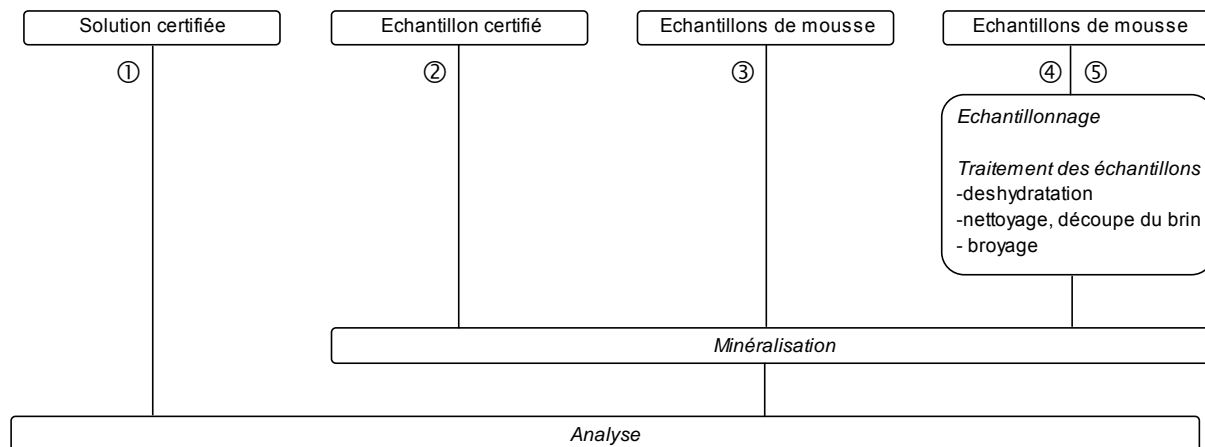


Figure 30 : Méthodologie employée pour quantifier les incertitudes liées à chacune des étapes du protocole

➤① analyse d'une solution certifiée d'eau de rivière : SLRS-4

Lors de chaque passage en ICP-AES, cette solution est analysée deux ou trois fois. Pour déterminer la répétabilité de la technique d'analyse, la solution a aussi été analysée consécutivement 10 fois. Soit au total 28 analyses réalisées sur l'échantillon certifié.

➤② analyse de deux échantillons certifiés : SRM 1515 (feuilles de pommier) et SRM 1573a (feuilles de plants de tomate).

Lors de chaque série de minéralisation (à l'exception de la dernière série), chacun des deux standards est minéralisé en triplicat puis analysé. Soit un total de 16 analyses effectuées sur chaque échantillon.

➤③ analyse d'un échantillon de fraction apicale et basale de mousse.

A partir d'un même échantillon de mousse broyée, 5 minéralisations ont été réalisées consécutivement puis analysées.

➤④ analyse de différents échantillons de mousse.

L'objectif est d'évaluer la performance de la chaîne analytique, depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse. Pour ce faire, 6 échantillons (1 échantillon = 1 pool de 10 sous prélèvements) ont été prélevés consécutivement puis déshydratés, découpés, broyés, minéralisés et analysés indépendamment.

➤⑤ analyse de différents prélèvements de mousse.

Pour valider le protocole de collecte tel qu'il a été défini, la variabilité spatiale de la placette d'étude (50 x 50 m) a aussi été testée. A deux reprises, un prélèvement de mousse a été collecté dans chacune des 10 sous placettes de 1 m² puis analysé (déshydratation, broyage, minéralisation et analyse).

Présentés sous forme de coefficients de variation, les résultats sont synthétisés dans les Tableau 6 et Tableau 7.

III.1.2.1 - Echantillons certifiés :

➤ SLRS-4 (point ①)

Aucune donnée n'est disponible pour le cadmium et le plomb ; les valeurs de concentration dans l'échantillon certifié étant inférieures aux limites de détection.

Les coefficients de variation calculés à partir de la répétabilité de l'analyse du SLRS sont inférieurs à ceux obtenus pour la reproductibilité de l'analyse du standard. Néanmoins, à l'exception du nickel qui présente un doublement de son pourcentage, il n'y a pas de réelle différence entre ces deux grandeurs.

Pour la majorité des éléments, les coefficients de variation sont inférieurs ou de l'ordre de 10%, ce qui indique une technique d'analyse stable et reproductible dans le temps. Toutefois, certains éléments (Cr, Ni, P et Cu) présentent des taux élevés, supérieurs à 15 %. Pour Cr, Ni et P, la variabilité est due aux faibles concentrations mesurées et à leur proximité avec les valeurs de LD. Plus la concentration est proche des limites de détection de la méthode, plus le pourcentage de variabilité augmente.

➤ SRM 1515 et 1573a (point ②)

Les résultats obtenus avec les échantillons certifiés solides, donnent des conclusions similaires aux observations décrites pour le SLRS-4. Il ne ressort pas de différences marquées entre les solutions certifiées et les échantillons nécessitant une attaque acide. Ainsi, la technique de minéralisation employée n'est pas une source d'incertitude. Pour les métaux présentant de faibles teneurs, le pourcentage de variation diminue lorsque la concentration dans l'échantillon augmente et s'éloigne de la LD (Ni, Cr). Les différences qui peuvent être observées avec le SLRS, notamment pour Na, K, Zn, sont essentiellement dues aux très grands écarts de concentration entre les standards.

III.1.2.2 - Echantillons de mousse :

Le pourcentage de variation observé est souvent fonction de la valeur de concentration mesurée. Pour les éléments traces, plus la concentration de l'élément dans l'échantillon s'éloigne de la limite de détection, plus la variabilité diminue. Ce pourcentage est dès lors plus important dans la fraction apicale qui présente des concentrations plus faibles que dans la partie basale.

Pour simplifier la comparaison des valeurs entre elles et leurs interprétations, les données du Tableau 7 sont représentées sous forme d'histogramme (Figure 31).

➤ Variabilité analytique (point ③)

Pour l'ensemble des éléments, le pourcentage est inférieur ou de l'ordre de 10%. Ils sont du même ordre de grandeur que ceux relevés dans le cadre de l'étude sur la répétabilité du SLRS. Il est possible d'en conclure qu'une fois broyé, l'échantillon de mousse est homogène et que son analyse après minéralisation est répétable.

➤ Variabilité globale (point ④)

A l'exception du plomb, les pourcentages calculés pour chaque élément sont inférieurs à 10% et équivalents à ceux rencontrés au point précédant. Le prélèvement des échantillons de mousse n'est pas source de variabilité. En respectant le protocole opératoire défini,

l'ensemble de la chaîne analytique (depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse) est répétable ; le fait d'utiliser le brin entier diminuant encore ce coefficient.

➤ Variabilité spatiale (point ⑤)

Au niveau spatial, la variabilité présente des pourcentages du même ordre de grandeur entre les deux prélèvements. Cependant, les pourcentages relevés sont assez différents selon les éléments, avec des valeurs inférieures à 10% (Mg, P, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr), entre 10 et 20% (Na, K, V, Ni, Cd, Ba, Pb, Hg) et supérieures à 20% (Li, Al, Si, Cr, Fe). Sur la placette d'étude, le tapis de mousse présente des teneurs hétérogènes, les éléments terrigènes présentant la plus grande variabilité. Cette répartition ne semble donc pas aléatoire et laisse déjà entrapercevoir une différence de comportement entre les éléments d'origine terrigène et les éléments "nutritifs".

A l'exception du plomb, la variabilité spatiale sur le site est toujours supérieure à la variabilité globale résultant de l'ensemble de la chaîne analytique. Cette observation permet de conclure sur la validité du protocole de collecte usité.

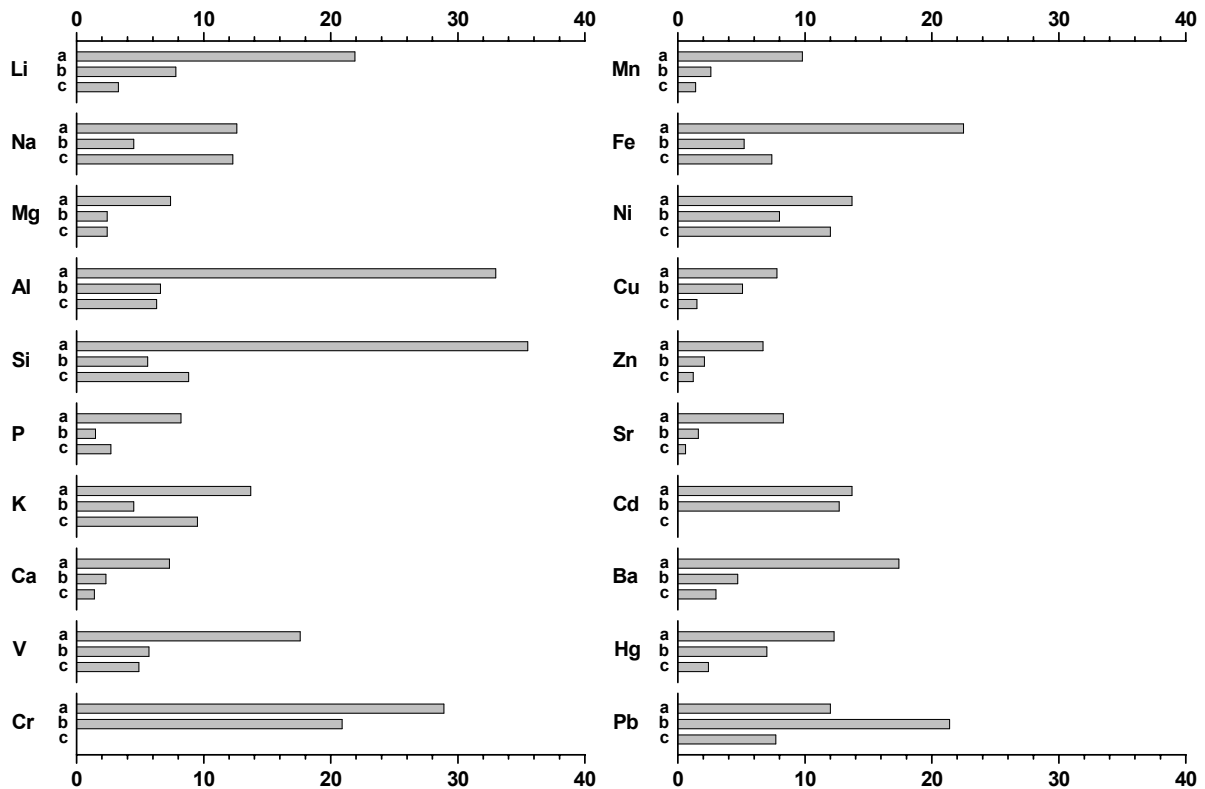


Figure 31 : Histogramme comparatif des variabilités, exprimées en pourcentage, relevées (a) au niveau spatial (prélèvement 1), (b) au niveau global (fraction apicale) et (c) au niveau analytique (fraction apicale)

Tableau 6 : Répétabilité, reproductibilité et justesse du dosage des éléments traces (ng.g^{-1}) dans des échantillons certifiés d'eau de rivière (SLRS-4) ; les valeurs soulignées sont tirées de l'étude de (Yeghicheyan *et al.*, 2001). Reproductibilité et justesse de l'analyse ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de standards certifiés de feuilles de pommier (SRM 1515), de feuilles de plants de tomate (SRM 1573a) et de tissus de moules (IAEA 142) ; N = nombre de valeurs, CV = coefficient de variation exprimé en pourcent ; Rec = recouvrement exprimé en pourcent.

	SLRS-4 (ng.g^{-1})							SRM 1515 ($\mu\text{g.g}^{-1}$)					SRM 1573a ($\mu\text{g.g}^{-1}$)				
	Répétabilité		Reproductibilité			Justesse		Reproductibilité			Justesse		Reproductibilité			Justesse	
	N	CV %	N	Mesuré Moy $\pm \sigma$	CV %	Certifié	Rec %	N	Mesuré Moy $\pm \sigma$	CV %	Certifié	Rec %	N	Mesuré Moy $\pm \sigma$	CV %	Certifié	Rec %
Li	10	4	28	0,55 \pm 0,03	5	<u>0,54 \pm 0,07</u>	101	16	0,14 \pm 0,02	14			16	0,53 \pm 0,03	6		
Na	10	4	28	2875 \pm 268	9	2400 \pm 200	120	16	24 \pm 4	17	24,4 \pm 1,2	98	16	99 \pm 18	18	136 \pm 4	73
Mg	10	1	28	2105 \pm 84	4	1600 \pm 100	132	16	3334 \pm 206	6	2710 \pm 80	123	saturé		12000		
Al	10	1	28	61 \pm 2	3	54 \pm 4	113	16	288 \pm 15	5	286 \pm 9	101	16	528 \pm 34	6	598 \pm 12	88
Si	10	1	28	1840 \pm 57	3	<u>1864 \pm 48</u>	99	16	428 \pm 23	5			16	767 \pm 93	12		
P	10	18	28	5 \pm 1	20			16	1643 \pm 75	5	1590 \pm 110	103	16	2214 \pm 106	5	2160 \pm 40	102
K	10	4	28	1236 \pm 77	6	680 \pm 20	182	16	28969 \pm 4015	14	16100 \pm 200	180	7	53949 \pm 5799	11	27000 \pm 500	200
Ca	10	2	28	5418 \pm 294	5	6200 \pm 200	87	13	12603 \pm 433	3	15260 \pm 150	83	saturé		50500 \pm 900		
V	10	5	28	0,34 \pm 0,02	6	0,32 \pm 0,03	105	16	0,21 \pm 0,01	5	0,26 \pm 0,03	82	16	0,69 \pm 0,03	4	0,835 \pm 0,01	83
Cr	10	20	27	0,23 \pm 0,05	22	0,33 \pm 0,02	69	12	0,19 \pm 0,04	21	0,3	64	16	1,58 \pm 0,08	5	1,99 \pm 0,06	79
Mn	10	1	28	3,4 \pm 0,1	3	3,37 \pm 0,18	100	16	46,6 \pm 2,0	4	54 \pm 3	86	16	206,9 \pm 9,7	5	246 \pm 8	84
Fe	10	2	28	100 \pm 3	3	103 \pm 5	97	16	66 \pm 2	3	83 \pm 5	80	16	300 \pm 13	4	368 \pm 7	82
Ni	10	12	28	0,8 \pm 0,2	25	0,67 \pm 0,08	117	16	1 \pm 0,2	20	0,9 \pm 0,1	105	16	1,6 \pm 0,1	6	1,59 \pm 0,07	103
Cu			19	2,3 \pm 0,4	17	1,81 \pm 0,08	124	16	7,6 \pm 1,3	17	5,64 \pm 0,24	135	16	6,6 \pm 1,1	17	4,7 \pm 0,14	141
Zn	10	6	28	1 \pm 0,1	10	0,93 \pm 0,1	105	16	11,1 \pm 0,3	3	12,5 \pm 0,3	89	16	26,4 \pm 1,2	5	30,9 \pm 0,7	85
Sr	10	2	28	28,8 \pm 1,0	3	26,3 \pm 3,2	110	16	21,3 \pm 1,0	5	25 \pm 2	85	16	66,5 \pm 3,2	5	85	78
Cd						0,012 \pm 0,002					0,013 \pm 0,002		16	1,07 \pm 0,04	4	1,52 \pm 0,04	70
Ba	10	1	28	12,8 \pm 0,4	3	12,2 \pm 0,6	105	16	44 \pm 2,0	5	49 \pm 2	90	16	51,8 \pm 3,0	6	63	82
Pb						0,086 \pm 0,007		6	0,39 \pm 0,15	38	0,47 \pm 0,024	84	9	0,53 \pm 0,16	30		
IAEA 142 ($\mu\text{g.g}^{-1}$)																	
Hg	18		0,13 \pm 0,003	2	0,126 \pm 0,007	103	10	0,047 \pm 0,001	2	0,044 \pm 0,004	107	10	0,033 \pm 0,001	3	0,034 \pm 0,004	97	

Tableau 7 : Valeur moyenne de concentration (Moy.) en $\mu\text{g.g}^{-1}$ et valeur du coefficient de variation (C.V.) exprimé en pourcent calculée pour la variabilité analytique, globale et spatiale (brin total (1) = prélèvement du 23/10/2001 et brin total (2) = prélèvement du 13/03/2002) des échantillons de mousse ; (*) pour le mercure n = 10

$\mu\text{g.g}^{-1}$	Variabilité analytique (n = 5)				Variabilité globale (n = 6)						Variabilité spatiale (n = 10)			
	F. apicale		F. basale		F. apicale		F. basale		Brin total		Brin total (1)		Brin total (2)	
	Moy.	C.V.	Moy.	C.V.	Moy.	C.V.	Moy.	C.V.	Moy.	C.V.	Moy.	C.V.	Moy.	C.V.
Li	0,09	3,3	0,24	4,6	0,15	7,8	0,32	4,7	0,26	4,7	0,20	21,9	0,23	20,6
Na	1142	12,3	621	3,3	265	4,5	163	6,2	199	4,5	637	12,6	898	19,5
Mg	1674	2,4	884	1,2	1505	2,4	914	1,1	1126	1,3	1069	7,4	1229	5,4
Al	101	6,3	505	3,4	248	6,6	606	3,7	478	3,7	369	33,0	402	21,5
Si	102	8,8	581	3,3	286	5,6	649	3,9	519	3,3	482	35,5	539	22,4
P	965	2,7	725	1,5	927	1,5	794	2,5	842	1,8	866	8,2	864	10,6
K	19847	9,5	10430	1,0	14832	4,5	10631	3,3	12135	2,4	11537	13,7	12003	17,1
Ca	2471	1,4	2568	1,3	2488	2,3	2414	1,5	2441	1,3	2555	7,3	3012	5,9
V	0,39	4,9	1,39	2,3	0,74	5,7	1,60	3,1	1,29	3,1	1,05	17,6	1,23	15,2
Cr			0,61	11,4	0,25	20,9	0,72	3,7	0,55	5,7	0,44	28,9	0,57	29,5
Mn	813,5	1,4	612,5	1,1	961,8	2,6	771,4	2,5	839,6	1,8	700,0	9,8	918,4	9,8
Fe	64	7,4	265	4,2	131	5,2	302	3,3	241	3,1	207	22,5	241	15,6
Ni	0,3	12,0	0,8	4,6	0,5	8,0	1,1	5,5	0,9	4,8	0,7	13,7	1,0	13,2
Cu	6,2	1,5	4,5	3,2	8,6	5,1	7,4	5,9	7,8	5,0	5,1	7,8	5,5	5,5
Zn	45,7	1,2	39,0	1,9	37,8	2,1	37,4	2,2	37,6	1,5	41,6	6,7	44,9	5,2
Sr	5,1	0,6	4,9	1,0	5,4	1,6	5,1	2,6	5,2	1,9	5,1	8,3	6,0	8,2
Cd			0,08	6,9	0,05	12,7	0,06	15,2	0,06	12,0	0,16	13,7	0,14	12,3
Ba	2,9	3,0	9,0	7,1	4,9	4,7	9,0	3,2	7,5	2,4	8,1	17,4	8,4	17,9
Pb	0,6	7,7	2,2	3,5	0,6	21,4	2,0	13,8	1,5	10,3	2,6	12,0	2,4	19,5
Hg	0,043*	2,4	0,052*	1,2	0,039	7,0	0,058	1,7	0,051	1,5	0,042	12,3	0,046	5,6

III.1.3 - Justesse

La justesse d'une analyse désigne l'écart entre la valeur mesurée expérimentalement et la valeur vraie. L'outil privilégié pour déterminer la justesse d'une méthode est l'analyse de substances de référence certifiées. Elle peut être exprimée en pourcentage par l'intermédiaire du recouvrement :

$$\text{Recouvrement}_{\%} = 100 \times \frac{\bar{C}_{\text{mesurée}}}{C_{\text{certifiée}}}$$

Un recouvrement supérieur à 100% est synonyme de sur dosage de l'élément par rapport à la valeur certifiée, une valeur inférieure indique un sous dosage de l'élément. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6. Néanmoins, il apparaît assez difficile de conclure sur la justesse de chaque élément, car suivant les échantillons de référence, les résultats sont variables. Toutefois, plusieurs groupes d'éléments peuvent être distingués :

- Bon recouvrement des valeurs : Na, Al, P, V, Ni, Hg
- Sur dosage des éléments : Mg, K, Cu
- Sous dosage des éléments : Ca, Cr, Mn, Fe, Zn, Sr, Ba

L'absence de valeurs certifiées pour Li, Si, Cd et Pb ne permet pas de raisonnablement conclure sur la justesse de ces éléments. Certains éléments tels que Mg, K, Ca, Cr, Cu présentent une déviation systématique qui peut s'expliquer par :

- la proximité des valeurs mesurées avec la limite de détection (Cr, Pb),
- un effet de matrice important avec les alcalins, et notamment le potassium. De fortes concentrations en alcalins peuvent augmenter la diffusion de la lumière, ce qui perturbe le processus de recombinaison ion-électron et induit une augmentation de l'intensité de fond (phénomène d'ionisation) de l'ICP-AES (Masson, 1999).

De plus, sous forme particulière, Al, Si et Fe, éléments réfractaires, peuvent ne pas avoir subi une attaque totale à l'acide nitrique (Bettinelli *et al.*, 2002). Les concentrations réelles dans les mousses seraient alors sous dosées.

III.1.4 - Discussion

↪ La variabilité spatiale des concentrations mesurées dans le brin de mousse est importante au niveau de la placette (50 x 50 m). Cette variabilité, qui inclut l'erreur analytique, varie en fonction des éléments entre 5 (Mg, Zn) et 30 % (Cr). Ces pourcentages sont du même ordre de grandeur que les résultats obtenus par Fernández *et al.* (2002a) ou Markert (1993).

Néanmoins l'utilisation d'un pool de sous échantillons permet de diminuer significativement ce pourcentage de variabilité (à l'exception de Cr, Cd et Pb) pour atteindre des taux similaires (valeurs inférieures à 10 %) aux incertitudes analytiques.

↪ L'incertitude (précision et justesse de la méthode) due à la technique d'analyse est en moyenne faible. Néanmoins, les biais analytiques augmentent : (1) lorsque les concentrations élémentaires des échantillons sont proches des limites de détection (Pb, Cr, Ni), (2) pour les alcalins (Na, Mg, K), du fait d'effets de matrice importants.

Même si l'incertitude analytique peut être élevée pour certains éléments, la technique d'ICP-AES présente l'énorme avantage d'être multi élémentaire. A partir d'une seule analyse d'échantillon, elle donne accès à un grand nombre d'éléments.

Remarque : Lorsqu'une valeur de concentration est inférieure aux limites de détection, la valeur retenue dans les tests statistiques sera la moitié de la valeur de LD, à l'exception de cas particuliers qui seront spécifiés dans le texte.

III.2 - Suivi temporel des teneurs en éléments chez *S. purum*

III.2.1 - Données générales

III.2.1.1 - Données descriptives

L'évolution temporelle des concentrations élémentaires dans le brin de *S. purum* a été suivie sur trois populations distinctes de mousses : une population autochtone et deux populations transplantées sous et hors couvert végétal. Pour chaque prélèvement, nous disposons d'une série de trois valeurs de concentrations (Annexe 11) : une pour la fraction apicale, une pour la fraction basale et une pour le brin entier de *S. purum*. En tenant compte de la masse respective de chacune des fractions (équation ci-dessous), il est en effet possible de déduire la concentration du brin entier.

$$C_{\text{brin}} = \frac{C_{\text{apicale}} \times M_{\text{apicale}} + C_{\text{basale}} \times M_{\text{basale}}}{M_{\text{apicale}} + M_{\text{basale}}}$$

Où C_{brin} , C_{apicale} et C_{basale} sont les concentrations en éléments ($\mu\text{g/g}$ de mousse sèche) dans le brin total, la fraction apicale et basale et M_{apicale} , M_{basale} sont les masses (g) de fraction apicale et basale.

Les Tableau 8 à Tableau 10 synthétisent les valeurs de concentrations relatives à chacune des fractions pour les mousses autochtones et transplantées sous et hors couvert. La très grande majorité des éléments ne décrivant aucune distribution remarquable (normale ou log-normale), des tests statistiques non paramétriques sont utilisés et seules des variables descriptives telles que la médiane et les valeurs extrêmes sont fournies.

Pour une même fraction de mousse, la comparaison entre les trois types de populations récoltés nécessite la plus grande précaution, leur suivi n'ayant pas porté sur le même laps de temps :

- *S. purum* autochtone : du 09/10/2001 au 22/10/2002 (=> 26 prélèvements)
- *S. purum* sous couvert : du 06/11/2001 au 22/10/2002 (=> 24 prélèvements)
- *S. purum* hors couvert : du 10/04/2002 au 22/10/2002 (=> 13 prélèvements)

Tableau 8 : Description des concentrations en éléments traces ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) dans les différentes fractions de **mousses autochtones**. Méd. = Médiane, Min. = Minimum, Max. = Maximum, N. = Nombre de valeurs présentées graphiquement

ppm	Fraction apicale			Fraction basale			Brin entier		
	N	Méd.	Min. - Max.	N	Méd.	Min. - Max.	N	Méd.	Min. - Max.
Li	26	0.10	0.05 - 0.17	26	0.24	0.20 - 0.31	26	0.19	0.16 - 0.26
Na	26	466	128 - 616	26	264	76 - 401	26	330	95 - 450
Mg	26	1480	1263 - 1742	26	755	683 - 973	26	983	893 - 1238
Al	26	139	78 - 310	26	474	379 - 625	26	368	283 - 507
Si	26	182	81 - 394	26	600	379 - 758	26	464	296 - 620
P	26	1053	837 - 1160	26	816	699 - 929	26	902	752 - 991
K	26	13603	10378 - 16960	25	9018	6772 - 10446	25	10752	8821 - 12171
Ca	26	2303	1912 - 2868	26	2158	1866 - 2492	26	2153	1971 - 2621
V	26	0.53	0.32 - 0.90	26	1.43	1.20 - 1.71	26	1.15	0.92 - 1.40
Cr	14	< 0.15	< 0.15 - 0.70	26	0.57	0.36 - 0.76	26	0.42	0.26 - 0.61
Mn	26	902.0	624.3 - 1089.1	26	574.3	491.2 - 815.5	26	678.2	555.8 - 906.3
Fe	26	86	51 - 168	26	258	203 - 323	26	196	151 - 265
Ni	22	0.5	< 0.2 - 1.0	26	0.9	0.6 - 1.1	25	0.8	0.5 - 0.9
Cu	26	6.4	5.3 - 9.1	26	4.7	3.9 - 6.2	26	5.1	4.6 - 7.3
Zn	26	40.6	35.0 - 63.4	26	34.9	29.6 - 42.6	26	37.1	32.7 - 48.6
Sr	26	4.9	4.2 - 6.3	26	4.4	3.8 - 5.0	26	4.5	4.2 - 5.4
Cd	25	0.05	< 0.02 - 0.07	26	0.06	0.04 - 0.08	26	0.05	0.03 - 0.07
Ba	26	3.8	2.5 - 7.3	26	7.9	6.8 - 9.6	26	6.6	5.5 - 7.9
Hg	26	0.037	0.023 - 0.044	26	0.054	0.045 - 0.061	26	0.048	0.038 - 0.054
Pb	20	0.8	< 0.5 - 1.4	26	1.7	1.4 - 2.3	26	1.4	1.0 - 1.8

Tableau 9 : Description des concentrations en éléments traces ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) dans les différentes fractions de **mousses transplantées sous couvert**. Méd. = Médiane, Min. = Minimum, Max. = Maximum, N. = Nombre de valeurs présentées graphiquement

ppm	Fraction apicale			Fraction basale			Brin entier		
	N	Méd.	Min. - Max.	N	Méd.	Min. - Max.	N	Méd.	Min. - Max.
Li	24	0.11	0.05 - 0.19	24	0.22	0.17 - 0.29	24	0.18	0.13 - 0.25
Na	24	361	85 - 504	24	224	58 - 284	24	275	76 - 356
Mg	24	1340	1099 - 1529	24	695	629 - 900	24	900	819 - 1119
Al	24	191	67 - 362	24	464	348 - 576	24	361	250 - 495
Si	24	267	78 - 466	24	548	423 - 742	24	446	300 - 588
P	24	1076	946 - 1261	24	844	788 - 991	24	939	853 - 1036
K	24	12363	9977 - 16257	24	8122	6666 - 9777	24	9902	8005 - 10921
Ca	24	2168	1903 - 2607	24	2022	1800 - 2339	24	2044	1873 - 2443
V	24	0.66	0.36 - 1.06	24	1.44	1.16 - 1.69	24	1.12	0.90 - 1.45
Cr	13	< 0.20	< 0.20 - 0.39	24	0.56	0.35 - 0.78	24	0.42	0.26 - 0.60
Mn	24	756.3	628.0 - 899.3	24	501.4	426.8 - 632.4	24	599.0	496.8 - 736.2
Fe	24	114	49 - 199	24	245	184 - 312	24	200	142 - 266
Ni	20	0.4	< 0.3 - 0.8	24	1.0	0.6 - 1.2	24	0.8	0.5 - 1.0
Cu	24	6.2	5.5 - 11.0	24	4.6	3.8 - 7.2	24	5.1	4.5 - 8.8
Zn	24	40.3	35.0 - 50.5	24	32.2	28.6 - 36.3	24	34.9	31.3 - 38.3
Sr	24	4.7	4.2 - 6.0	24	4.1	3.6 - 4.9	24	4.3	3.8 - 5.3
Cd	22	0.04	< 0.03 - 0.05	23	0.06	< 0.03 - 0.07	24	0.05	0.02 - 0.06
Ba	24	3.6	2.1 - 5.6	24	7.5	5.7 - 9.1	24	6.1	4.4 - 7.3
Hg	24	0.039	0.024 - 0.050	24	0.056	0.048 - 0.067	24	0.050	0.040 - 0.059
Pb	20	0.9	< 0.8 - 1.5	24	1.8	1.5 - 2.3	24	1.5	1.2 - 1.9

Tableau 10 : Description des concentrations en éléments traces ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dans les différentes fractions de **mousses transplantées hors couvert**. Méd. = Médiane, Min. = Minimum, Max. = Maximum, N. = Nombre de valeurs présentées graphiquement

ppm	Fraction apicale			Fraction basale			Brin entier		
	N	Méd.	Min. - Max.	N	Méd.	Min. - Max.	N	Méd.	Min. - Max.
Li	13	0.16	0.06 - 0.24	13	0.22	0.16 - 0.26	13	0.19	0.13 - 0.23
Na	13	119	47 - 739	13	338	144 - 422	13	295	115 - 499
Mg	13	1982	1439 - 2462	13	978	771 - 1084	13	1340	1078 - 1457
Al	13	295	91 - 471	13	427	314 - 472	13	373	246 - 453
Si	13	368	106 - 658	13	514	383 - 591	13	448	299 - 611
P	13	1167	1046 - 1256	13	808	684 - 823	13	918	815 - 951
K	13	9378	6726 - 15357	13	9819	7071 - 11625	13	9941	7052 - 11720
Ca	13	3075	2338 - 3339	13	2360	1927 - 2558	13	2556	2053 - 2753
V	13	0.87	0.31 - 1.38	13	1.23	1.05 - 1.29	13	1.07	0.88 - 1.25
Cr	12	0.32	< 0.15 - 0.61	13	0.52	0.28 - 0.68	13	0.47	0.22 - 0.60
Mn	13	1074.4	925.3 - 1292.9	13	695.7	524.4 - 778.9	13	813.6	648.8 - 901.7
Fe	13	169	61 - 265	13	228	166 - 241	13	214	134 - 241
Ni	12	0.7	0.2 - 0.9	13	1.0	0.5 - 1.1	12	0.9	0.5 - 1.0
Cu	13	8.2	6.7 - 9.7	13	4.7	3.8 - 5.2	13	5.8	4.7 - 6.4
Zn	13	51.5	39.6 - 56.6	13	34.1	28.8 - 37.5	13	39.9	32.1 - 43.3
Sr	13	7.0	5.1 - 7.8	13	4.9	4.0 - 5.3	13	5.6	4.3 - 6.0
Cd	12	0.05	< 0.03 - 0.11	13	0.05	0.02 - 0.06	13	0.05	0.02 - 0.07
Ba	13	6.4	2.9 - 8.7	13	7.9	6.4 - 14.5	13	7.5	5.3 - 11.8
Hg	13	0.041	0.035 - 0.045	13	0.052	0.044 - 0.055	13	0.049	0.042 - 0.051
Pb	12	1.3	< 0.6 - 1.8	13	1.6	1.2 - 1.9	13	1.4	1.1 - 1.8

Pour un même type de population et une même fraction, les valeurs de concentration relevées dans les mousses sont très disparates suivant les éléments. L'écart maximal mesuré entre les concentrations des deux éléments extrêmes que sont le potassium et le mercure est d'environ 370 000 pour la fraction apicale et 167 000 en basale (mousse autochtone).

A partir des valeurs médianes de concentrations calculées pour la population autochtone (Tableau 8), les éléments peuvent être classés les uns par rapport aux autres. Avec la fraction apicale du brin, la séquence élémentaire suivante est obtenue :

K > Ca > Mg > P > Mn > Na > Si > Al > Fe > Zn > Cu > Sr > Ba > Pb > V > Ni > Cr > Li > Cd > Hg

Les séquences relevées avec la fraction basale et le brin entier présentent des différences de distribution : les ensembles d'éléments se distinguant entre les fractions apparaissent en grisé. Les distributions obtenues avec les mousses transplantées sous et hors couvert sont quasi identiques à celles décrites pour les mousses autochtones, à l'exception notamment du sodium.

III.2.1.2 - Comparaison avec la littérature

↳ Comparaison avec les données de la campagne européenne

Depuis une trentaine d'années et le début de l'utilisation des bryophytes en tant que bioaccumulateurs, une littérature abondante existe sur le dosage des éléments dans les mousses en milieu rural. Toutefois, une comparaison précise entre nos données et celles relevées dans la bibliographie ne peut être qu'imparfaite en raison des nombreux facteurs

pouvant être sources de variations (site d'étude, espèce de mousse collectée, fraction de brin considérée, période de collecte, et surtout protocole analytique employé pour le dosage). Toutefois, à titre informatif, et pour avoir des ordres de grandeur auxquels se référer, le Tableau 11 compare les concentrations obtenues dans le cadre de cette étude aux résultats de la campagne française 2000 (Gombert *et al.*, 2003) et de la dernière campagne européenne (Buse *et al.*, 2003). Pour optimiser la comparaison entre nos résultats et ceux des différentes campagnes : (1) pour cette étude, la médiane porte sur les 4 prélèvements estivaux (du 02/07/02 au 27/08/02), les différentes campagnes nationales ayant été réalisées durant cette saison ; (2) pour se rapprocher des différents protocoles utilisés, pour la comparaison avec la France, le brin entier a été retenu tandis que pour l'Europe, il s'agit uniquement de la fraction apicale.

Tableau 11 : Comparaison des teneurs en éléments relevés dans les mousses (en $\mu\text{g/g}$ de mousse sèche à 40°C) lors de cette étude (médiane des concentrations estivales (prélèvements du 02/07/02 au 27/08/02) du brin entier (1) et de la fraction apicale (2) des mousses autochtones), de la campagne française 2000 (médiane des 528 échantillons collectés) et de la campagne européenne 2000 (médiane des valeurs extrêmes et médianes relevées entre les 28 pays participants)

$\mu\text{g/g}$	France 2000	Cette étude		Campagne Européenne 2000		
	Médiane	Médiane (1)	Médiane (2)	Valeur médiane des médianes minima maxima		
Li	0,79	0,22	0,15			
Na	139	157	151			
Mg	1310	1229	1684			
Al	1155	447	275			
P	984	937	1034			
Ca	4480	2501	2729			
V	2,89	1,25	0,81	3,09	0,96	21,30
Cr	1,69	0,54	0,32	1,48	0,44	16,95
Mn	353,5	847,8	1019,0			
Fe	654	236	150	589	151	3915
Ni	2,3	0,9	0,6	2,0	0,5	18,9
Cu	6,4	5,7	6,3	6,5	3,1	37,1
Zn	40,6	38,6	42,0	33,6	14,0	164,0
Sr	13,1	5,3	6,0			
Cd	0,20	0,04	0,04	0,21	0,06	1,53
Ba	30,8	7,2	5,1			
Hg	0,070	0,053	0,043	0,050	0,020	0,210
Pb	5,7	1,5	1,1	5,7	2,0	31,5

A l'exception du sodium et du manganèse, tous les éléments analysés présentent des concentrations inférieures aux valeurs médianes françaises avec des ordres de grandeur plus ou moins importants (de 1,05 pour P et Zn à 4,50 pour Cd).

La comparaison avec les données européennes permet de dresser les observations suivantes : (1) les concentrations en V, Cr, Fe, Cu, Cd, et Pb sont inférieures à la valeur médiane des minima européens, (2) les concentrations en Ni et Hg sont supérieures à la médiane des minima mais néanmoins inférieures à la médiane européenne, (3) la concentration en zinc est supérieure à la valeur médiane européenne. Au niveau national, une augmentation significative des concentrations en Zn a été relevée entre les campagnes françaises de 1996 et 2000, mais aucune explication n'a pu être apportée à ce phénomène (Gombert *et al.*, 2004).

📍 Au vu des teneurs mesurées dans les mousses, le site se caractérise comme un site rural permettant de décrire une situation de fond pour la plupart des éléments.

↪ comparaison avec une plante de référence

Malgré les réserves apportées par Ernst (1995) sur la réduction du monde végétal à quelques espèces comme modèle biologique, il peut être intéressant de comparer nos valeurs à des concentrations moyennes dans les plantes. Dans la nature, il n'existe pas de "plante de référence" à laquelle se référer pour estimer les niveaux de base élémentaires dans les végétaux. Pour combler ce manque, Markert (1992) crée analytiquement une plante artificielle pour servir de référence. La composition élémentaire de cette plante a été établie par compilation des données analytiques récemment acquises sur les mousses, les fougères et les plantes supérieures dans différents laboratoires et écosystèmes. Toutefois, les plantes accumulatrices ou présentant des concentrations élémentaires anormales comme les halophytes n'ont pas été incluses. Les teneurs sont présentées dans la Figure 32 et comparées aux concentrations mesurées dans la fraction apicale et dans le brin entier du *S. purum* autochtone.

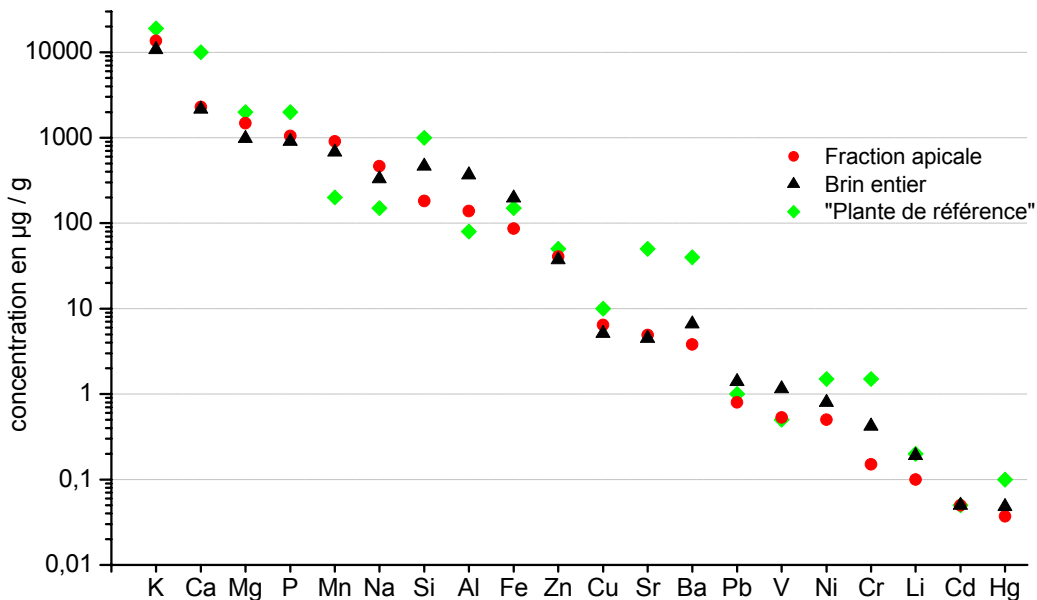


Figure 32 : Représentation logarithmique des valeurs de concentration élémentaire de la "plante de référence" définie par Markert (1992) et des teneurs médianes relevées pour le brin entier et la fraction apicale des échantillons de *S. purum* autochtone.

Le classement des éléments en fonction de leurs concentrations aboutit pour la plante de référence à la séquence suivante : $K > Ca > Mg = P > Si > Mn > Na > Fe > Al > Zn > Sr > Ba > Cu > Ni > Cr > Pb > V > Li > Hg > Cd$.

Pour la grande majorité des éléments, la comparaison entre cette répartition et celles obtenues pour les mousses autochtones donne des résultats identiques. Néanmoins, pour un certain nombre d'éléments, l'écart relevé entre les valeurs de concentration mesurées dans le brin de mousse et la "plante de référence" est important. Les écarts les plus élevés sont obtenus pour les éléments Ca (- 460 %), Sr (- 1110 %), Ba (- 610 %), Cr (- 360 %), avec une diminution des concentrations dans les mousses vis-à-vis de la "plante de référence", et inversement pour Mn (+ 340 %) avec un enrichissement des mousses vis-à-vis de la "plante de référence".

III.2.2 - Evolution temporelle

Pour les trois types de populations de *S. purum* étudiés, l'évolution temporelle des teneurs élémentaires dans la fraction apicale et basale du brin de mousse est présentée graphiquement en Figure 33 à Figure 37. Pour chaque élément le nombre de valeurs (N) figurant dans les graphes est fourni dans les Tableau 8 à Tableau 10. Les valeurs non retenues correspondent : aux valeurs inférieures aux limites de détection, aux valeurs non disponibles (saturation de l'ICP-AES) et aux points aberrants. Dans le cas des mousses autochtones et transplantées hors couvert, les résultats concernant un ultime prélèvement réalisé le 28 janvier 2003 sont donnés à titre informatif.

Pour faciliter la lisibilité des graphes, les teneurs dans le brin entier n'ont pas été représentées. Toutefois la concentration dans le brin entier étant une combinaison des teneurs dans les deux fractions, sa courbe temporelle est toujours comprise entre celles obtenues pour la fraction apicale et basale.

La comparaison inter élémentaire des graphes nécessite la plus grande attention, l'axe des ordonnées ne présentant pas une échelle constante. Au vu de la complexité des graphes et pour hiérarchiser les informations tirées des figures, les résultats seront détaillés et discutés au fur et à mesure dans les paragraphes suivants. Les principales observations portent sur :

- les différences de teneurs entre les mousses autochtones et transplantées sous et hors couvert végétal,
- les différences de concentration entre la fraction apicale et basale du brin,
- la variation temporelle des teneurs dans le brin.

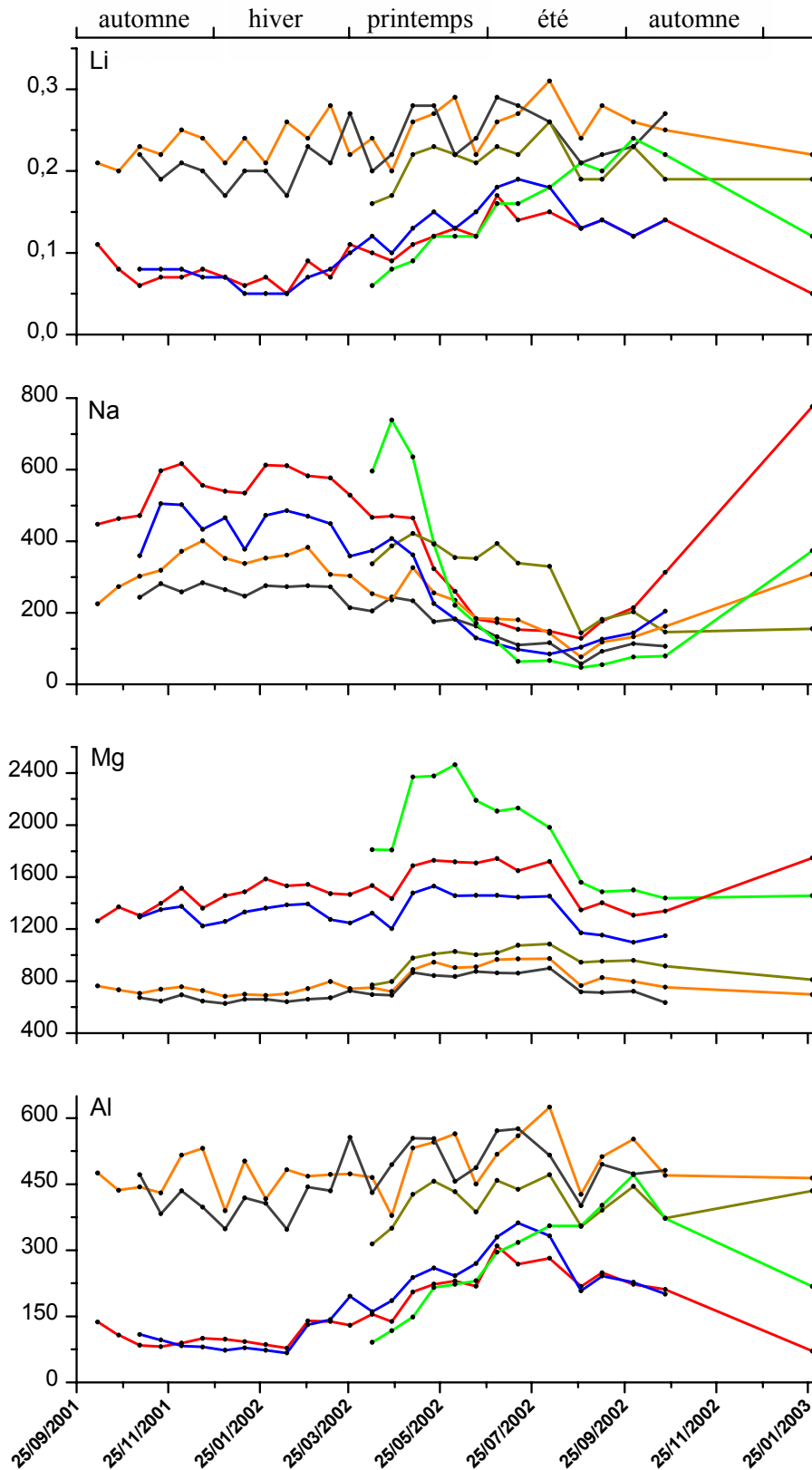


Figure 33 : Evolution temporelle des teneurs en Li, Na, Mg et Al ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C) dans les mousses autochtones (— fraction apicale, — fraction basale), transplantées sous couvert (— fraction apicale, — fraction basale) et transplantées hors couvert (— fraction apicale, — fraction basale)

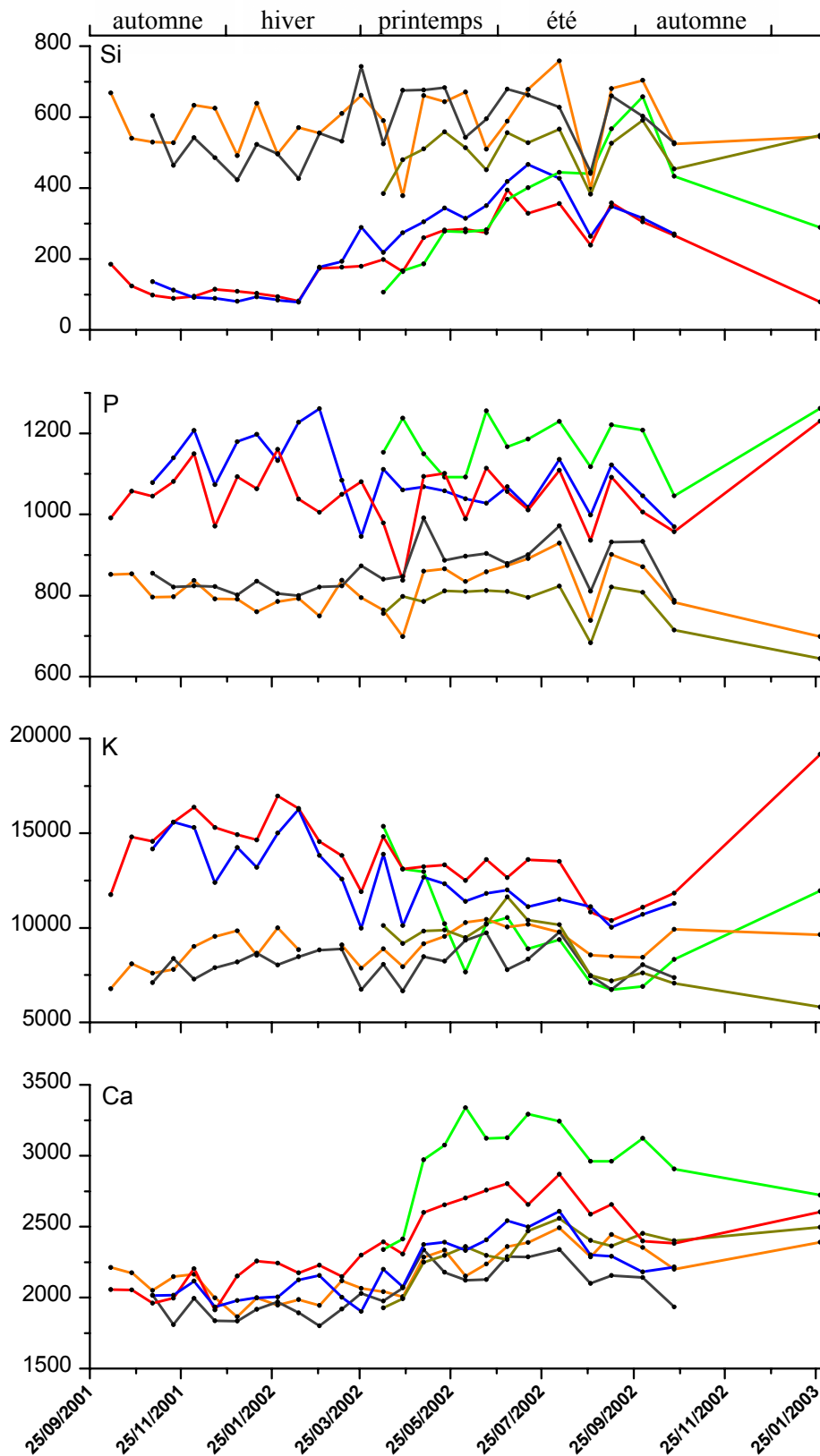


Figure 34 : Evolution temporelle des teneurs en Si, P, K, Ca ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C) dans les mousses autochtones (— fraction apicale, — fraction basale), transplantées sous couvert (— fraction apicale, — fraction basale) et transplantées hors couvert (— fraction apicale, — fraction basale)

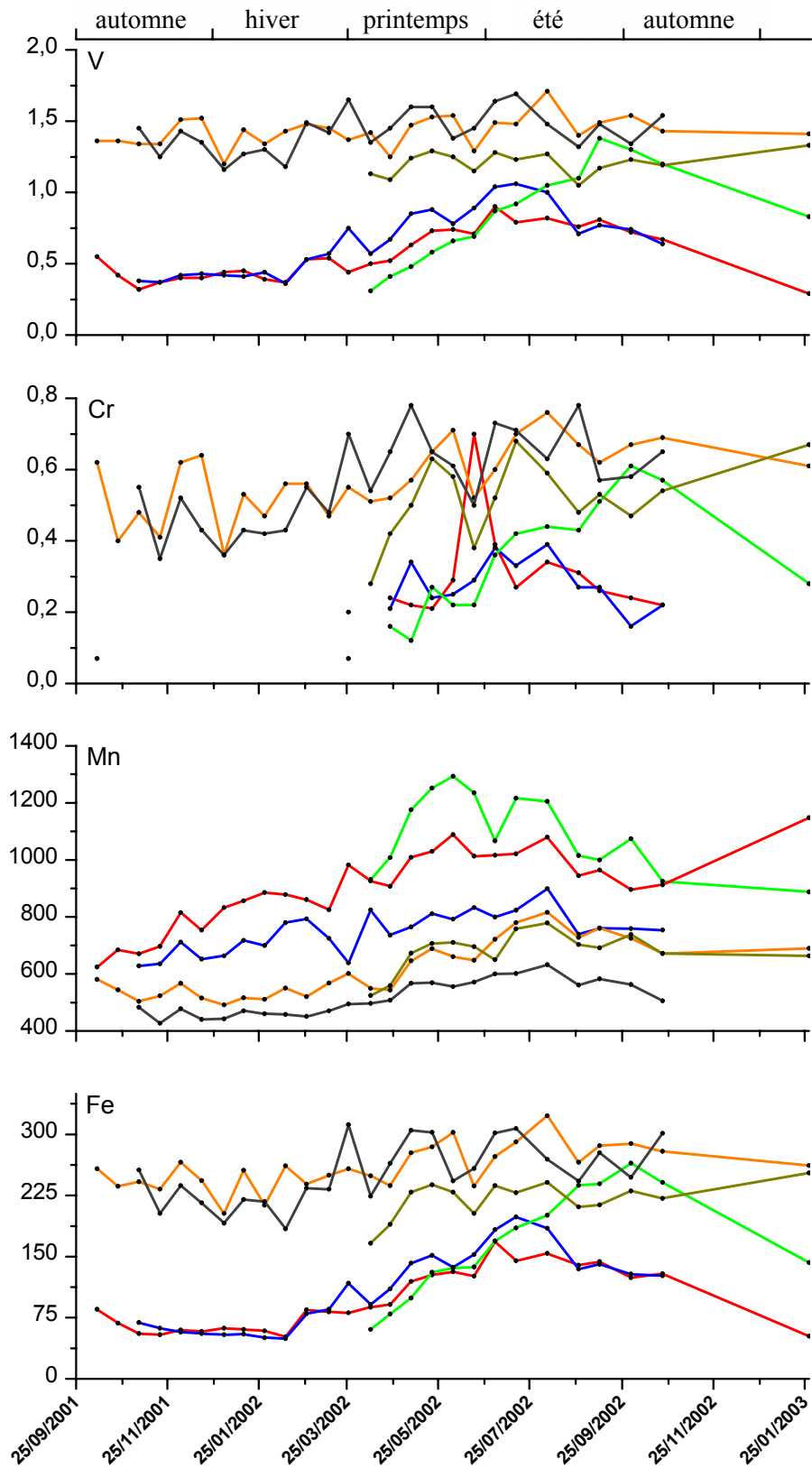


Figure 35 : Evolution temporelle des teneurs en V, Cr, Mn et Fe ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C) dans les mousses autochtones (— fraction apicale, — fraction basale), transplantées sous couvert (— fraction apicale, — fraction basale) et transplantées hors couvert (— fraction apicale, — fraction basale)

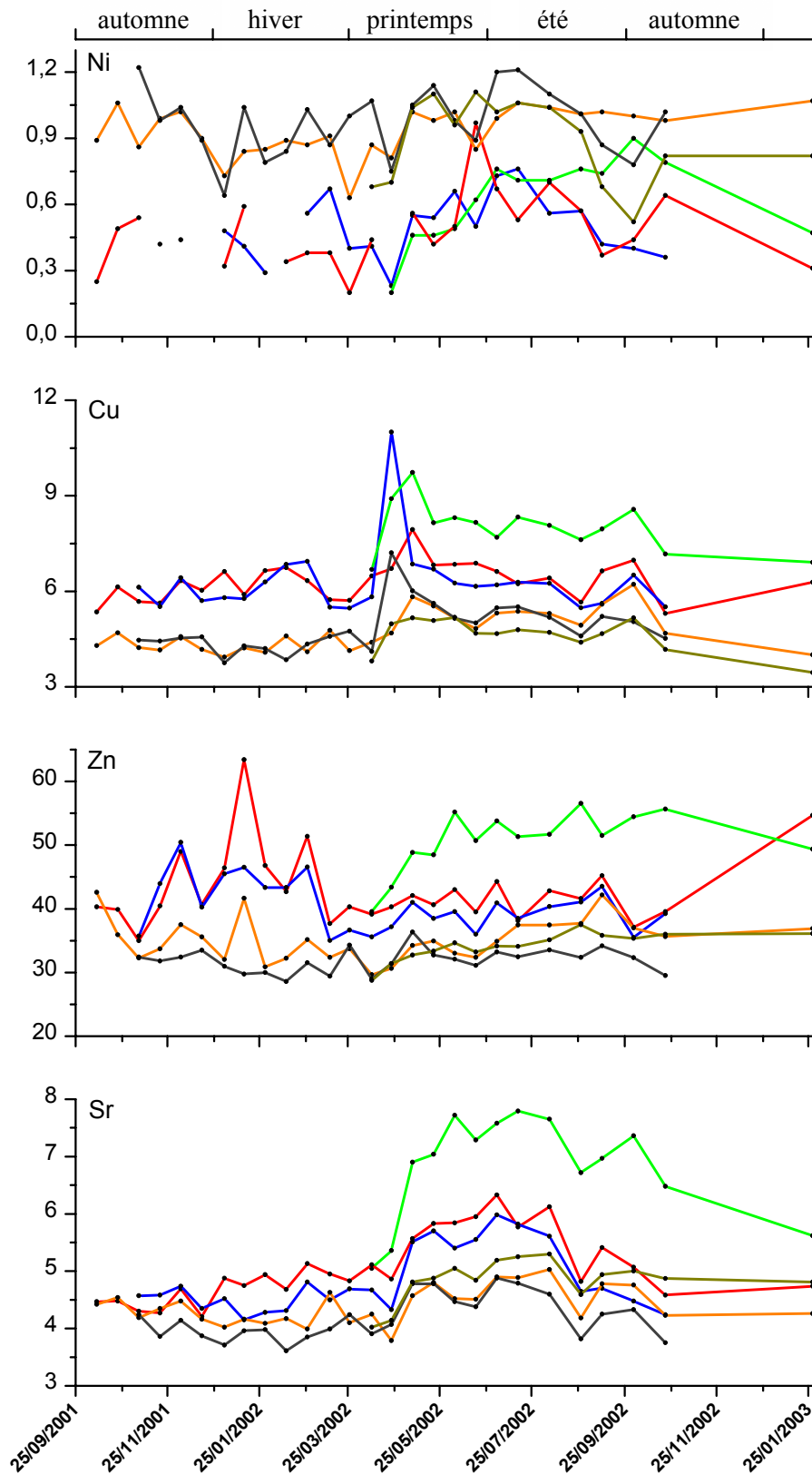


Figure 36 : Evolution temporelle des teneurs en Ni, Cu, Zn et Sr ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C) dans les mousses autochtones (— fraction apicale, — fraction basale), transplantées sous couvert (— fraction apicale, — fraction basale) et transplantées hors couvert (— fraction apicale, — fraction basale)

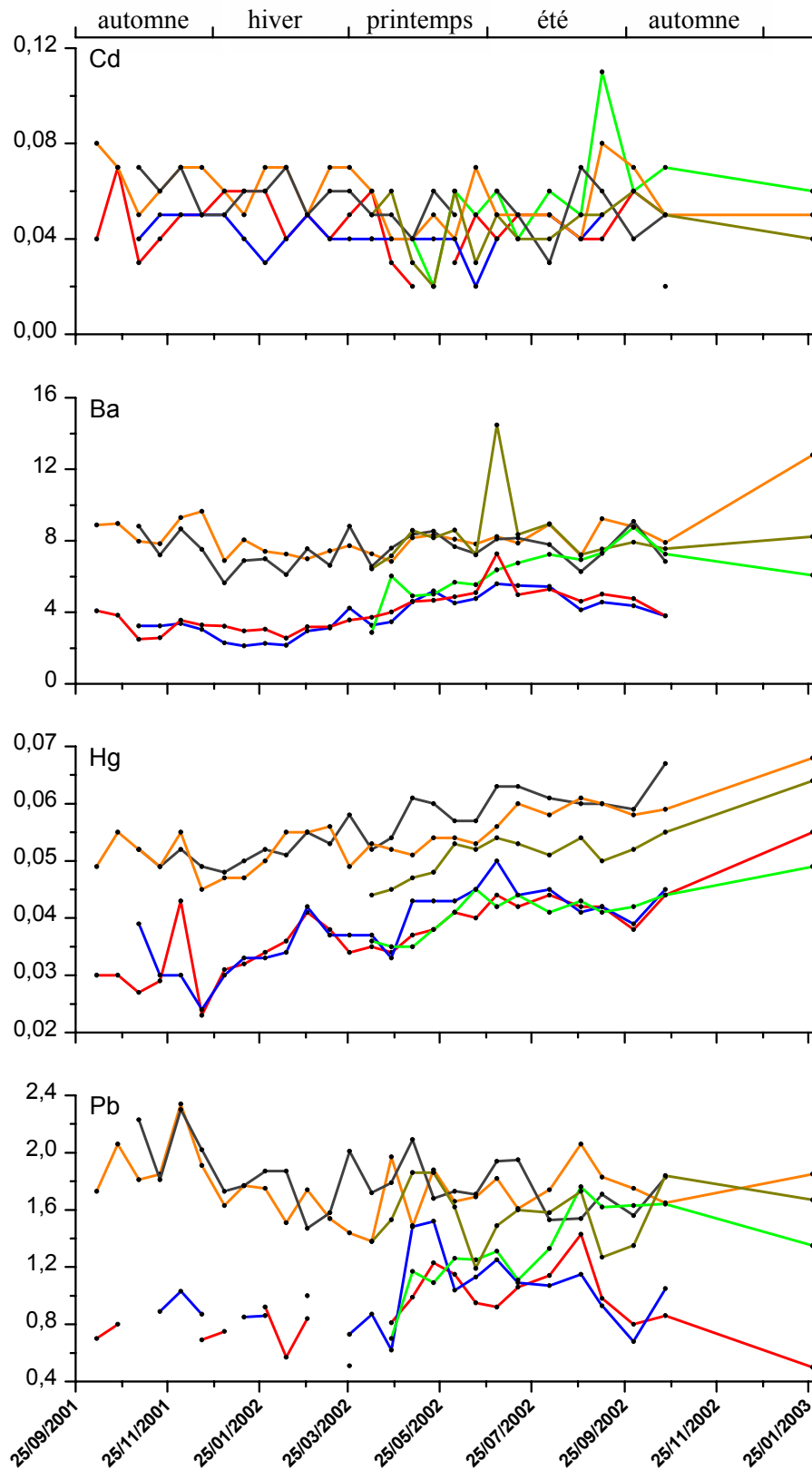


Figure 37 : Evolution temporelle des teneurs en Cd, Ba, Hg et Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C) dans les mousses autochtones (— fraction apicale, — fraction basale), transplantées sous couvert (— fraction apicale, — fraction basale) et transplantées hors couvert (— fraction apicale, — fraction basale)

III.2.3 - Différences entre mousses autochtones et transplantées

L'influence de la transplantation ou du couvert végétal sur les concentrations dans les mousses est mise en évidence par une comparaison de l'évolution temporelle des concentrations élémentaires :

- (1) entre le *S. purum* autochtone et transplanté sous couvert végétal, ce qui permet d'étudier l'effet "transplant".
- (2) entre les deux populations de *S. purum* transplantées sous et hors couvert, ce qui permet d'étudier l'influence de la canopée.

Pour ce faire, deux tests statistiques non paramétriques ont été employés. Le premier fait appel au test de corrélation de Spearman pour suivre les relations temporelles entre populations. Le second repose sur le test des signes qui permet de vérifier si une population tend à avoir des valeurs plus importantes qu'une autre. Pour faciliter la compréhension, seuls les pourcentages de significativité associés à chaque test sont présentés.

III.2.3.1 - Comparaison entre mousses autochtones et transplantées sous couvert

Les résultats comparatifs, obtenus entre le *S. purum* autochtone et transplanté sous couvert végétal, sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Corrélation de Spearman (n.s. : non significatif, x : $p < 0.05$, xx : $p < 0.01$, xxx : $p < 0.001$) et test des signes (n.s. : non significatif, > : mousse autochtone > mousse transplantée à $p < 0.05$, < : mousse autochtone < mousse transplantée à $p < 0.05$, idem à $p < 0.01$ (>> ou <<) et $p < 0.001$ (>>> ou <<<<)) entre les mousses autochtones et transplantées sous couvert (n = 24) pour la fraction apicale et le brin entier.

Fraction apicale				Brin entier				Fraction apicale				Brin entier			
Corrélation		Test des signes		Corrélation		Test des signes		Corrélation		Test des signes		Corrélation		Test des signes	
de Spearman		Aut. & Transpl.		de Spearman		Aut. & Transpl.		de Spearman		Aut. & Transpl.		de Spearman		Aut. & Transpl.	
Li	xxx	n.s.		xxx	n.s.			Mn	xxx	>>>		xxx	>>>		
Na	xxx	>>>		xxx	>>>			Fe	x	n.s.		xxx	n.s.		
Mg	xxx	>>>		xxx	>>>			Ni	xxx	n.s.		x	n.s.		
Al	xxx	n.s.		xxx	n.s.			Cu	xxx	n.s.		xxx	n.s.		
Si	xxx	n.s.		xxx	n.s.			Zn	xxx	>>		xxx	>>>		
P	n.s.	<<		xx	<<<			Sr	xxx	>>		xxx	>>>		
K	xxx	>>>		xx	>>>			Cd	n.s.	n.s.		n.s.	n.s.		
Ca	xxx	>>>		xxx	>>>			Ba	xxx	n.s.		xxx	n.s.		
V	xxx	n.s.		x	n.s.			Hg	xxx	n.s.		xxx	n.s.		
Cr	xxx	n.s.		xxx	n.s.			Pb	xxx	n.s.		n.s.	n.s.		

↳ Corrélation de Spearman

Quelle que soit la fraction considérée, les deux populations de mousses sont pour la quasi-totalité des éléments, significativement positivement corrélées ($p < 0,05$). Trois éléments font exception : le phosphore, le cadmium et le plomb. Le cadmium ne présente aucune corrélation entre les deux populations que ce soit avec la fraction apicale ou le brin entier. Le phosphore et le plomb donnent, quant à eux, une réponse significativement différente suivant le type de fraction.

↳ Test des signes

Au seuil de 5 %, le test des signes donne des résultats identiques avec la fraction apicale et le brin entier. Ainsi, quelle que soit la fraction considérée, les éléments peuvent être classés en deux groupes, en fonction de l'existence ou non d'une différence significative entre les deux populations :

- Différence non significative : Li, Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Cd, Ba, Hg, Pb
- Différence significative : Na, Mg, P, K, Ca, Mn, Zn, Sr

Les éléments Na, Mg, K, Ca, Mn, Zn, Sr ont des concentrations significativement plus élevées dans les mousses autochtones que transplantées. Pour le phosphore, la situation inverse est observée.

↳ Discussion

Cette étude comparative du comportement temporel des deux populations de mousse, permet de tirer plusieurs conclusions :

↳ Les résultats de la fraction apicale et du brin entier sont identiques pour tous les éléments (à l'exception de P et Pb pour le test de Spearman). Le type de fraction considéré n'est pas un paramètre discriminant vis-à-vis d'un éventuel "effet transplant".

↳ Les variations temporelles de concentrations sont identiques entre les deux populations, à l'exception du cadmium (dont le comportement peut être lié à la variabilité analytique élevée due aux faibles concentrations mesurées) ; du phosphore (dont la différence au niveau apical se justifie certainement par une réponse physiologique distincte des deux populations) ; et du plomb (pour lequel aucune explication ne peut être avancée pour le brin entier).

↳ Existence d'une diminution significative des concentrations en Na, Mg, K, Ca, Mn, Zn, Sr et d'une augmentation en P dans les transplants sous couvert vis-à-vis des mousses autochtones. Ces différences de concentrations concernent uniquement des éléments que l'on peut qualifier "d'essentiels" pour la plante.

Il est donc possible de conclure à l'induction d'une diminution des concentrations en Na, Mg, K, Ca, Mn, Zn, Sr et d'une augmentation du P suite à la transplantation du *S. purum*, phénomènes qui n'influent cependant pas sur les variations temporelles. Trois hypothèses peuvent être avancées ; elles tiennent à (1) la localisation géographique, (2) l'état physiologique du brin et (3) la nature du substrat.

(1) Localisation géographique des transplants dans la placette.

L'influence du couvert forestier sur le flux de dépôt et/ou l'état physiologique de la mousse, pourrait être envisagé car les transplants ont tous été regroupés en un seul endroit alors que les mousses autochtones sont prélevées sur l'ensemble de la placette. Cependant, cette hypothèse semble peu probable car les variations temporelles des deux populations ne seraient pas, dans ce cas, corrélées.

(2) Influence de l'état physiologique du brin.

La transplantation peut entraîner un stress du brin de mousse conduisant à une modification de certains paramètres physiologiques tels que la concentration en "nutriments" dans les parties du brin en croissance. Néanmoins, l'étude de l'état physiologique du brin, par

l'intermédiaire de l'indice de pheophytinisation (cf. paragraphe II.2.3 -), n'a pas montré de différence significative entre les deux populations, sur l'intervalle de temps étudié.

(3) Influence de la nature du substrat.

Lors de la transplantation, seuls les deux à trois premiers centimètres de la litière ont été prélevés en même temps que le tapis de mousse, l'ensemble reposant sur un géotextile et un lit de billes d'argile. Ainsi la nature du substrat est différente entre les deux populations de mousses étudiées. En raison de l'absence de système racinaire, l'influence du substrat a souvent été négligée. Or, des preuves indirectes d'un apport élémentaire du substrat au brin de mousse existent (Brown & Bates, 1990 ; Bates, 1992). Bates & Farmer (1990) mettent en évidence une augmentation significative du calcium dans la fraction apicale de *Pleurozium schreberi* suite à l'application d'une poudre de CaCO₃ à l'interface mousse - substrat. Après 6 mois, la teneur apicale en calcium est même équivalente à la valeur mesurée après aspersion d'une solution de CaCl₂ sur le tapis. Après apport de ³²P à du mycélium présent sur un sol forestier par Wells & Boddy (1995), l'élément est détecté dans des brins d'*Hypnum cupressiforme*, à plus de deux mètres du point de contamination. Après 5 jours, la concentration en ³²P dans la fraction apicale du brin excède la concentration dans les segments moribonds. De même, Økland *et al.* (1999) montrent une capture des "nutriments" ioniques par le brin de mousse à partir de l'eau ayant été en contact avec les couches organiques du sol ; plus le temps de contact eau - sol est long (particulièrement durant les périodes de fonte des neiges), plus le transport des composés solubles depuis le sol vers les tissus de la mousse est important.

III.2.3.2 - Comparaison entre les transplants sous et hors couvert végétal

Les résultats comparatifs, obtenus entre le *S. purum* transplanté sous (T. sc) et hors (T. hc) couvert végétal, sont présentés dans le Tableau 13. Dans l'interprétation des résultats, il est nécessaire de rappeler que le suivi temporel des transplants hors couvert est plus court que les deux autres populations et intègre, de plus, la phase d'acclimatation des transplants à leur nouveau milieu, ce qui peut présenter un biais dans le traitement statistique des résultats.

Tableau 13 : Corrélations de Spearman (n.s. : non significatif, x : p < 0.05, xx : p < 0.01, xxx : p < 0.001) et test des signes (n.s. : non significatif, > : transplant sous couvert > hors couvert à p < 0.05, < : transplant sous couvert < hors couvert à p < 0.05, idem à p < 0.01 (>> ou <<) et p < 0.001 (>>> ou <<<)) entre les mousses transplantées sous et hors couvert (n = 13) pour la fraction apicale et le brin entier.

	Fraction apicale		Brin entier			Fraction apicale		Brin entier	
	Corrélation de Spearman	Test des signes T. sc. & T. hc	Corrélation de Spearman	Test des signes T. sc. & T. hc		Corrélation de Spearman	Test des signes T. sc. & T. hc	Corrélation de Spearman	Test des signes T. sc. & T. hc
Li	n.s.	n.s.	x	n.s.	Mn	n.s.	<<<	xx	<<<
Na	xxx	n.s.	xxx	<<	Fe	n.s.	n.s.	n.s.	>
Mg	xxx	<<<	x	<<<	Ni	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Al	n.s.	n.s.	n.s.	>	Cu	xxx	<<	xxx	n.s.
Si	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	Zn	n.s.	<<<	n.s.	<<
P	n.s.	<<<	x	>>	Sr	x	<<<	xx	<<<
K	x	>	n.s.	n.s.	Cd	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Ca	xx	<<<	n.s.	<<	Ba	n.s.	<	x	<
V	n.s.	n.s.	n.s.	>	Hg	n.s.	n.s.	n.s.	>>>
Cr	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	Pb	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

↳ Corrélation de Spearman

Toutes les corrélations significatives observées sont positives, il n'existe donc pas d'anticorrélation d'une population de mousse par rapport à l'autre. Au seuil de 5 %, le test de corrélation de Spearman permet de distribuer les éléments en deux groupes en fonction de la significativité de leur corrélation. Ainsi, pour la fraction apicale, le test indique :

- corrélation non significative pour : Li, Al, Si, P, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Cd, Ba, Hg, Pb
- corrélation significative pour : Na, Mg, K, Ca, Cu, Sr

Tandis qu'en tenant compte du brin de mousse entier :

- corrélation non significative pour : Al, Si, K, Ca, V, Cr, Fe, Ni, Zn, Cd, Hg, Pb
- corrélation significative pour : Li, Na, Mg, P, Mn, Cu, Sr, Ba

Le test fournit des résultats significativement différents en considérant la fraction apicale ou le brin en entier pour les éléments Li, P, K, Ca, Mn, Ba. Pour les autres éléments (quelle que soit la fraction considérée) peuvent être distingués les éléments significativement corrélés entre les deux populations de mousse (Na, Mg, Cu, Sr) et ceux qui ne présentent aucune relation (Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Zn, Cd, Hg, Pb).

↳ Test des signes

Les éléments peuvent être classés en deux catégories, en fonction de la significativité des résultats obtenus pour la fraction apicale :

- Différence non significative ($p > 0,05$) : Li, Na, Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cd, Hg, Pb
- Différence significative ($p < 0,05$) : Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr, Ba

Ce dernier regroupement peut de nouveau être subdivisé, en fonction de la population disposant des valeurs de concentrations les plus élevées :

- T. hc > T. sc : Mg, P, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr, Ba
- T. hc < T. sc : K

A l'exception du potassium, tous les éléments présentant une différence significative entre les deux populations, sont pour l'essentiel des "nutriments", et ont des concentrations significativement plus importantes dans les transplants hors couvert.

Tout comme le test de Spearman, le test des signes présente des dissemblances selon la fraction étudiée. Ainsi dans le brin entier, K et Cu n'affichent plus de différence significative tandis que Al, V, Fe, Hg montrent des concentrations significativement plus importantes dans les transplants sous couvert et Na avec les transplants hors couvert. Le comportement du phosphore est particulier car suivant la fraction considérée, la population disposant des concentrations les plus élevées est inversée.

Remarque : Les deux tests ont également été effectués sur le couple *S. purum* autochtone et transplanté hors couvert, les résultats sont fournis à titre informatif en Annexe 12.

↳ Discussion

De nombreuses études ont mis en évidence l'influence directe de la canopée sur le flux atmosphérique élémentaire arrivant au niveau du sol (Bergkvist *et al.*, 1989 ; Lindberg, 1989 ; Petty & Lindberg, 1990 ; Atteia & Dambrine, 1993). En traversant la canopée, la composition minérale du dépôt peut être modifiée ; le couvert végétal jouant le rôle de puits ou de source pour un certain nombre d'éléments :

- (1) une fraction des éléments solubles (dépôt humide) peut être interceptée puis temporairement stockée par la plante. Les pluies suivantes seront enrichies en éléments minéraux restés sur le feuillage ;
- (2) une partie des aérosols (dépôt sec) peut s'adsorber à la surface du feuillage puis être lessivée avec les premières pluies ; ces pluvio-lessivats (précipitations sous couvert végétal) se trouvant enrichis en éléments ;
- (3) absorbés par les racines puis transportés jusqu'aux feuilles, ou directement absorbés par le feuillage, certains éléments sont libérés par lessivage du houppier au cours des précipitations ;
- (4) une fraction des éléments peut être retenue par les arbres en fonction des besoins de la plante.

Néanmoins, ces modifications du dépôt par le couvert sont fonction de l'élément considéré, du type de végétation et des conditions locales. C'est pourquoi, l'influence du couvert végétal sur les concentrations mesurées dans les mousses peut être différemment perçue selon les auteurs.

Ainsi, Rinne & Barclay (1980) observent, sauf pour Mn, une augmentation des concentrations en métaux (Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg et Pb) dans le brin de *Pleurozium schreberi* avec l'accroissement de la canopée. Des résultats similaires sont relevés par Økland *et al.*, (1999) avec des concentrations en Ca, Mg, K, Pb, Cd et Cu mesurées chez *Hylocomium splendens* plus importantes avec l'augmentation de la densité de la forêt (*Picea abies*). Pour leur part, Ceburnis & Steinnes (2000) mettent en évidence une augmentation significative des concentrations en V, Cr, Fe, Ni, Cu et Zn dans les mousses (*Hylocomium splendens*, *Pleurozium schreberi* et *Eurhynchium angustirete*) sous canopée (*Picea abies*, *Juniperus communis*) par rapport au milieu ouvert ; aucune différence significative n'est cependant relevée avec Mn, Pb, Cd.

A l'opposé, une étude comparative, menée sur 11 sites de Galice (Espagne) par Fernández & Carballeira (2002), entre des mousses (*Scleropodium purum* et *Hypnum cupressiforme*) collectées en clairières ou sous canopée, démontre l'absence de différences significatives (ANOVA) des concentrations élémentaires (Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb) entre les deux types d'habitat. De même, une étude hivernale réalisée à partir de *Thuidium delicatulum* par Schilling & Lehman (2002) ne révèle pas de différence significative des concentrations en Pb, Cu, Cr et Ni entre des échantillons de mousse récoltés en sites ouverts et sous couvert de feuillus. Néanmoins, une comparaison de moyenne effectuée entre des sites intégrant ou non des pins dans leur canopée conclut à l'existence d'une différence dans la réponse des mousses. Ainsi en fonction du type de canopée, la concentration en Pb est significativement plus importante et celle en Cr plus faible dans les prélèvements sous couvert de pins.

La comparaison entre les deux populations de mousses transplantées permet de dresser les observations suivantes :

↪ A l'inverse de l'effet "transplant" précédent, le fait d'étudier la fraction apicale ou le brin de mousse entier influe sur les résultats obtenus.

↪ Les observations relevées pour la fraction apicale, permettent de distinguer deux groupes d'éléments :

(1) Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr, Ba. Ces éléments ont des concentrations significativement différentes dans les deux populations de transplants avec (à l'exception de K) des teneurs plus importantes dans les transplants hors couvert. Néanmoins, les variations temporelles des concentrations en Mg, K, Ca, Cu, Sr sont significativement corrélées entre les deux populations.

(2) Li, Na, Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cd, Hg, Pb. Ces éléments ne présentent aucune différence significative entre les deux populations au niveau des concentrations. A l'exception de Na, ils ne montrent pas non plus de corrélation au niveau des variations temporelles.

L'examen visuel des Figure 33 à Figure 37, apporte un complément d'information permettant d'explicitier l'absence de corrélation observée avec le second groupe d'éléments. Jusqu'au milieu de la période estivale, le tracé des deux populations transplantées est corrélé. Par la suite, leur comportement diffère, avec une augmentation des concentrations apicales chez les transplants hors couvert et une diminution pour les transplants sous couvert. Cette différence comportementale serait plus à rapprocher de l'état physiologique de la mousse que d'un effet direct du couvert. Le paragraphe II.2.3 - , relatif à l'état physiologique des différentes populations de mousse a mis en évidence un stress chlorophyllien important des transplants hors couvert durant cette période. L'hypothèse d'une dégradation des tissus cellulaires conduisant à une augmentation du nombre de sites de fixation disponibles pour capter les métaux (cf. paragraphe III.2.4.4 -), peut être avancé, avec pour les derniers prélèvements, des concentrations identiques dans la fraction apicale et basale.

↪ Les seules différences significatives relevées dans le cadre de cette étude concernent Mg, P, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr et Ba avec une augmentation des concentrations hors couvert. Nos résultats sont contradictoires avec les données bibliographiques qui dévoilent un enrichissement plus ou moins significatif des pluvio-lessivats aux teneurs relevées dans les mousses. C'est pourquoi les dissemblances observées entre les mousses transplantées, disposées sous et hors couvert végétal, semblent uniquement refléter des différences d'état physiologique du brin induites par le changement de milieu, l'influence de la canopée sur les concentrations élémentaires dans les mousses n'étant qu'indirecte (lumière, humidité,...).

L'absence de différences marquées entre les trois populations de mousse suivies nous permet, dans la suite du document, de ne présenter en détail que le comportement de la population de *S. purum* autochtone.

III.2.4 - Différence entre la fraction apicale et basale

III.2.4.1 - Rapport des valeurs médianes de concentration

Pour chaque élément analysé, le rapport des valeurs médianes de concentrations calculées pour la fraction apicale et basale du brin de mousse (Tableau 8), est présenté dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Rapport entre les concentrations médianes calculées pour la fraction apicale et basale des échantillons de mousses autochtones

Apical / Basal		Apical / Basal	
Li	0,4	Mn	1,6
Na	1,8	Fe	0,3
Mg	2,0	Ni	0,5
Al	0,3	Cu	1,4
Si	0,3	Zn	1,2
P	1,3	Sr	1,1
K	1,5	Cd	0,8
Ca	1,1	Ba	0,5
V	0,4	Hg	0,7
Cr	0,3	Pb	0,5

Les rapports entre les 2 fractions varient de 0,3 (Al, Si, Cr, Fe) à 2 (Mg). Certains éléments affichent des concentrations apicales supérieures aux basales ($Ap/Bas > 1$) et inversement ($Ap/Bas < 1$). Les rapports ainsi calculés permettent de distinguer deux groupes d'éléments ayant des comportements distincts :

- les éléments présentant une concentration apicale prédominante ($Ap/Bas > 1$) :
Na, Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr
- les éléments présentant une concentration basale prédominante ($Ap/Bas < 1$) :
Li, Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cd, Ba, Hg, Pb

Néanmoins, il s'agit d'un rapport ponctuel (rapport des médianes) qui peut être sujet à des variations au cours de l'année.

III.2.4.2 - Variation temporelle du rapport

Le rapport des concentrations relevées avec les deux fractions du brin est calculé pour chaque date de prélèvement. La représentation graphique de l'évolution temporelle du ratio est fournie en Annexe 13 ; à titre comparatif, les résultats obtenus avec les deux autres populations de *S. purum* y figurent aussi.

L'évolution temporelle du rapport est, suivant les éléments, plus ou moins variable au cours du temps. En fonction de la valeur du coefficient de variation (CV), les éléments peuvent être regroupés en trois classes :

- les éléments présentant un ratio peu variable au cours du temps (CV inférieur à 15 %) :
Mg, P, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr, Hg
- les éléments présentant un ratio variable au cours du temps (CV compris entre 15 et 30 %) :
Li, Na, K, V, Cd, Ba, Pb
- les éléments présentant un ratio très variable au cours du temps (CV supérieur à 30 %) :
Al, Si, Cr, Fe, Ni

Le suivi temporel du rapport permet aussi de mettre en évidence des épisodes particuliers où, pour un certain nombre d'éléments (Na, Ca, Cr, Ni, Zn, Sr, Cd), la valeur du ratio s'inverse vis-à-vis de la valeur relevée au Tableau 14. Toutefois, trois situations différentes peuvent être décrites ; selon les éléments concernés, il est possible de distinguer :

- (1) le chrome et le nickel qui ne présentent qu'un unique point d'inversion de distribution, pour le même prélèvement (mois de juin) ;
- (2) le calcium, le zinc, le strontium et le cadmium qui affichent des inversions sporadiques, il s'agit d'inversions ponctuelles du rapport se produisant à différentes occasions au cours de l'année ;
- (3) le sodium qui montre un épisode d'inversion : 4 prélèvements consécutifs durant la période estivale présentent des teneurs dans la fraction basale supérieures à la fraction apicale.

Au regard du classement opéré au paragraphe précédent, deux nouveaux groupes émergent et permettent de distinguer :

- les éléments présentant une concentration apicale prédominante ($A_p/Bas > 1$) :
Mg, P, K, Mn, Cu,
- les éléments présentant une concentration apicale prédominante mais avec des inversions :
Na, Ca, Zn, Sr
- les éléments présentant une concentration basale prédominante ($A_p/Bas < 1$) :
Li, Al, Si, V, Fe, Ba, Hg, Pb
- les éléments présentant une concentration basale prédominante mais avec des inversions :
Cr, Ni, Cd

III.2.4.3 - Rapports des quantités d'éléments

Une approche complémentaire consiste à raisonner non plus en terme de concentration mais de quantité d'éléments par fraction. La contribution massique de la fraction apicale est nettement plus faible que celle de la fraction basale. A concentration égale ($R_{ap/bas} = 1$), la quantité d'élément présente dans la fraction basale est supérieure à celle de la fraction apicale. A partir de l'équation ci dessous, le pourcentage de contribution de la fraction apicale au contenu du brin entier peut être calculé pour chaque prélèvement.

$$\%_{\text{apical/brin}} = 100 \times \frac{C_{\text{apicale}} \times M_{\text{apicale}}}{C_{\text{apicale}} \times M_{\text{apicale}} + C_{\text{basale}} \times M_{\text{basale}}} \quad \text{Équation 3}$$

où C_{apicale} et C_{basale} sont les concentrations en éléments ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C) dans la fraction apicale et basale et M_{apicale} , M_{basale} les masses (g de mousse sèche à 40°C) de chacune des fractions.

Les figures de l'Annexe 13 (graphes de droite) reproduisent l'évolution temporelle de ces pourcentages pour les trois types de populations étudiées. Pour faciliter l'interprétation de ces graphes, les principales grandeurs descriptives (moyenne arithmétique, minimum et maximum) concernant le *S. purum* autochtone sont rassemblées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Grandeurs descriptives (moyenne arithmétique et valeurs extrêmes) du pourcentage de contribution de la fraction apicale au contenu en élément du brin entier de *S. purum* autochtone.

	Moy.	Ecart		Moy.	Ecart
Li	18	8 - 27	Mn	43	36 - 51
Na	44	33 - 58	Fe	16	8 - 25
Mg	50	45 - 56	Ni	21	14 - 39
Al	15	6 - 24	Cu	41	36 - 49
Si	15	6 - 26	Zn	39	33 - 46
P	40	36 - 45	Sr	38	30 - 45
K	45	38 - 55	Cd	29	18 - 38
Ca	36	29 - 42	Ba	21	12 - 32
V	17	10 - 25	Hg	26	19 - 32
Cr	19	7 - 43	Pb	22	14 - 30

Dans le cas du *S. purum* autochtone, l'ensemble des éléments présente un pourcentage de contribution de la fraction apicale au contenu du brin entier compris entre 6 % (Al, Si) et 58 % (Na). Avec un taux moyen de 50 %, le magnésium est l'élément disposant du pourcentage le plus élevé : la moitié du Mg présent dans la mousse est accumulé dans les deux premiers centimètres du brin principal.

Au vu des pourcentages moyens calculés, les éléments peuvent être classés par quartile :

- les éléments présentant un pourcentage inférieur à 25 % (la fraction apicale contient moins d'un quart du contenu global du brin) : Li, Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Ba, Pb
- les éléments présentant un pourcentage compris entre 25 et 50 % (la fraction apicale représente entre un quart et la moitié du contenu global du brin) : Na, Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr, Cd, Hg

A l'exception du mercure et du cadmium (mais dont les pourcentages moyens ne sont pas très éloignés de la borne fixée) on retrouve exactement le même classement que celui obtenu à partir du rapport des valeurs médianes de concentration (cf. paragraphe III.2.4.1 -).

III.2.4.4 - Discussion

Les résultats obtenus concernant la distribution des éléments le long du brin, et notamment leur répartition entre la fraction apicale et basale, permettent de tirer les observations suivantes :

➤ Les éléments Na, Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr dans la fraction apicale présentent une valeur médiane de concentration supérieure à celle calculée dans la fraction basale, tandis que les résultats obtenus en Li, Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cd, Ba, Hg, Pb décrivent la situation inverse. La majorité des éléments nécessaires ou bénéfiques à l'activité physiologique de la plante se retrouvent dans la fraction apicale verte qui est la partie la plus active du brin de mousse (Bates, 1979), tandis que les autres éléments minéraux apparaissent prépondérants dans les parties sénescents du brin. La répartition apicale / basale ainsi obtenue semble refléter le distinguo entre les éléments qualifiés de "non essentiels" pour le végétal et les "micro et macro nutriments". Néanmoins certains éléments (Na, Ca, Cr, Ni, Zn, Sr, Cd) présentent au cours de la période étudiée des inversions de distribution.

↪ Le fait de raisonner en terme de quantité d'éléments par fraction permet de mettre en évidence des taux de participation de la fraction apicale aux teneurs du brin entier de l'ordre de 40 % pour Na, Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr. Or cette fraction des 2 centimètres apicaux contribue respectivement à 27 ± 7 % de la longueur totale du brin et à 31 ± 5 % de la masse du brin (cf. paragraphe II.1.4 -). Il est de fait possible de conclure sur un enrichissement de ces éléments dans la fraction apicale.

↪ Cette répartition des éléments le long du brin est un paramètre important à prendre en considération lors de la comparaison d'études utilisant alternativement la fraction apicale ou le brin entier dans le dosage des mousses.

Différents auteurs (Tamm, 1953 ; Rühling & Tyler, 1970 ; Grodzinska, 1978 ; Pakarinen & Rinne, 1979; Bates, 1979 ; Grodzinska, Szarek et al., 1990; Bargagli *et al.*, 1995 ; Amblard-Gross, 2000) se sont intéressés à la distribution des éléments le long du brin de mousse et notamment à la répartition entre la fraction apicale et basale du brin (Tableau 16).

Pour la majorité des éléments, les différents auteurs ont mis en évidence une variation des concentrations élémentaires avec l'âge du brin. Ainsi, quelles que soient les études, Na et K apparaissent enrichis dans la fraction apicale et Al, Cr, Fe, Ni, Pb dans la fraction basale. Néanmoins, pour certains éléments (Mg, Ca, Mn, Cu, Zn), les résultats tirés des différentes études ne sont pas toujours concordants. Ces différences peuvent notamment s'expliquer par :

- (1) le choix de l'espèce utilisée : bien que prélevées sur les mêmes sites, Pakarinen & Rinne (1979) mettent en évidence une différence de répartition du cuivre entre les trois espèces de mousses étudiées (Tableau 16) ;
- (2) la période de collecte : toutes les études ne se déroulant pas sur la même période de l'année, des inversions du rapport apical / basal sont possibles à certaines dates ;
- (3) la délimitation fixée entre la partie apicale et basale du brin lors de l'échantillonnage.

Brown (1984) généralise la répartition apicale / basale, en soulignant que :

- les segments jeunes près de l'apex du gamétophyte ont des concentrations plus importantes en cations monovalents et "nutriments" anioniques que les segments anciens plus proches de la base du brin
- les cations divalents, dont notamment les métaux lourds, présentent souvent, dans des zones sans contamination, une distribution inverse.

Différentes hypothèses peuvent expliquer cet enrichissement dans les parties sénescences du brin de mousse :

- (1) l'âge de la fraction : en descendant vers la base du brin, plus l'âge de la fraction considérée augmente, plus son temps de contact avec l'atmosphère a été long ;
- (2) l'influence du substrat : du fait de sa proximité, l'influence de la couche d'humus est plus sensible sur les parties basales ;
- (3) la dégénérescence cellulaire : la mort du matériel cellulaire conduit probablement à l'exposition de nouveaux sites d'échanges préalablement protégés par la paroi cellulaire (Brown & Wells, 1990a) ; la dégénérescence cellulaire conduit aussi à une perte en cytoplasme et donc à une augmentation de la proportion du matériel cellulaire membranaire vis à vis de la masse totale sèche (Bates, 1979).

Les éléments se fixant préférentiellement sur les sites d'échanges extracellulaires tendent donc à s'accumuler majoritairement dans les parties basales tandis que les éléments intracellulaires, comme K et P, seront majoritairement concentrés dans les parties apicales.

Il est généralement admis que les mousses ectohydriques n'ont pas de tissus conducteurs développés et donc pas de transport interne des éléments. Or, des études récentes ont mis en évidence un transfert acropète, depuis les tissus anciens sénescents du brin vers les tissus en croissance, de certains "nutriments" cationiques. Des cultures en laboratoire de *Rhytidiadelphus squarrosus* et *Hylocomium splendens*, dans de l'eau désionisée sans source externe de "nutriments", ont permis d'observer une redistribution verticale de K, Mg, Ca, Zn entre les différents segments du brin (Sidhu & Brown, 1996 ; Wells & Brown, 1996 ; Brumelis & Brown, 1997) ; observations identiques de Bates & Bakken (1998) avec *Brachythecium rutabulum* et *Scleropodium purum* au sujet du phosphore ; et de Brumelis *et al.*, (2000) concernant le magnésium, à partir de l'étude sur le terrain de transplants d'*Hylocomium splendens*. Toutefois, suivant les études, les auteurs privilégient un transfert d'éléments par transport symplastique (déplacement de substances de cellule à cellule par la voie des plasmodesmes) ou apoplastique (déplacement de substances dans le continuum formé par les parois cellulaires).

Tableau 16 : Résultats de la littérature sur la distribution des éléments entre la partie apicale et basale des brins de mousse

Auteur	Espèce utilisée	Fraction utilisée	Résultats	Eléments
(Tamm, 1953)	<i>Hylocomium splendens</i>	=> chacune des ramifications primaires composant le brin est dosée indépendamment	$C_{\text{apicale}} > C_{\text{basale}}$ $C_{\text{apicale}} < C_{\text{basale}}$ aucune différence	P, K Fe, Si, Al, Ca, Mn
(Rühling & Tyler, 1970)	<i>Hylocomium splendens</i>	=> chacune des ramifications primaires composant le brin est dosée indépendamment	$C_{\text{apicale}} > C_{\text{basale}}$ $C_{\text{apicale}} < C_{\text{basale}}$ aucune différence	K Na, Ca, Fe, Mn, Zn, Ni, Cr, Co, Cd, Cu Mg, Pb
(Pakarinen & Rinne, 1979)	<i>Polytrichum commune</i>	=> partie verte et brune	$C_{\text{apicale}} > C_{\text{basale}}$ $C_{\text{apicale}} < C_{\text{basale}}$ aucune différence	Mn, Zn, Cu Fe, Pb
(Pakarinen & Rinne, 1979)	<i>Pleurozium schreberi</i>	=> partie verte et brune	$C_{\text{apicale}} > C_{\text{basale}}$ $C_{\text{apicale}} < C_{\text{basale}}$ aucune différence	Cu Fe, Pb, Zn, Mn
(Pakarinen & Rinne, 1979)	<i>Hylocomium splendens</i> ,	=> partie verte et brune	$C_{\text{apicale}} > C_{\text{basale}}$ $C_{\text{apicale}} < C_{\text{basale}}$ aucune différence	Fe, Pb, Zn, Mn, Cu
(Bates, 1979)	<i>Pleurozium schreberi</i>	=> découpe du brin en fragments de 2 cm de long	$C_{\text{apicale}} > C_{\text{basale}}$ $C_{\text{apicale}} < C_{\text{basale}}$ aucune différence	Mg, K Ca, Fe
(Grodzinska, 1978), (Grodzinska <i>et al.</i> , 1990)	<i>Hylocomium splendens</i> , <i>Pleurozium schreberi</i>	=> partie verte et brune (Hs, Ps)	$C_{\text{apicale}} > C_{\text{basale}}$ $C_{\text{apicale}} < C_{\text{basale}}$ aucune différence	Mg, Na, K, Ca Cr, Ni, Cu, Fe, Pb Cd, Co, Zn, Mn
(Bargagli <i>et al.</i> , 1995)	<i>Hylocomium splendens</i> , <i>Scleropodium purum</i> , <i>Hypnum cupressiforme</i>	=> deux derniers segments et le reste (5 autres segments) (Hs) => partie verte et brune (Hc, Sp)	$C_{\text{apicale}} > C_{\text{basale}}$ $C_{\text{apicale}} < C_{\text{basale}}$ aucune différence	Ca, K, Na Mg, Al, Fe, Ba, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn Cd
Cette étude	<i>Scleropodium purum</i>		$C_{\text{apicale}} > C_{\text{basale}}$ $C_{\text{apicale}} < C_{\text{basale}}$ aucune différence	Na, Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr Li, Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cd, Ba, Hg, Pb

III.2.5 - Variations temporelles des concentrations élémentaires

III.2.5.1 - Corrélations inter élémentaires

La normalité des données n'étant pas vérifiée, le test non paramétrique de corrélation de Spearman est appliqué. Les matrices des coefficients de corrélation sont présentées en Annexe 14. Pour s'assurer de la validité des corrélations observées, et en considérant le nombre élevé d'échantillons, le seuil de significativité est fixé à $p < 0,001$. Pour aider à l'interprétation des matrices de corrélation, le Tableau 17 reprend le nombre de relations significatives établies entre chaque élément.

Tableau 17 : Nombre d'éléments significativement corrélés avec l'élément X, au seuil de $p < 0,001$, pour la fraction apicale et le brin entier de *S. purum* autochtone.

X	F. apicale	B. entier	X	F. apicale	B. entier
Li	13	11	Mn	13	12
Na	12	6	Fe	13	12
Mg	3	8	Ni	2	3
Al	13	11	Cu	1	9
Si	13	10	Zn	0	0
P	0	4	Sr	12	11
K	7	0	Cd	0	0
Ca	13	15	Ba	13	6
V	13	11	Hg	10	8
Cr	13	9	Pb	10	0

Pour la fraction apicale, l'examen des résultats permet de tirer les observations suivantes :

- (1) Les plus forts coefficients ($R > 0,9$) sont obtenus avec le couple Ca, Mn et entre les éléments Li, Al, Si, V, Fe, Ba.
- (2) Trois éléments ne présentent aucune relation significative avec les autres : P, Zn, Cd. Toutefois certains éléments tels Mg, Ni, Cu n'établissent eux aussi que peu de relations avec les autres éléments. Ainsi sur les 20 éléments, 6 ne sont pas ou partiellement corrélés aux autres.
- (3) Bien que corrélés entre eux, le sodium et le potassium sont significativement anticorrélés avec de nombreux autres éléments : Na avec Li, Al, Si, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Ba, Pb et K avec Li, Al, Si, V, Fe, Ba.

L'étude du brin entier présente un certain nombre de résultats similaires à ceux relevés pour la fraction apicale : (1) les plus forts coefficients sont relevés avec les éléments terrigènes mais uniquement pour les couples Li - Fe, Li - V et Al - V ; (2) le sodium est toujours anticorrélé avec la majorité des éléments mais ne présente plus de relations significatives qu'avec Ca, Cr, Mn, Fe, Sr, Ba, Hg ; (3) P, Ni, Zn et Cd sont, de nouveau, partiellement ou absolument pas corrélés aux autres éléments.

Les différences majeures entre les deux fractions apparaissent avec les éléments Mg, K, Cu et Pb. Le potassium et le plomb, ne présentent plus de relation significative avec les autres éléments, tandis que Mg et Cu voient leur nombre de relations augmenter.

III.2.5.2 - Variabilité temporelle des concentrations élémentaires

Le Tableau 8 met en évidence des écarts importants entre les valeurs extrêmes (minimum - maximum) de concentration relevées pour chaque élément. L'étude de ces écarts entre extremums est utilisée pour l'interprétation des variations temporelles élémentaires. L'écart relatif entre les valeurs extrêmes de concentration est calculé sous forme de pourcentage, selon l'équation 4.

$$\text{Ecart}_{\%} = 100 \times \frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{\min}} \quad \text{Équation 4}$$

où C_{\max} est la concentration maximale et C_{\min} la concentration minimale.

Les amplitudes calculées sont reportées dans le Tableau 18. Pour les éléments dont la concentration minimale est inférieure aux limites de détection (Cr, Ni, Cd, Pb), la valeur minimale retenue est la valeur correspondante à cette limite. Les pourcentages ainsi calculés donnent la borne inférieure des taux réels.

Tableau 18 : Ecart relatif en pourcent entre les extremums de concentrations relevées dans la fraction apicale et pour le brin entier des mousses autochtones.

	% F. apicale	B. entier		% F. apicale	B. entier
Li	240	63	Mn	74	63
Na	380	373	Fe	227	75
Mg	38	39	Ni	400	80
Al	299	79	Cu	71	57
Si	384	110	Zn	81	49
P	39	32	Sr	50	30
K	63	38	Cd	250	133
Ca	50	33	Ba	192	43
V	181	52	Hg	91	42
Cr	367	134	Pb	180	80

Quelle que soit la fraction considérée, les pourcentages obtenus oscillent entre 30 % pour le strontium et 400 % pour le nickel, ce qui traduit une forte hétérogénéité des résultats. En prenant comme borne de classement une valeur d'écart relatif de 100 %, qui équivaut à un rapport $C_{\max} / C_{\min} = 2$, il est possible de distinguer :

- les éléments pouvant être qualifiés de hautement variables (Ecart > 100 %)
 - pour la fraction apicale : Li, Na, Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cd, Ba, Hg, Pb
 - pour le brin entier : Na, Si, Cr, Cd
- les éléments faiblement variables (Ecart < 100 %)
 - pour la fraction apicale : Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr
 - pour le brin entier: Li, Mg, Al, P, K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Hg, Pb

En considérant le brin entier, seuls quatre éléments (Na, Si, Cr, Cd) disposent de valeurs d'écart supérieurs à 100 %. De plus, les pourcentages calculés pour le brin entier sont tous inférieurs aux taux relevés pour la fraction apicale. En ne tenant compte que des extremums de concentration, la fraction apicale apparaît donc plus variable que le brin entier ; le fait de considérer le brin entier en lieu et place de la fraction apicale peut atténuer les éventuelles variations temporelles de concentrations.

Il est aussi intéressant de souligner que les éléments présentant le moins de variabilité dans la fraction apicale (Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr) sont aussi ceux qui y sont majoritairement concentrés (cf. paragraphe III.2.4.1 -).

Suivant les éléments et les fractions, l'amplitude entre les teneurs extrêmes met en évidence l'existence de variations temporelles plus ou moins marquées. Cette approche reflète les écarts de concentration pouvant exister au fil du temps mais ne renseigne pas sur le comportement dans le temps. Il est de fait nécessaire de déterminer pour chaque élément et ceci en fonction du type de fraction considérée, si ces variations de concentration sont significatives, et si elles se produisent aléatoirement, au fil du temps, ou sur des périodes définies de l'année telles que les saisons.

III.2.5.3 - Variations saisonnières

Pour tester la concomitance de ces variations temporelles avec les saisons, les résultats sont regroupés selon leur date de prélèvement en 4 périodes distinctes : automne (09 octobre - 18 décembre 2001, n = 6), hiver (02 janvier - 13 mars 2002, n = 6), printemps (26 mars - 18 juin 2002, n = 7) et été (02 juillet - 01 octobre 2002, n = 6). Les concentrations médianes relevées pour chacune des saisons sont présentées dans le Tableau 19.

Un test de Kruskal-Wallis réalisé sur les 4 saisons, permet de mettre en évidence l'existence ou non d'une différence significative d'au moins une des périodes avec les autres. Tandis que le test de corrélation de Spearman effectué, pour chaque élément, entre la fraction apicale et le brin entier renseigne sur la concomitance des variations observées dans les deux fractions.

Tableau 19 : Valeurs médianes saisonnières des concentrations élémentaires ($\mu\text{g.g}^{-1}$) pour la fraction apicale et le brin entier de *S. purum* autochtone ; automne (n = 6), hiver (n = 6), printemps (n = 7), été (n = 6). Les valeurs maximales sont surlignées en gras et les valeurs minimales en rouge. Résultats du test de Kruskal-Wallis (K.W.) entre les saisons et test de corrélation de Spearman (Spearman) entre la fraction apicale et le brin entier (n.s.: non significatif, x : p < 0,05, xx : p < 0,01, xxx p < 0,001).

	Fraction apicale ($\mu\text{g.g}^{-1}$)					Brin entier ($\mu\text{g.g}^{-1}$)					Spearman
	K.W.	Automne	Hiver	Printemps	Été	K.W.	Automne	Hiver	Printemps	Été	
Li	xxx	0,08	0,07	0,11	0,14	x	0,18	0,19	0,19	0,22	xxx
Na	xxx	514	580	465	164	xxx	381	428	323	154	xxx
Mg	x	1366	1510	1687	1525	xxx	939	969	1179	1137	xxx
Al	xxx	95	96	205	259	x	335	364	366	439	xxx
Si	xxx	106	106	260	343	n.s.	436	433	483	552	xxx
P	n.s.	1052	1056	1081	1034	n.s.	898	884	901	937	xxx
K	xx	15055	14790	13224	11867	n.s.	10221	11058	10819	10179	xxx
Ca	xxx	2025	2202	2600	2656	xxx	2118	2040	2338	2501	xxx
V	xxx	0,40	0,45	0,63	0,80	x	1,05	1,12	1,12	1,24	xxx
Cr	xx	0,08	0,08	0,22	0,29	xx	0,38	0,37	0,43	0,53	xxx
Mn	xxx	690,0	858,5	1009,0	990,5	xxx	589,5	626,5	781,0	831,5	xxx
Fe	xxx	59	61	119	145	xx	184	193	196	234	xxx
Ni	n.s.	0,4	0,4	0,4	0,6	n.s.	0,8	0,7	0,8	0,9	xxx
Cu	x	5,9	6,5	6,8	6,5	xx	4,8	4,9	5,6	5,8	xxx
Zn	n.s.	40,4	46,6	40,3	42,2	n.s.	37,2	36,6	36,2	38,6	xx
Sr	xxx	4,4	4,9	5,6	5,6	x	4,4	4,3	5,0	5,1	xxx
Cd	n.s.	0,05	0,06	0,03	0,05	n.s.	0,06	0,06	0,04	0,05	xxx
Ba	xxx	3,5	3,2	4,6	5,0	xx	7,2	6,0	6,8	7,5	xxx
Hg	xx	0,030	0,035	0,037	0,042	xx	0,043	0,047	0,047	0,053	xxx
Pb	x	0,6	0,7	0,9	1,1	n.s.	1,5	1,3	1,4	1,5	xx

La majorité des éléments présente, entre les 4 saisons, des valeurs médianes de concentrations distinctes. Néanmoins, au vu des résultats de l'ANOVA de Kruskal-Wallis, toutes les différences observées ne sont pas statistiquement significatives. Avec un seuil de significativité fixé à 5 % la liste des éléments présentant une différence saisonnière significative est plus importante que celle des "non significatif", sur les 20 éléments analysés. Les éléments n'arborant aucune variation saisonnière significative sont pour la fraction apicale : P, Ni, Zn, Cd auxquels viennent s'ajouter Si, K et Pb pour le brin entier. Néanmoins, le test de Spearman donne, quel que soit l'élément considéré, une corrélation très significative ($p < 0,01$) entre les variations temporelles observées avec la fraction apicale et le brin entier.

En ne considérant que les éléments significativement variables entre les saisons, il est possible dans un deuxième temps de distinguer, à partir des valeurs médianes de concentrations, les périodes extrêmes. Surlignées en gras noir et rouge dans le Tableau 19, ces valeurs permettent de nouveaux regroupements d'éléments. Ainsi pour la fraction apicale, le classement suivant peut être réalisé :

Maximum	-	Minimum	
automne	-	été	K
hiver	-	été	Na
printemps	-	automne	Mg, Mn, Cu, (Sr)
été	-	automne	Al, (Si), Ca, V, (Cr), Fe, (Sr), Hg, Pb
été	-	hiver	Li, (Si), (Cr), Ba

Figurent entre parenthèses, les éléments dont une des saisons extrêmes n'a pu être définie car présentant des valeurs médianes identiques entre deux saisons. Au niveau des minima, pour un certain nombre d'éléments (Li, Al, Fe, Pb) les différences entre saisons, et notamment automne - hiver, sont ténues et les deux périodes peuvent être regroupées.

En prenant en compte le brin entier, nous obtenons les regroupements suivants :

Maximum	-	Minimum	
hiver	-	été	Na
printemps	-	automne	Mg
été	-	automne	Li, Al, V, (Cr), Mn, Fe, Cu, Hg
été	-	hiver	Ca, (Cr), Sr, Ba

Au niveau des saisons, l'emploi du brin entier au lieu de la fraction apicale, n'entraîne que de faibles modifications. Ainsi, Mn et Cu ne présentent plus un maximum printanier mais estival, tandis que la saison minimale pour Ca et Sr devient hivernale.

La plupart des éléments présente des profils de concentration bien marqués entre les mois d'automne et ceux d'été. En élargissant l'observation à l'ensemble des éléments, l'opposition saisonnière apparaît entre les couples automne-hiver et printemps-été.

III.2.5.4 - Discussion

↳ Bibliographie

Au cours des quinze dernières années, différents auteurs se sont intéressés aux variations temporelles des concentrations élémentaires dans les mousses. Présentées dans le Tableau 20, les conclusions issues de ces études sont, suivant les auteurs, contradictoires. Ainsi, Thöni *et al.* (1996), Berg & Steinnes (1997) et Fernández & Carballeira (2002)

n'observent aucune différence de concentration sur la période étudiée, tandis que Markert & Weckert (1989), Zechmeister *et al.* (2003b) et Couto *et al.* (2003) mettent en évidence des variations importantes pour certains éléments.

A partir de l'analyse élémentaire de la mousse *Polytrichum formosum*, sur deux années consécutives, Markert & Weckert (1989) décrivent 4 modèles distincts de distribution saisonnière des éléments. Le premier groupe rassemble les éléments Al, Cr, Fe, Ni, Pb avec d'importantes fluctuations saisonnières (de l'ordre de 80 %) et des concentrations maximales relevées durant la saison hivernale et des valeurs minimales sur la saison estivale. Les deux groupes suivants, (Ca, Cu, Sr, Cd, Ba) et (Mg, Zn), présentent la même distribution, mais avec des fluctuations moins prononcées (respectivement de l'ordre de 50 % et 30 %). La distribution inverse (concentrations maximales en été et minimales en hiver) est observée avec le potassium mais avec de faibles fluctuations (30 %).

Pour sa part, Couto *et al.* (2003), en poursuivant l'étude réalisée par Fernández & Carballeira (2002) avec le *S. purum*, sur une période de trois ans et demi, démontre l'existence d'un phénomène cyclique annuel d'accumulation pour Na, Mg, K, Cu (concentrations maximales en hiver et minimales en été), tandis qu'aucune variation cyclique de bioconcentration ne peut être mise en évidence pour Al, Ca, Mn, Fe, Zn, Hg.

Cette comparaison entre les résultats bibliographiques doit, toutefois, être considérée avec prudence. En effet, premièrement les espèces de mousses récoltées sont différentes, avec notamment pour Markert & Weckert (1989) l'utilisation de *Polytrichum formosum* qui est une mousse endohydrique, c'est-à-dire possédant une amorce de système vasculaire différencié. Deuxièmement, ces études ont été réalisées à des latitudes variées (Norvège, Suisse, Allemagne, Autriche, Espagne) et donc sur des sites présentant des climats différents dont il faut tenir compte. Troisièmement, le suivi temporel des concentrations dans les mousses porte sur des échelles de temps différentes (année, saison) avec des fréquences de collecte distinctes. Le dernier point porte sur le traitement statistique des résultats et l'emploi de tests adaptés pour mettre en évidence des variations saisonnières. Ainsi, Zechmeister *et al.* (2003b) conclut à l'absence de variation temporelle suite à l'emploi d'un test de Friedman mais nuance néanmoins ses conclusions par l'observation de différences au niveau graphique. Ce constat est aussi repris par Couto *et al.* (2003) qui critique l'emploi de tests comparatifs du type Kruskal-Wallis et privilégie l'étude de séries chronologiques par l'intermédiaire d'autocorrélogrammes. A cela s'ajoutent les problèmes liés à la collecte (récolte brin par brin ou par tapis qui peut être source de contaminations) et aux différences de protocoles opératoires (fraction de brin utilisée, le lavage de l'échantillon). D'où la difficulté d'extraire de la littérature des données comparables et d'en tirer des conclusions cohérentes.

↪ Discussion

Ce paragraphe a permis de caractériser l'évolution temporelle des concentrations élémentaires dans le brin de mousse avec notamment des regroupements d'éléments en fonction de leur comportement saisonnier.

↪ Au regard des valeurs de concentrations extrêmes, Na est, avec un écart de l'ordre de 400 %, l'élément affichant la plus forte variabilité au cours de l'année, tandis que P et Mg sont les plus stables et ceci quels que soient la fraction et le type de population étudiés. En considérant un seuil de 100 %, les éléments exhibant les écarts les plus importants sont Li, Na, Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cd, Ba, Hg, Pb (fraction apicale) et Na, Si, Cr, Cd (brin entier). Avec trois fois plus d'éléments concernés, la fraction apicale montre une variation temporelle plus importante que le brin entier. Ainsi, le fait de considérer le brin entier peut atténuer les variations de concentration en cas de collecte à différentes périodes de l'année.

↳ Diviser l'année en saisons conduit à une simplification du système (les "saisons biologiques" de la plante ne coïncidant pas exactement avec les dates du calendrier). Néanmoins, ce mode de recoupement permet de dégager un certain nombre de caractéristiques.

L'évolution de la composition élémentaire du brin de mousse au cours de l'année montre un cycle saisonnier significativement marqué pour la majorité des éléments (Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Sr, Ba, Hg et Pb pour la fraction apicale du brin autochtone, liste de laquelle il faut retrancher Si, K et Pb si l'on considère le brin dans son intégralité). Toutefois, le test de Spearman affiche, pour tous les éléments, une corrélation significative des évolutions temporelles des deux fractions. Ainsi les phénomènes à l'origine de ces variations saisonnières affectent l'ensemble du brin et non uniquement les deux centimètres terminaux.

Les valeurs médianes de concentration associées à chaque saison mettent en évidence des comportements variés selon les éléments, avec des profils de concentration bien marqués entre la période automne - hiver et la période printemps - été. La majorité des éléments présentent des concentrations significativement plus élevées sur la période printemps - été que sur la période automne - hiver.

➤ maxima en automne - hiver et concentrations minimales sur la période printemps - été :

Na, K

➤ minima en automne - hiver et concentrations maximales sur la période printemps - été :

Li, Mg, Al, Si, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Sr, Ba, Hg et Pb

A partir des données de la littérature, différentes hypothèses peuvent être proposées pour justifier les variations temporelles et notamment saisonnières observées sur la période étudiée :

(1) Existence de variations saisonnières du flux de précipitation. Au cours des périodes pluvieuses, le brin de mousse est soumis à un phénomène de lessivage plus intense que lors des périodes plus sèches.

(2) Existence de variations saisonnières des flux de dépôt atmosphérique élémentaire ou du mode de dépôt (entre sec et humide) ; les mousses reflétant ces variations atmosphériques.

(3) Phénomène de dilution des concentrations élémentaires dans le brin dû à l'augmentation de biomasse. Cette hypothèse est probable si les périodes de faibles accumulations et de plus fortes productions de biomasse coïncident. Rincon & Grime (1989) observent, pour *S. purum*, la plus forte production de matière sèche au cours de la période hivernale. Ainsi, la diminution des concentrations en Li, Mg, Al, Si, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Sr, Ba, Hg et Pb, observée dans notre étude, sur la période automne - hiver serait liée à l'augmentation de production de biomasse sur la période. En partant de la même hypothèse, Markert & Weckert (1989) justifient la diminution des concentrations sur la période estivale par un effet de dilution lié à la production de biomasse printanière.

(4) La quatrième hypothèse relève de la cinétique de croissance du brin principal. Le ralentissement de l'allongement du brin sur la période printemps - été (cf. paragraphe II.1.1.1 -), aboutit, sur la période, à l'augmentation du temps d'exposition de la fraction apicale au dépôt. Même si les deux centimètres terminaux représentent une année de croissance, son temps de contact avec l'atmosphère peut être plus ou moins long selon les saisons.

(5) Existence de perturbations physiologiques intracellulaires du brin de mousse faisant suite aux variations des conditions environnementales (température, pluviosité).

L'évolution temporelle de la composition élémentaire du brin en Na et K présente un cycle saisonnier caractérisé par des maxima en automne, hiver et des minima sur la période printemps, été. Pour ces deux éléments, la rupture de profil intervient autour de début mai (07/05/2002) et coïncide avec :

- la nette augmentation des concentrations en Ca, Mg et Sr
- la rupture observée dans l'évolution temporelle de l'indice de phéophytinisation (cf. paragraphe II.2.3 -).

Les concentrations minimales en Na et K et maximales en Ca, Mg et Sr, sont relevées au cours de la période, où au vu de l'indice de phéophytinisation, l'état physiologique du brin est perturbé.

La diminution des concentrations estivales en Na et K pourrait alors être due à la libération d'une fraction des "nutriments" intracellulaires par altération de la perméabilité de la membrane plasmique, suite à la dessiccation du brin de mousse sur la période (Brown & Buck, 1979 ; Brown & Brumelis, 1996 ; Bates, 1997 ; Beckett & Hoddinott, 1997 ; Liu *et al.*, 2003). Les éléments intracellulaire libérés se retrouvent alors fixés aux sites d'échange de la paroi cellulaire ou de la face externe de la membrane plasmique et sont par la suite, soit réabsorbés à l'intérieur de la cellule, soit détachés des sites de fixation par des éléments ayant une plus forte affinité pour ces sites. Hypothèse développée par Couto *et al.* (2003), pour expliciter les variations temporelles observées avec Na, Mg, K, Cu.

Tableau 20 : Résultats relevés dans la littérature sur les variations temporelles et notamment saisonnières des concentrations élémentaires dans la mousse

Auteurs	Espèce et fraction de mousse utilisées	Fréquence de collecte	Observations
Markert & Weckert, 1989	<i>Polytrichum formosum</i> => tout le brin	bimensuelle sur 2 ans	=> Existence de fluctuations saisonnières plus ou moins importantes avec : Mg, Al, K, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb
Thöni <i>et al.</i> , 1996	<i>Hylocomium splendens</i> , <i>Pleurozium schreberi</i> , <i>Hypnum cupressiforme</i> => la fraction foliée du brin	mensuelle entre mars et août	Test ? =>Aucune différence avec Li, Al, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb
Berg & Steinnes, 1997	<i>Hylocomium splendens</i> => les deux derniers segments complètement développés	1 prélèvement en juin, juillet et septembre	Test de Kruskal-Wallis (p < 5 %) =>Aucune différence avec : Li, Mg, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb
Fernandez & Carballeira, 2002	<i>Scleropodium purum</i> => fraction apicale (3-4 cm)	mensuelle sur un an	Test de Kruskal-Wallis (p < 5 %) => Pas de différence saisonnière avec : K, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
Couto <i>et al.</i> , 2003	<i>Scleropodium purum</i> => fraction apicale (3-4 cm)	mensuelle sur 3,5 ans	Etude des séries temporelles par autocorrélation => Existence de variations saisonnières cycliques avec : Na, Mg, K, Cu => aucune variation saisonnière cyclique avec : Al, Ca, Mn, Fe, Zn, Hg
Zechmeister <i>et al.</i> , 2003	<i>Abietinella abietina</i> => partie vivante	mensuelle entre juillet et octobre	Statistiquement aucune variation, mais graphiquement il existe des différences (Al, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb)
Cette étude	<i>Scleropodium purum</i> => fraction apicale (2 cm)	bimensuelle sur 1 an	Test de Kruskal-Wallis (p < 5 %) => Différence saisonnière avec Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Sr, Ba, Hg, Pb =>Aucune différence saisonnière pour : P, Ni, Zn, Cd

Chapitre IV - Suivi temporel des flux de dépôt atmosphérique

Objectifs :

- Décrire le flux de dépôt atmosphérique et les principaux paramètres météorologiques associés.

En effet, la caractérisation du compartiment atmosphérique est indispensable pour mettre en relation les valeurs de dépôt avec les concentrations en éléments mesurées dans les mousses. Parce que l'analyse élémentaire des mousses ne permet pas de distinguer l'apport atmosphérique par dépôt sec ou humide, le dépôt total exprimé en flux, est l'expression la plus adéquate pour décrire le dépôt.

IV.1 - Données météorologiques

Jouxtant les collecteurs de dépôt sur la tour de prélèvement, la station météorologique se compose d'un anémomètre, d'un pluviomètre, d'une sonde de température et d'humidité. Avec un pas de temps d'une demi-heure, la station météo enregistre un panel de données : direction et vitesse du vent, précipitation, pression, humidité, point de rosée et température. Toutefois, l'anémomètre étant disposé dans une clairière à 5 m du sol, les arbres environnants constituent un obstacle. Les valeurs fournies ne sont donc pas représentatives de la situation générale (direction et vitesse des masses d'airs) mais des conditions de la placette.

IV.1.1 - Température

Les valeurs de température relevées par le capteur sur le site de Vouzon (Annexe 15) sont présentées graphiquement ci-dessous.

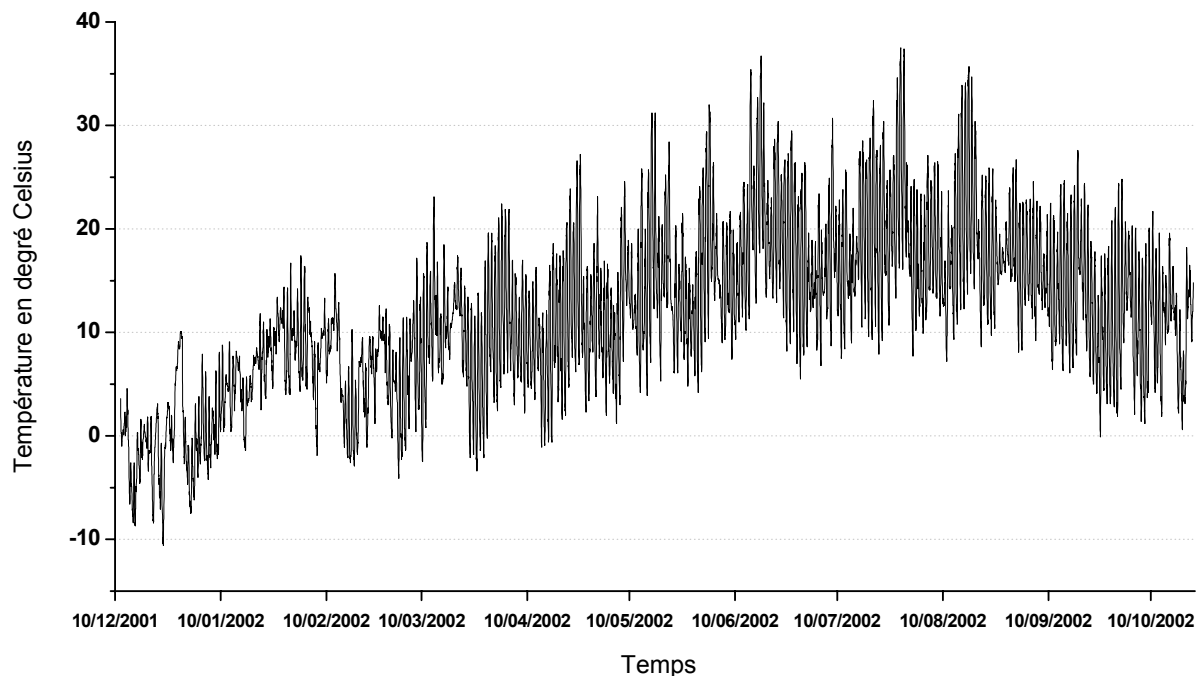


Figure 38 : Températures (en degré Celsius) relevées toutes les demi heures sur le site de Vouzon.

Durant la période étudiée (du 11-12-2001 au 22-10-2002), la distribution des températures suit une distribution en cloche avec un maximum observé sur la fin juillet. La valeur de température moyenne est de 11,8°C avec un minimum de -10,6°C et un maximum de 37,5°C. Les données de Météo France concernant Vouzon, sur la période 1980-1999, fournissent une moyenne annuelle comprise entre 11 et 11,5°C.

IV.1.2 - Pluviosité

Les valeurs de pluviosité relevées par le pluviomètre sont présentées dans la Figure 39 sous la forme de précipitations cumulées.

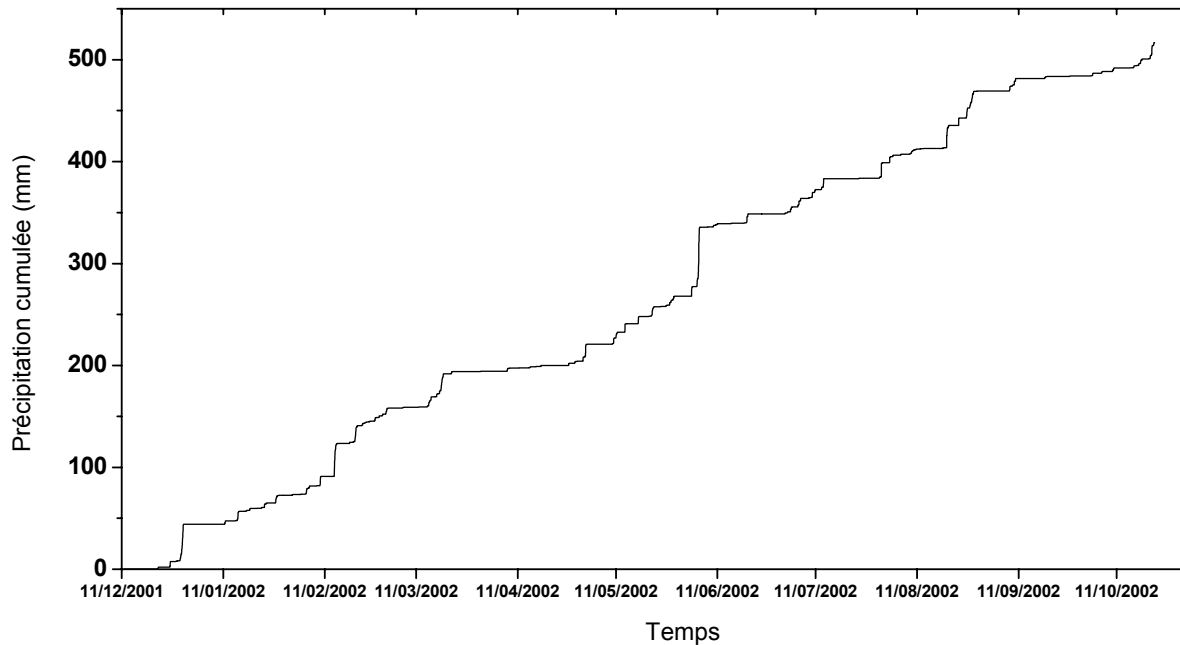


Figure 39 : Relevé des précipitations cumulées (en millimètre) sur le site de Vouzon entre le 11-12-2001 et le 22-10-2002.

La courbe des précipitations cumulées permet de mettre en évidence, les périodes sèches (tracé horizontal) et les épisodes pluvieux (tracé vertical). Le découpage saisonnier des valeurs de flux de précipitation (Tableau 21) ne permet pas de pointer de réelle différence entre les saisons. De même, le nombre de jours pluvieux n'affiche pas de différences saisonnières marquées.

Tableau 21 : Comparaison des valeurs saisonnières de précipitations (mm) et du nombre de jours pluvieux ; automne (25/09/01 au 21/12/01), hiver (21/12/01 au 21/03/02), printemps (21/03/02 au 21/06/02), été (21/06/02 au 21/09/02) ; * : valeur non disponible

	automne	hiver	printemps	été
hauteur (mm)	160	192	157	135
nombre de jours	*	50	39	35

La valeur de pluviosité annuelle (entre le 25-09-2001 et le 21-09-2002) est de 644 mm, en tenant compte des hauteurs relevées avec les collecteurs de dépôt pour les valeurs manquantes. Les données de Météo France, concernant Vouzon sur la période 1980-1999, fournissent une valeur annuelle comprise entre 740 et 780 mm. L'année étudiée semble donc être plus sèche que la normale.

Bien que disponibles, les autres données météorologiques ne sont pas exploitées dans le cadre de ce travail.

IV.2 - Flux atmosphériques

IV.2.1 - Données descriptives

IV.2.1.1 - Expression des résultats

↳ Flux de dépôt atmosphérique

A partir des concentrations relevées en sortie d'analyse (exprimées en ppm), deux transcriptions distinctes des résultats sont envisageables.

➤ La première approche consiste à exprimer les concentrations en flux de dépôt :

$$\text{Flux}_X = \frac{\text{Conc}_X \times M_{\text{ech}}}{S \times D}$$

- Flux_x est le flux de dépôt de l'élément X en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$
- Conc_x est la concentration de l'élément X en $\mu\text{g} \cdot \text{Kg}^{-1}$ dans le filtrat
- M_{ech.} est la masse de l'échantillon (pluie + solution de pré acidification et de rinçage) en Kg
- S est la surface du collecteur : πR^2 avec $R = 0,06$ m
- D est la durée de la collecte en jours

➤ La seconde approche consiste à rendre compte des concentrations en fonction de l'intensité des précipitations :

$$\text{Conc}_{X \rightarrow \text{pluie}} = \frac{\text{Conc}_X \times M_{\text{ech}}}{V_{\text{pluie}}}$$

- Conc_{x→pluie} est la concentration de l'élément X en $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la pluie
- Conc_x est la concentration de l'élément X en $\mu\text{g} \cdot \text{Kg}^{-1}$ dans le filtrat
- M_{ech.} est la masse de l'échantillon (pluie + solution de pré acidification et de rinçage) en Kg
- V_{pluie} est le volume de précipitation en L collecté sur la période

Toutefois, la seconde approche qui intègre la pluviométrie, présente deux contraintes majeures. (1) Les épisodes secs, sans précipitation, ne sont pas pris en considération dans ce type de suivi et sont éliminés. Or nous travaillons sur le dépôt total et non uniquement sur le dépôt humide. (2) La concentration en métaux suit communément une décroissance exponentielle avec l'augmentation des volumes de précipitations (Vermette *et al.*, 1995). Cette observation traduit un lessivage important des particules dans la phase initiale de l'évènement suivi d'une dilution de l'échantillon avec la poursuite du dépôt pluvieux (Lawlor & Tipping, 2003). Le dépôt humide métallique est plus étroitement lié à l'intensité de la précipitation qu'à la concentration des métaux dans la pluie (Sweet *et al.*, 1998).

De fait, il semble plus judicieux de raisonner en terme de flux de dépôt afin de s'affranchir des problèmes liés au facteur de dilution. De plus, pour rendre les résultats comparables aux teneurs mesurées dans les mousses, il est nécessaire d'exprimer les résultats en se référant à une surface au sol.

↳ Flux de dépôt total

Une fois exprimés en flux de dépôt, les résultats analytiques des filtrats et des filtres sont additionnés pour fournir une valeur de flux total. Toutefois, les filtres n'ont été analysés que pour un certain nombre d'éléments : Mg, Al, Si, P, K, Ti, Cr, Mn, Fe. Pour les autres éléments, même si l'hypothèse d'une solubilisation complète par l'acide semble réaliste (Lindberg & Turner, 1988 ; Desboeufs, 2001), un doute peut subsister sur la valeur finale du flux sans analyse des filtres. A partir d'un protocole de collecte et de filtration identique au notre, Lawlor & Tipping (2003) récupèrent pour les éléments Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb plus de 65 % du flux total dans la fraction acido soluble. Si pour Mg, P, K, Mn les résultats relevés à Vouzon sont du même ordre de grandeur, les éléments Al, Si, Ti et, dans une moindre mesure, Fe semblent difficilement extractibles à l'acide (Figure 40) ; ces résultats sont confirmés par les travaux de Lim & Jickells (1990) pour l'aluminium.

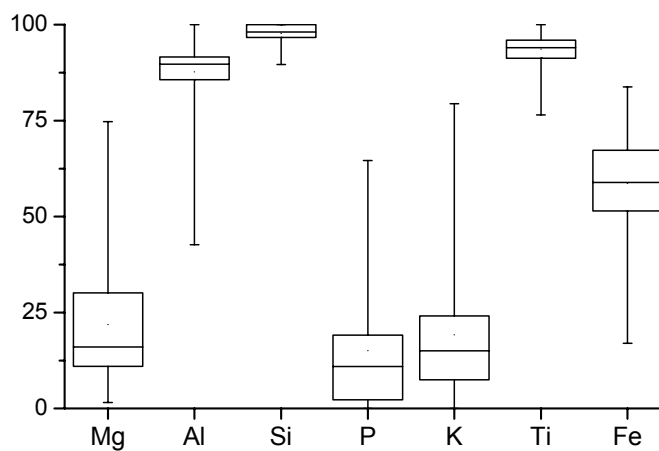


Figure 40 : Pourcentage de flux retenu sur les filtres par rapport au flux de dépôt total (pour Mn et Cr, 95 % des filtres ont une valeur inférieure à la LD).

Les éléments, Al, Si, Fe et Ti apparaissent difficilement solubilisables par une solution acidifiée. De fait, ils seront essentiellement accumulés par la mousse sous forme particulaire ($> 0,47 \mu\text{m}$ qui est la taille des pores du filtre).

IV.2.1.2 - Données

Les principales statistiques descriptives relatives aux flux de dépôt sont présentées dans le Tableau 22. La majorité des éléments présente une distribution log-normale. De fait, la moyenne arithmétique ne représente pas réellement le système et la moyenne géométrique, dont la valeur est souvent plus proche de la médiane, est préférée. Apparaissent aussi dans le tableau, à titre informatif, les éléments (Cr, Co, Ni, Cd) dont plus de 80 % des résultats sont inférieurs aux limites de détection.

Le flux annuel est calculé en sommant les flux hebdomadaires collectés entre le 23/10/2001 et le 22/10/2002. Pour le mercure, par manque de données, le flux annuel est calculé par extrapolation du flux sommé sur les six mois de collecte. La prolongation du suivi du flux de mercure atmosphérique en dehors du cadre de cette thèse n'a pas révélé de variations temporelles significatives, ce qui permet d'envisager un flux hebdomadaire en Hg peu variable au cours de l'année.

Tableau 22 : Statistiques descriptives du flux atmosphérique en éléments traces ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) et en mercure ($\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) sur les 56 semaines d'échantillonnage (pour Hg, n = 28 prélèvements). Le flux annuel est exprimé en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Pour les éléments présentant un grand nombre de valeurs inférieures aux LD (Li et Zn), apparaît entre parenthèse l'écart de flux en prenant comme valeur de remplacement 0 ou la LD.

	Moyenne géométrique	Médiane	Min. - Max.	Percentile 25	Percentile 75	Flux annuel
Li	0,04	0,03	0,01 - 0,39	0,02	0,06	21 (\pm 3)
Na	409	461	19 - 7 774	182	922	311 409
Mg	183	186	10 - 3 236	108	317	110 390
Al	273	257	24 - 12 956	137	612	250 738
Si	1 060	1 244	81 - 36 434	495	2031	826 207
P	70	92	4 - 1 162	29	168	55 711
S	533	695	33 - 2 570	285	1082	262 566
K	287	303	13 - 2 052	151	528	171 831
Ca	311	313	22 - 3 751	183	484	175 603
Ti	9	11	1 - 281	4	17	7 176
V	0,49	0,50	0,06 - 3,83	0,25	0,95	257
Cr		< 2				
Mn	10,0	9,4	1,3 - 701,0	4,7	16,5	9 451 (4 544)
Fe	84	77	5 - 2 569	46	146	62 357
Co		< 0,3				
Ni		< 1,3				
Cu	1,1	1,1	0,1 - 4,7	0,7	2,0	530
Zn	7,2	6,6	1,7 - 41,1	4,1	15,1	3 286 (\pm 585)
Sr	1,2	1,1	0,1 - 17,4	0,7	2,1	705
Cd		< 0,06				
Ba	1,3	1,1	0,2 - 24,9	0,8	2,1	783
Pb	0,75	0,73	0,05 - 4,90	0,38	1,79	393
Hg	7,95	6,83	3,13 - 26,84	5,02	12,14	3,419

Le manganèse présente une valeur maximale de flux très importante, qui rapportée à la semaine équivaut à 50 % du flux annuel. Or même si cet échantillon ne semble pas avoir subi de contamination susceptible d'entraîner une augmentation brutale du flux, cette valeur peut néanmoins résulter d'un biais. Sans tenir compte de ce prélèvement, le flux annuel est alors de $4544 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

Au niveau annuel, les flux de dépôt présentent des ordres de grandeur très différents suivant les éléments. Le classement par ordre décroissant des valeurs de flux annuel conduit à la séquence : Si > Na > S > Al > Ca > K > Mg > Fe > P > Mn > Ti > Zn > Ba > Sr > Cu > Pb > V > Li > Hg, avec un écart d'environ 242 000 entre les éléments affichant les flux extrêmes, que sont Hg et Si.

IV.2.1.3 - Comparaison avec la bibliographie

Les valeurs de retombées atmosphériques modélisées par le MSC-E (Meteorological Synthesizing Centre-East) fournissent, pour la maille de 50 x 50 km contenant le site de Vouzon, les valeurs de flux de dépôt total suivantes : Pb = $770 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, Cd = $36,2 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, Hg = $15 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Les différences observées entre ces flux modélisés et les flux relevés sur le site d'étude, peuvent s'expliquer par le manque de données, au niveau français, pour caler le model.

Jusqu'à présent, seule la station de Porspoder (site sous forte influence marine) fournissait des mesures de retombées métalliques en continu. Depuis mai 2003, sous l'égide de l'EMEP, une nouvelle station de mesure a été mise en service sur le site de Peyrusse-Vieille.

Les données bibliographiques françaises sur les flux de dépôt en éléments traces, en milieu rural, étant rares, seules des études extraterritoriales sont disponibles.

Tableau 23 : Valeur annuelle de flux de dépôt total ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) mesurée en milieu rural

auteur	Cette étude	Berg <i>et al.</i> (1994)	Gélinas & Schmit (1998)	Lawlor & Tipping (2003)	Sweet <i>et al.</i> (1998)	Hovmand & Kemp (1998)
date		1989 - 1990	1993 - 1995	1998 - 1999	1993 - 1994	1992 - 1996
pays		Norvège (n = 6)	Canada (n = 5)	Grande-Bretagne (n = 2)	Etats-Unis (n = 3)	Danemark (n = 2)
Li	21 (\pm 3)	10 - 92	71 \pm 22			
Na	311 409	55 000 - 2 600 000	230 000 \pm 213 000			
Mg	110 390	11 000 - 380 000	98 000 \pm 30 000			
Al	250 738		37 300 \pm 12 600	160 000 - 65 000		
Si	826 207					
P	55 711					
S	262 566					
K	171 831		113 000 \pm 57 000			
Ca	175 603		490 000 \pm 182 000			
Ti	7 176		920 \pm 380			
V	257	68 - 1 900	380 \pm 140		600 - 141	460 - 410
Cr		42 - 420	230 \pm 70		1 063 - 202	250 - 230
Mn	9 451 (4 544)	210 - 4 100	5 030 \pm 2 350	2 200 - 1 200	4 500 - 4 200	6 600 - 3 400
Fe	62 357	3 900 - 29 000	36 500 \pm 11 400			67 800 - 98 400
Co		5 - 91	63 \pm 23			70 - 30
Ni		120 - 2 600	590 \pm 190	1 200 - 320	800 - 610	300 - 250
Cu	530	310 - 3 000	1 190 \pm 310	1 200 - 640	4 150 - 1 870	860 - 710
Zn	3 286 (\pm 585)	690 - 17 000	14 260 \pm 4 600	7 200 - 2 800	16 500 - 6 000	10 500 - 9 000
Sr	705	93 - 2 600	1 910 \pm 782	4 700 - 1 600		
Cd		32 - 200	270 \pm 80	80 - 30	494 - 452	52 - 33
Ba	783	98 - 1 200	3 240 \pm 1 150	1 300 - 980		
Pb	393	230 - 6 800	2 610 \pm 770	2 400 - 1 000	1 780 - 1 470	1 300 - 1 500

Les flux annuels (dépôt total) relevés sur le site de Vouzon, sont du même ordre de grandeur que les données disponibles dans la littérature. Le site de Vouzon apparaît représentatif d'un milieu non perturbé (site de pollution de fond), ce qui avait déjà été mis en évidence par l'analyse des teneurs dans les mousses.

IV.2.2 - Evolution temporelle des flux

L'évolution temporelle des flux journaliers (en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$), calculés pour chaque semaine de collecte entre le 25 septembre 2001 et le 22 octobre 2002, est présentée graphiquement pour l'ensemble des éléments analysés en Annexe 17. N'apparaissent pas dans les graphes : les valeurs inférieures aux limites de détection ainsi que certains prélèvements particuliers en raison de problèmes opératoires (cf. paragraphe I.5.6 -).

IV.2.2.1 - Etude sur des évènements particuliers

L'évolution temporelle des flux élémentaires présente, pour certains éléments, des variations importantes. Cette variabilité peut être mise en évidence par l'amplitude entre les valeurs extrêmes de flux (Tableau 22) qui oscille entre 9 pour le mercure et 543 pour l'aluminium. Ces écarts importants sont dus à quelques épisodes fortement contaminants. Le rapport de chaque flux élémentaire hebdomadaire au flux annuel (Tableau 24) permet de mettre en avant ces évènements singuliers.

Tous éléments confondus, 5 évènements affichent un flux élémentaire hebdomadaire supérieur à 10 % du flux total annuel (zone apparaissant en grisé dans le tableau). Toutefois 2 épisodes ressortent plus particulièrement : le prélèvement du 12 au 19 février et celui du 18 au 25 juin. En effet, ils conjuguent des flux importants pour la majorité des éléments qu'ils soient supposés d'origine crustale ou anthropique.

Afin de caractériser les sources à l'origine de ces épisodes particuliers, les rétro trajectoires des masses d'air circulant au dessus du site de prélèvement sont étudiées. En associant le transport des aérosols au déplacement des masses d'air (Mukai & Suzuki, 1996), l'origine des particules échantillonnées peut être estimée à partir de la reconstitution du trajet des masses d'air avant leur arrivée sur le site d'étude. Néanmoins, l'étude du transport particulaire à plus ou moins longue distance, nécessite de considérer les déplacements de masse d'air à différentes altitudes (Hamonou *et al.*, 1999). La Figure 41 illustre les principales rétro trajectoires observées au cours des deux épisodes considérés. Au vu des différents tracés, il est possible d'envisager une origine saharienne pour justifier des flux en éléments crustaux, les éléments anthropiques étant plus associés à des sources d'Europe de l'Ouest.

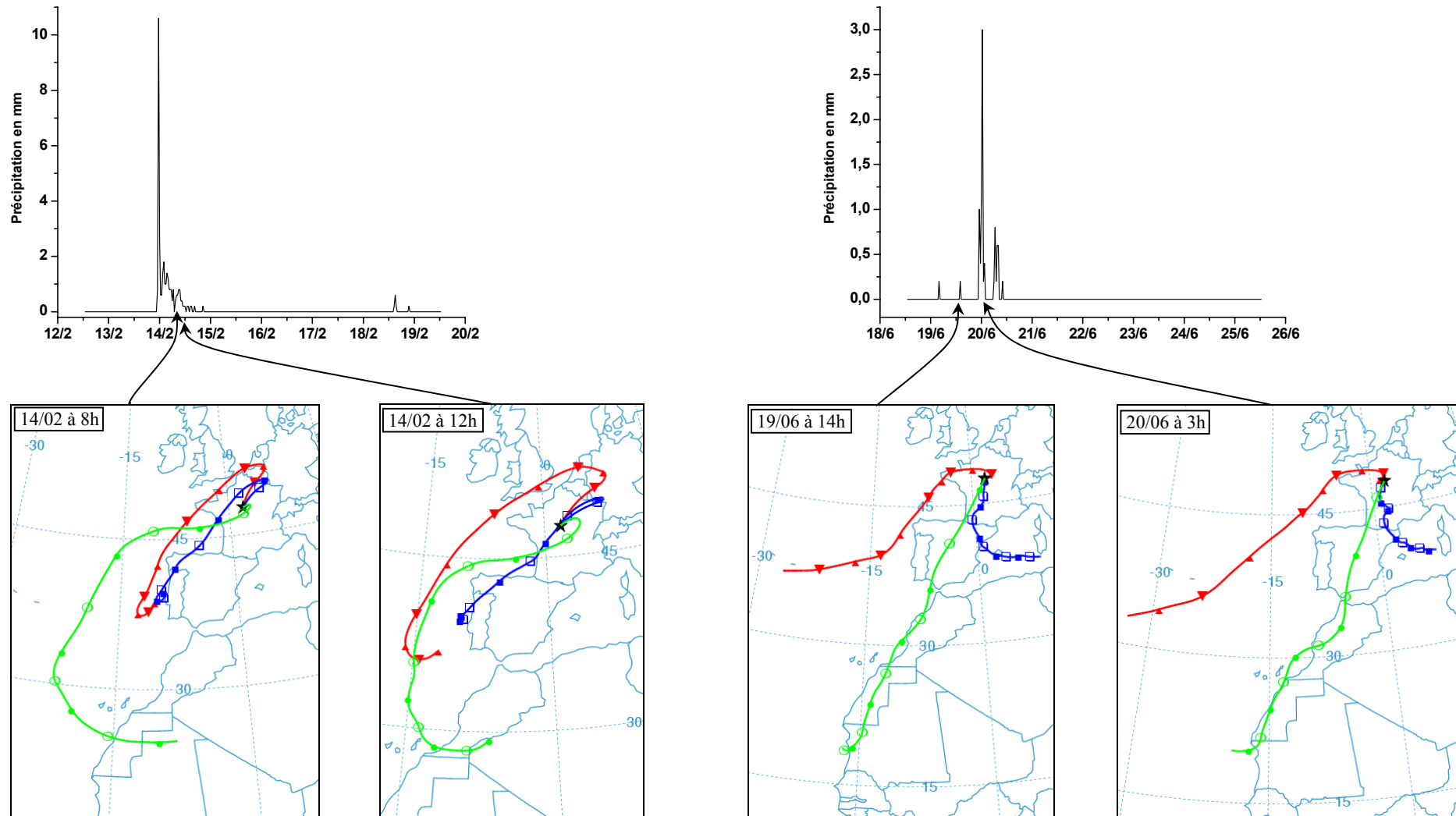


Figure 41 : Rétro trajectoires à 5 jours des masses d'air sur le site de Vouzon, à différentes altitudes (— à 500 m, — à 1500 m, — à 5000 m). Sur les tracés, les symboles indiquent la position des masses d'air toutes les 12 heures. Les trajectoires sont calculées à partir du système Hysplit du Air Resources Laboratory (National Oceanic and Atmospheric Administration, USA) ; <http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>.

IV.2.2.2 - Variations saisonnières

Afin de caractériser le suivi temporel des flux atmosphériques, l'influence des saisons est un des paramètres étudiés. En respectant le découpage des saisons, les valeurs de flux sont regroupées en période automnale (du 25/09/01 au 18/12/01), période hivernale (du 02/01/02 au 19/03/02), période printanière (du 19/03/02 au 18/06/02) et période estivale (du 18/06/02 au 24/09/02). Les différences entre les quatre périodes d'échantillonnage considérées sont mises en évidence au moyen d'un test de Kruskal-Wallis. Avec les résultats du test statistique, figurent aussi dans le Tableau 25, les valeurs de flux médians relatifs à chaque saison.

Tableau 25 : Valeurs médianes saisonnières des flux atmosphériques ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) et résultats du test de Kruskal-Wallis entre les saisons (n.s.: non significatif, x : $p < 0.05$, xx : $p < 0.01$, xxx $p < 0.001$). Les valeurs maximales apparaissent en rouge.

	K.W.	Automne (n=10)	Hiver (n=11)	Printemps (n=13)	Été (n=14)
Li	n.s.	0,03	0,05	0,06	0,03
Na	x	535	972	466	253
Mg	n.s.	160	311	227	180
Al	xx	114	173	606	262
Si	xxx	418	770	1956	1359
P	xxx	14	30	169	136
S	n.s.	721	659	744	846
K	xxx	116	195	434	387
Ca	xx	168	213	583	336
Ti	xxx	2	7	18	11
V	n.s.	0,90	0,60	0,50	0,43
Mn	xxx	4,3	3,7	15,4	12,1
Fe	xxx	45	43	173	85
Cu	xx	0,6	0,9	1,2	2,0
Zn	n.s.	11,0	4,3	8,8	11,3
Sr	n.s.	1,0	1,8	2,0	0,9
Ba	n.s.	1,1	0,9	2,3	1,1
Pb	n.s.	1,31	0,34	0,80	1,19
Pluie	n.s.	2,2	1,7	0,6	1,6

Suivant les saisons, le flux médian présente des valeurs différentes. Néanmoins, ces variations inter-saisons n'apparaissent pas toutes comme significatives et deux groupes d'éléments sont ainsi distingués :

- les éléments ne dévoilant pas de variation saisonnière significative ($p > 0,05$) :
Li, Mg, S, V, Zn, Sr, Ba, Pb
- les éléments affichant une différence significative entre les saisons ($p < 0,05$) :
 - Na (max. = hiver ; min. = été)
 - Al, Si, P, K, Ca, Ti (max. = printemps ; min. = automne)
 - Mn, Fe (max. = printemps ; min. = hiver)
 - Cu (max. = été ; min. = automne)

Différents auteurs (Scudlark *et al.*, 1994 ; Berg *et al.*, 1994 ; Gelinas & Schmit, 1998) relèvent eux aussi l'existence de variations saisonnières des flux de dépôt et relient notamment l'augmentation de flux, observée sur la période estivale, au réenvol de particules terrigènes sous l'action des pratiques agricoles.

Pour visualiser la concomitance des variations temporelles entre les différents éléments, un test de corrélation de Spearman a été appliqué. Les résultats sont présentés sous forme de matrice des coefficients de corrélation en Annexe 18.

Chapitre V - Fonction de transfert atmosphère - mousse

Objectifs :

- Déterminer l'efficacité de capture et le temps de rétention des éléments par la mousse
- Comparer l'évolution temporelle du dépôt et des concentrations dans la mousse
- Mettre en équation la fonction de transfert atmosphère - mousse

Pour approcher l'efficacité de capture et le temps de rétention des éléments par la mousse, une étude de contamination artificielle du tapis de mousse a été menée. Il s'agit de réaliser sur une échelle de temps courts (quelques mois) le suivi des concentrations en éléments traces dans les mousses suite à l'aspersion d'une solution artificiellement contaminée.

La seconde partie du chapitre, s'appuie sur les données réelles de dépôt et de concentrations dans les mousses pour comparer les deux compartiments. Cette partie fait office de discussion générale, où l'équation relationnelle dépôt - mousse est discutée au regard de tous les résultats obtenus au cours de cette thèse.

V.1 - Approche expérimentale de l'efficacité de capture et de la rétention des éléments par la mousse :

V.1.1 - Eléments de bibliographie

De nombreuses études ont mis en évidence la capacité des mousses à capturer et retenir de nombreux éléments (cf. introduction). Parmi elles, deux approches expérimentales ont permis de renseigner l'efficacité de capture des éléments par le brin de mousse (Rühling & Tyler, 1970 ; Gjengedal & Steinnes, 1990). Réalisées par immersion de brins d'*Hylocomium splendens* dans des solutions contaminées, ces deux études diffèrent significativement par les concentrations utilisées. Les principales observations relevées par les différents auteurs sont reprises ci-dessous.

➤ Rühling & Tyler (1970) étudient, sur un intervalle de concentration compris entre 50 et 1500 $\mu\text{moles.L}^{-1}$, la capture des éléments Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb par la mousse.

En solution individuelle, pour une concentration du milieu inférieure à 100 μM , le pourcentage de capture par la mousse est supérieur à 90 %, quel que soit l'élément considéré. Avec l'augmentation des concentrations ce pourcentage diminue mais plus ou moins brutalement selon les éléments. A 1500 μM le pourcentage de capture est supérieur à 50% pour Ni, Cu, Cd et Pb avec notamment pour Pb une capture de 85%. Le classement des éléments en fonction de leur pourcentage de capture conduit à la séquence : Pb > Cu, Cd > Ni > Mn > Co, Zn.

En mélange équimolaire, une diminution de la valeur du pourcentage de capture est observée pour tous les éléments, quelle que soit la concentration. A 1500 μM , ce pourcentage est inférieur à 40%. Néanmoins le classement des éléments reste quasiment inchangé avec Pb > Cu > Ni > Co > Cd > Mn, Zn.

➤ Avec des concentrations proches des valeurs environnementales (entre 0.1 et 10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$), Gjengedal & Steinnes (1990) observent une augmentation du pourcentage de capture de Zn et Cu avec l'accroissement des concentrations du milieu. L'efficacité de capture de ces deux éléments n'est pas linéaire, à l'inverse des résultats obtenus concernant Cd et Pb. Elle est de plus fonction des teneurs en ions dans le milieu (Na^+ , Mg^{2+} et Cl^-). En effet, la présence en quantité importante de ces ions entraîne une diminution de la capture de Zn et Cu par la mousse en raison : soit de phénomènes de compétition avec Na^+ et Mg^{2+} , soit par formation de complexes stables avec Cl^- .

Ces deux études mettent en évidence : (1) des différences notables d'efficacité de capture des éléments par la mousse en fonction des éléments étudiés et de leur concentration dans le milieu, (2) des phénomènes de compétition entre éléments.

Néanmoins, celles-ci sont éloignées des conditions naturelles (car réalisées par immersion de mousses terrestres) et ne renseignent pas sur le temps de rétention des éléments accumulés. C'est dans ce contexte que notre étude de contamination artificielle du tapis de mousse a été menée.

V.1.2 - Principe

L'objectif principal de cette étude est de quantifier la capture et la rétention des éléments par le brin de mousse et de vérifier :

- (1) si la quantité d'éléments aspergés a une influence sur leur capture et leur rétention ?
- (2) si les macro éléments (Na, Mg, Ca) jouent un rôle (synergique ou antagoniste) dans la capture des autres éléments ?

Pour cela, trois solutions distinctes ont été préparées et aspergées, avec la même composition élémentaire mais à des concentrations différentes (Tableau 26). La représentativité de ces flux vis-à-vis du flux atmosphérique annuel mesuré sur Vouzon ($\% = 100 \cdot \text{Flux}_{\text{aspersion}} / \text{Flux}_{\text{Vouzon}}$) est également fournie dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Comparaison entre la quantité d'éléments aspergée sur les trois placettes et le flux annuel atmosphérique relevé sur le site de Vouzon (cf. paragraphe IV.2.1.2 -).

	Aspersion ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)			Flux annuel ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	Aspersion / Flux annuel (%)		
	Placette 1	Placette 2	Placette 3		Placette 1	Placette 2	Placette 3
Na	79 275	146 270	152 282	311 409	25	47	49
Mg	18 054	33 550	33 314	110 390	16	30	30
Ca	37 205	70 804	84 406	175 603	21	40	48
V	110	113	214	257	43	44	83
Cr	32	32	63				
Fe	7 786	7 856	15 324	62 357	12	13	25
Co	30	31	60				
Ni	114	117	225				
Cu	489	443	953	530	92	84	180
Zn	3 961	3 987	7 646	3 286	121	121	233
Sr	528	552	1 042	705	75	78	148
Cd	18	16	35				
Ba	368	420	728	785	47	53	93
Pb	625	635	1 234	393	159	162	314
pH	2,03	2,13	1,77				

Du fait de la nature des solutions mères employées dans la réalisation des solutions contaminantes, le pH de ces dernières est acide et inférieur à 2,5.

V.1.3 - Effet de l'aspersion et de l'acidité

Pour estimer l'impact de la contamination métallique et de l'acidité sur l'état physiologique du tapis de mousse, deux paramètres ont fait l'objet d'un suivi sur la période d'étude :

- l'indice de phéophytinisation
- la concentration en éléments "nutritifs" n'intervenant pas dans la composition de la solution contaminante (P, K, Mn) mais dont la perte peut être synonyme de dommages membranaires.

V.1.3.1 - Etat physiologique

L'évolution temporelle de l'indice de phéophytinisation, est présentée graphiquement en Figure 42.

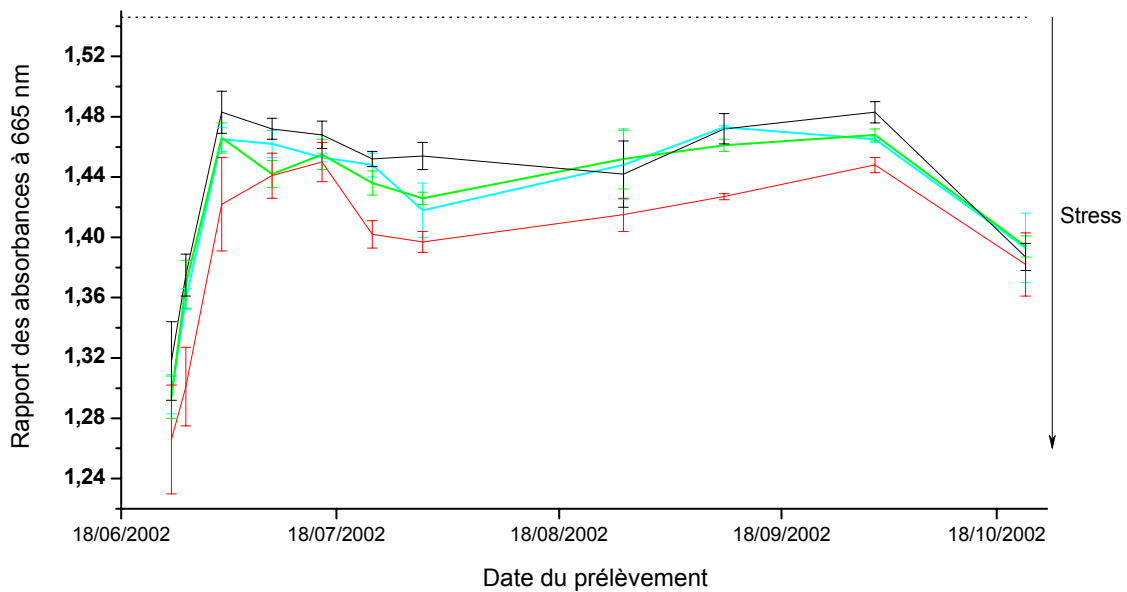


Figure 42 : Suivi temporel du rapport d'absorbance à 665 nm avant et après acidification du broyat de mousse (— Placette 1, — Placette 2, — Placette 3, — Prélèvement témoin) ; pour les placettes 1 à 3, $n = 3$ prélèvements tandis que pour le témoin, $n = 5$ prélèvements. La droite en pointillés indique la borne supérieure maximale (l'état non stressé) de l'échelle d'indice.

Suite à l'aspersion, l'étude de l'indice de phéophytinisation permet de caractériser successivement l'impact immédiat de l'aspersion et l'influence à moyen terme de la contamination.

↳ L'impact immédiat de l'aspersion

Il s'agit d'étudier l'influence immédiate de la contamination sur la chlorophylle a (quelques heures après l'aspersion). Les valeurs d'indice relevées dans les placettes témoin et les trois placettes aspergées sont comparées entre elles par un test de Kruskal-Wallis. Aucune différence significative n'est mise en évidence entre les trois placettes aspergées et le prélèvement témoin ($p < 0,01$). Le fait d'asperger les mousses n'induit pas de variation immédiate au niveau de la dégradation de la chlorophylle a en phéophytine a.

↳ L'influence à moyen terme de la contamination

Un test de Spearman, réalisé à partir des valeurs moyennes d'indice calculées pour chaque prélèvement, montre une corrélation significative ($p < 1 \%$) des quatre suivis temporels (Tableau 27). Les indices, calculés pour les trois placettes contaminées et le prélèvement témoin, suivent tous les mêmes variations temporelles au cours de la période étudiée.

Tableau 27 : Coefficient de corrélation de Spearman des indices de phéophytinisation des trois placettes aspergées et du témoin ; $p < 0,001$ pour tous les coefficients.

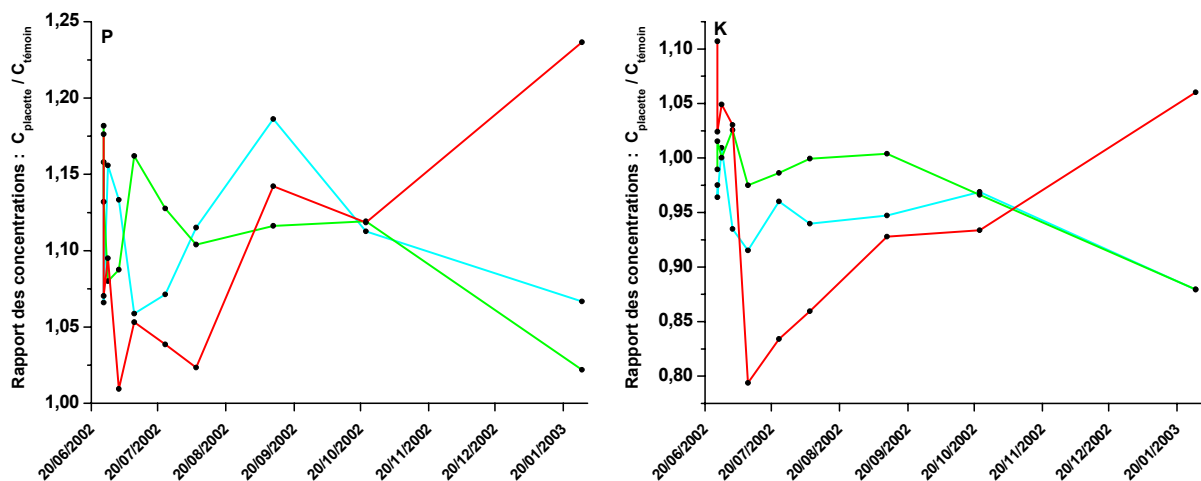
	témoin	placette 1	placette 2
placette 1	0,931		
placette 2	0,904	0,936	
placette 3	0,831	0,849	0,864

Néanmoins, un test des signes réalisé sur ces mêmes résultats, démontre une différence significative ($p < 0,005$) de la placette 3 par rapport aux deux autres placettes aspergées et au témoin. L'étude de l'indice de phéophytinisation permet de déceler une diminution des valeurs sur la placette 3. Pour cette dernière, l'aspersion induit, sur le moyen terme, un stress des brins de mousses, mais n'a aucun effet perceptible sur les deux autres placettes.

Il est toutefois nécessaire de noter qu'au départ de l'expérimentation, les mousses apparaissent comme stressées vis-à-vis de l'indice. Les fortes températures relevées sur le site ainsi que l'absence de précipitations la semaine précédente peuvent expliquer cet état de stress des brins de mousses. Ce stress lié aux conditions environnementales "naturelles" peut avoir joué un rôle dans la capture des éléments, même si son influence est difficilement quantifiable.

V.1.3.2 - Influence de l'aspersion sur la concentration en "nutriments"

Le suivi temporel des concentrations en "nutriments" non aspergés (P, K, Mn) et notamment en éléments intracellulaires (P, K) permet de caractériser différemment l'état physiologique du brin de mousse. Pour s'affranchir des variations temporelles induites par des changements environnementaux et non directement liées à l'aspersion, les concentrations mesurées dans les placettes contaminées sont rapportées aux concentrations de l'échantillon témoin. L'évolution temporelle des rapports de concentrations est présentée, pour les trois éléments, Figure 43.



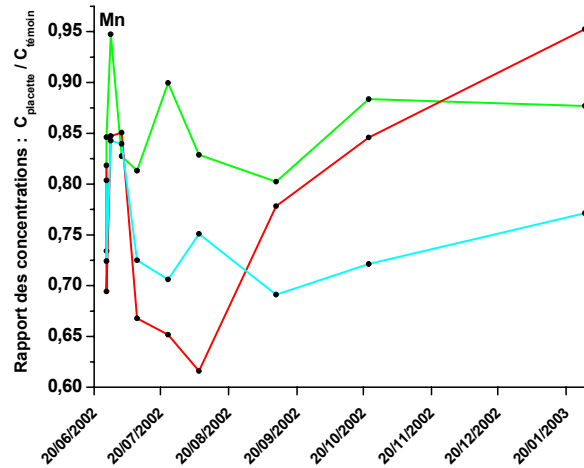


Figure 43 : Evolution temporelle du rapport des concentrations mesurées dans la fraction apicale des échantillons de mousses aspergées et témoin ($C_{\text{placette 1}}/C_{\text{témoin}}$, $C_{\text{placette 2}}/C_{\text{témoin}}$, $C_{\text{placette 3}}/C_{\text{témoin}}$) en P, K et Mn.

L'interprétation des différents tracés conduit aux observations suivantes :

- Malgré des comportements temporels distincts, les rapports calculés pour les trois placettes affichent des valeurs toujours supérieures à 1 pour P et inférieures à 1 pour Mn, tandis que pour K, elles oscillent autour de la valeur unitaire. Pour P et Mn, ces différences constantes avec le témoin, sont de nouveau le signe de dissemblances micro-stationnelles des teneurs en éléments.
- Un test de Spearman réalisé, pour chaque élément, entre les trois placettes, démontre l'absence de relation significative entre les différents tracés. Toutefois, la placette 3 présente une évolution temporelle notablement différente des deux autres placettes, avec une diminution brutale du rapport jusqu'à une valeur minimale coïncidant avec la première pluie (Figure 44). Suite à la contamination, l'aspersion des solutions a entraîné une libération d'une fraction des éléments intracellulaires ou fixés sur la paroi cellulaire. Néanmoins, ces éléments n'ont pu quitter la fraction apicale qu'avec le lessivage des premières précipitations.

V.1.3.3 - Discussion

➤ Aucun effet immédiat de l'aspersion sur la mousse n'est mis en évidence par l'intermédiaire de l'indice de phéophytinisation. L'aspersion semble néanmoins avoir participé à la libération d'une partie des éléments "nutritifs" contenus dans la fraction apicale. Toutefois, du fait des faibles volumes aspergés, ce phénomène n'a pu être mis en évidence qu'avec un décalage temporel correspondant au lessivage des premières précipitations.

➤ Sur le moyen terme, une diminution significative de l'indice de phéophytinisation de la placette 3 vis-à-vis de la placette témoin, accompagnée d'une évolution temporelle des concentrations en P, K et Mn distincte de celle des placettes 1 et 2, peut être décrite. Elle permet d'incriminer un effet de l'aspersion sur l'état physiologique des brins de mousse de la placette 3. Il est cependant difficile de discerner l'effet dû à l'acidité de la solution de celui dû aux fortes teneurs élémentaires aspergées.

Raeymaekers & Glime (1986), Hutchinson & Scott (1988) et Bakken (1993) mettent en évidence, par des aspersions répétées de solutions acides sur des tapis de mousses, l'influence, sur le long terme (> 2 ans), de l'acidité des précipitations sur l'activité photosynthétique du brin. Cette réduction des teneurs en chlorophylle est précédée d'une perte en macro "nutriments" comme K et Mg (Økland *et al.*, 1997).

Comme l'ont démontré Brown & Whitehead (1986), Wells *et al.* (1987), Wells & Brown (1987), Brown & Wells (1990b), Brown & Mahmood (1996) ainsi que Brown & Sidhu (1992), l'aspersion de solutions concentrées en métaux a elle aussi des répercussions sur l'état physiologique du brin de mousse, avec une diminution de l'activité photosynthétique du brin et une perte en macro "nutriments" qui pourrait être due à une altération de la perméabilité membranaire.

V.1.4 - Suivi temporel

Suite à la contamination du tapis de mousse, le suivi des teneurs élémentaires dans les trois placettes et le prélèvement témoin s'est poursuivi sur une période de sept mois, entre le 25 juin 2002 et le 28 janvier 2003. Les valeurs de concentrations mesurées et calculées pour les trois fractions de mousse (fraction apicale, basale et brin entier) sont fournies en Annexe 19, tandis que leur évolution temporelle est présentée dans les Figure 45 à Figure 50. Le suivi temporel de Al et Si, éléments non aspergés, est également présenté.

Au temps initial, c'est à dire avant l'aspersion, toutes les placettes n'affichent pas la même valeur de concentration. Pour faciliter l'interprétation des graphes, les concentrations avant aspersion (C_0) ont été retranchées à toutes les autres valeurs de concentration (C_x) dans les graphiques présentés ($C_{x \text{ corrigée}} = C_x - C_0$). Les valeurs absentes des graphes sont dues à des valeurs de concentrations inférieures aux limites de détection.

L'interprétation de ces graphes nous amène à discuter en détail de certains points :

- effet immédiat de l'aspersion sur la variation des concentrations élémentaires dans le brin : **affinité de la mousse pour les éléments** ;
- devenir de la contamination au cours du temps (après la première pluie, puis à 4 et 7 mois) : **temps de rétention des éléments dans la mousse**.

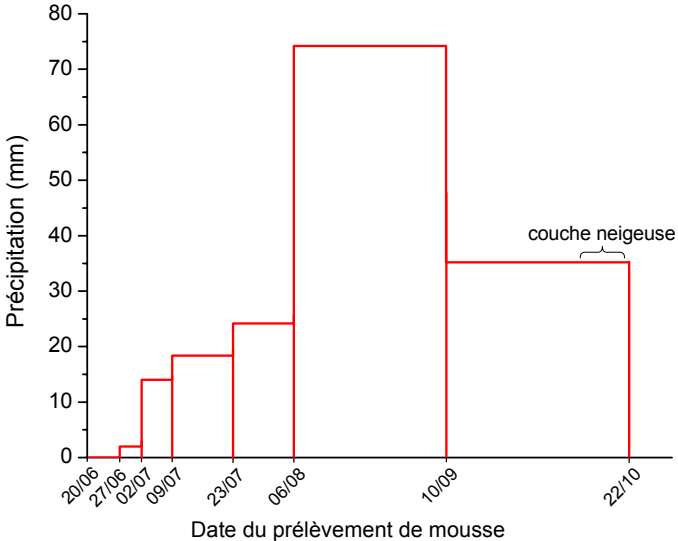


Figure 44 : Hauteur de précipitation (mm) entre les différentes périodes de prélèvement de mousses.

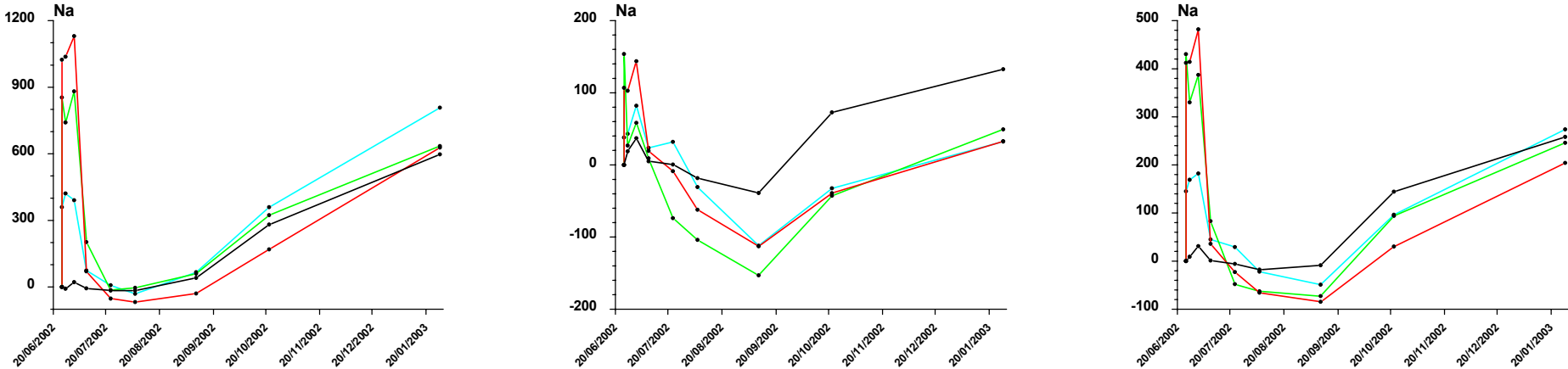


Figure 45 : Evolution temporelle des concentrations corrigées ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en Na dans la fraction apicale (graphes de gauche), basale (graphes du milieu) et le brin entier (graphes de droite), du *Scleropodium purum* autochtone après aspersion d'une solution contaminée (— Placette 1, — Placette 2, — Placette 3, — Témoin).

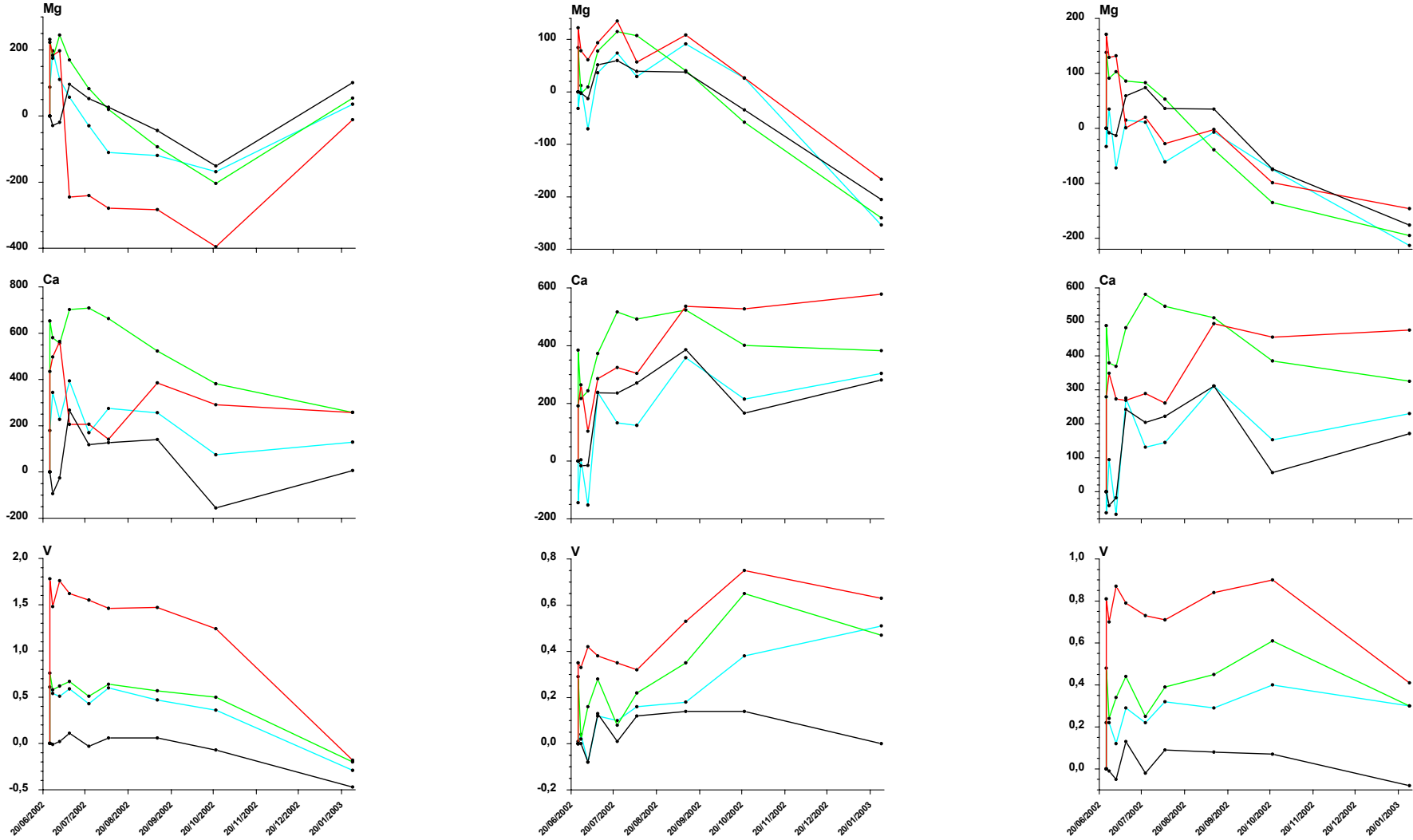


Figure 46 : Evolution temporelle des concentrations corrigées ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en Mg, Ca, V dans la fraction apicale (graphes de gauche), basale (graphes du milieu) et le brin entier (graphes de droite), du *Scleropodium purum* autochtone après aspersion d'une solution contaminée (— Placette 1, — Placette 2, — Placette 3, — Témoin)

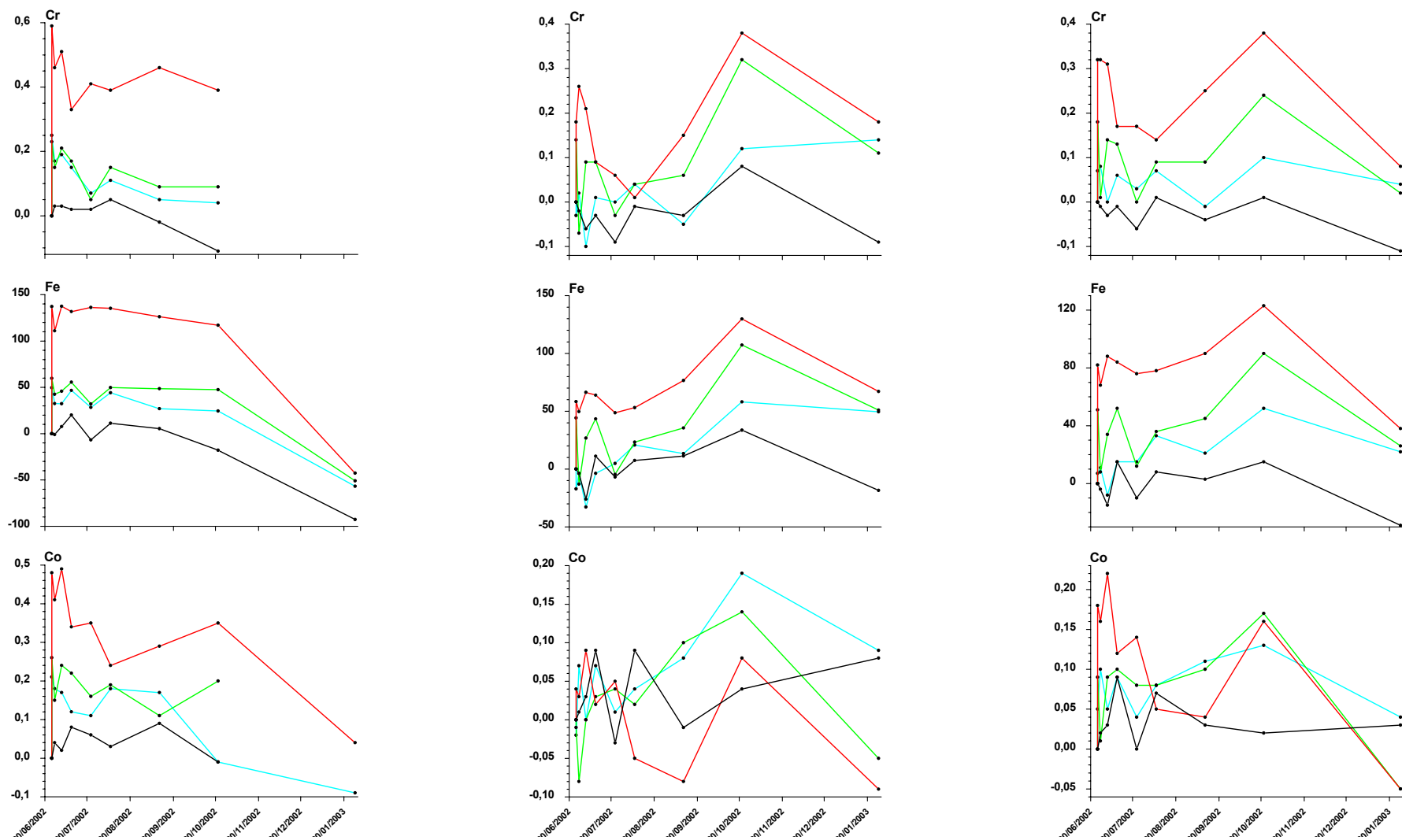


Figure 47 : Evolution temporelle des concentrations corrigées ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en Cr, Fe, Co dans la fraction apicale (graphes de gauche), basale (graphes du milieu) et le brin entier (graphes de droite), du *Scleropodium purum* autochtone après aspersion d'une solution contaminée (— Placette 1, — Placette 2, — Placette 3, — Témoin)

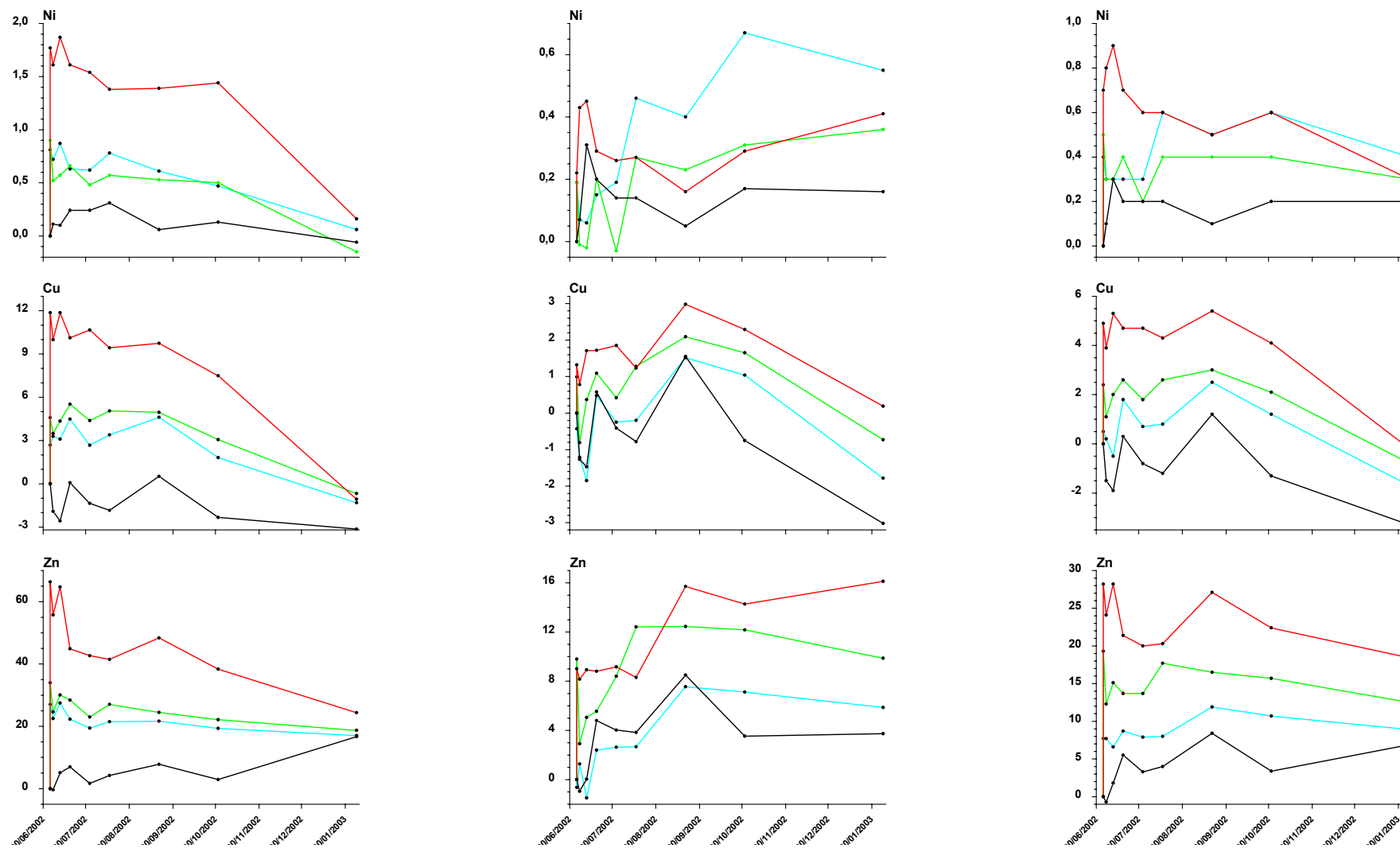


Figure 48 : Evolution temporelle des concentrations corrigées ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en Ni, Cu, Zn dans la fraction apicale (graphes de gauche), basale (graphes du milieu) et le brin entier (graphes de droite), du *Scleropodium purum* autochtone après aspersion d'une solution contaminée (— Placette 1, — Placette 2, — Placette 3, — Témoin)

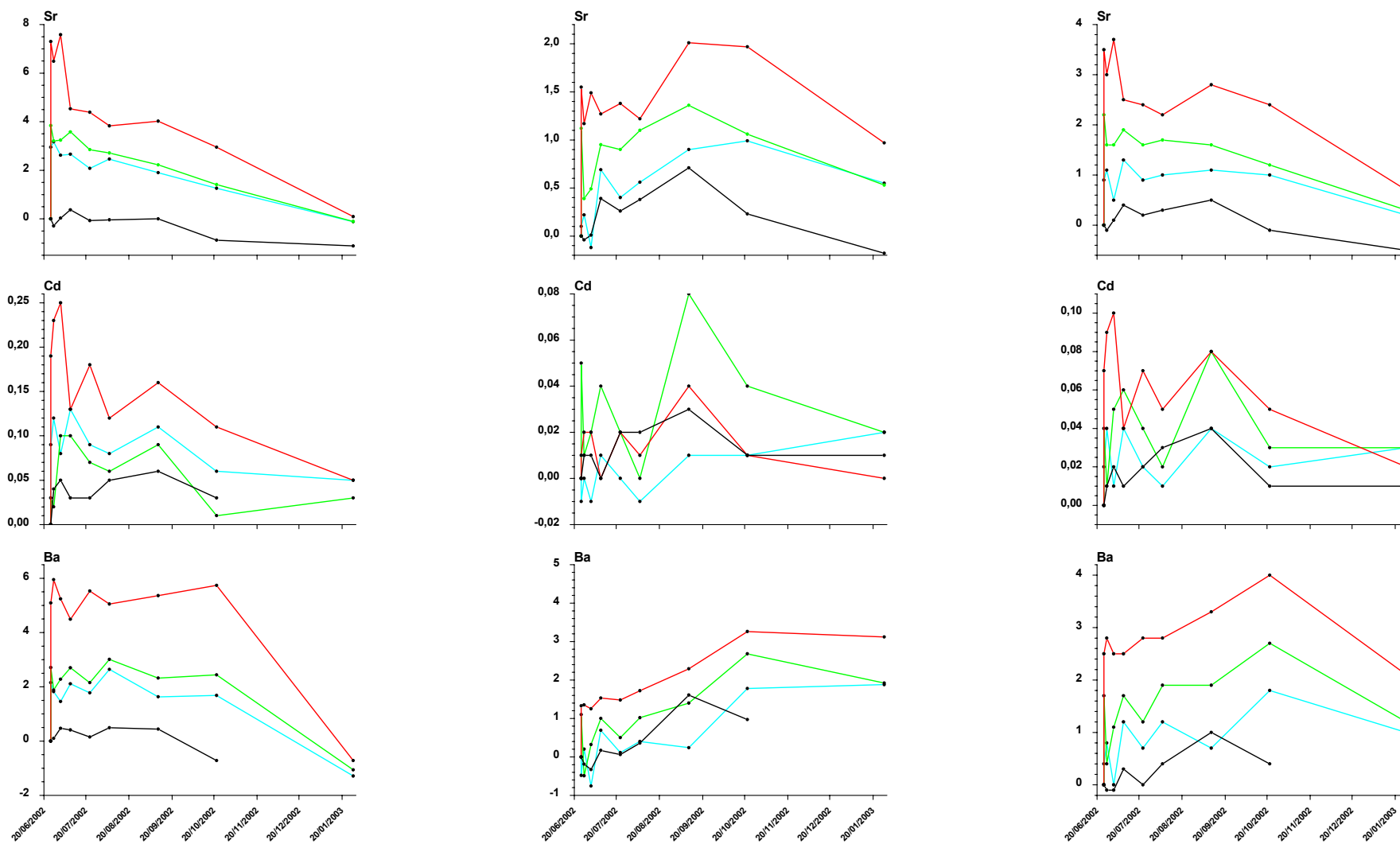


Figure 49 : Evolution temporelle des concentrations corrigées ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en Sr, Cd, Ba dans la fraction apicale (graphes de gauche), basale (graphes du milieu) et le brin entier (graphes de droite), du *Scleropodium purum* autochtone après aspersion d'une solution contaminée (— Placette 1, — Placette 2, — Placette 3, — Témoin)

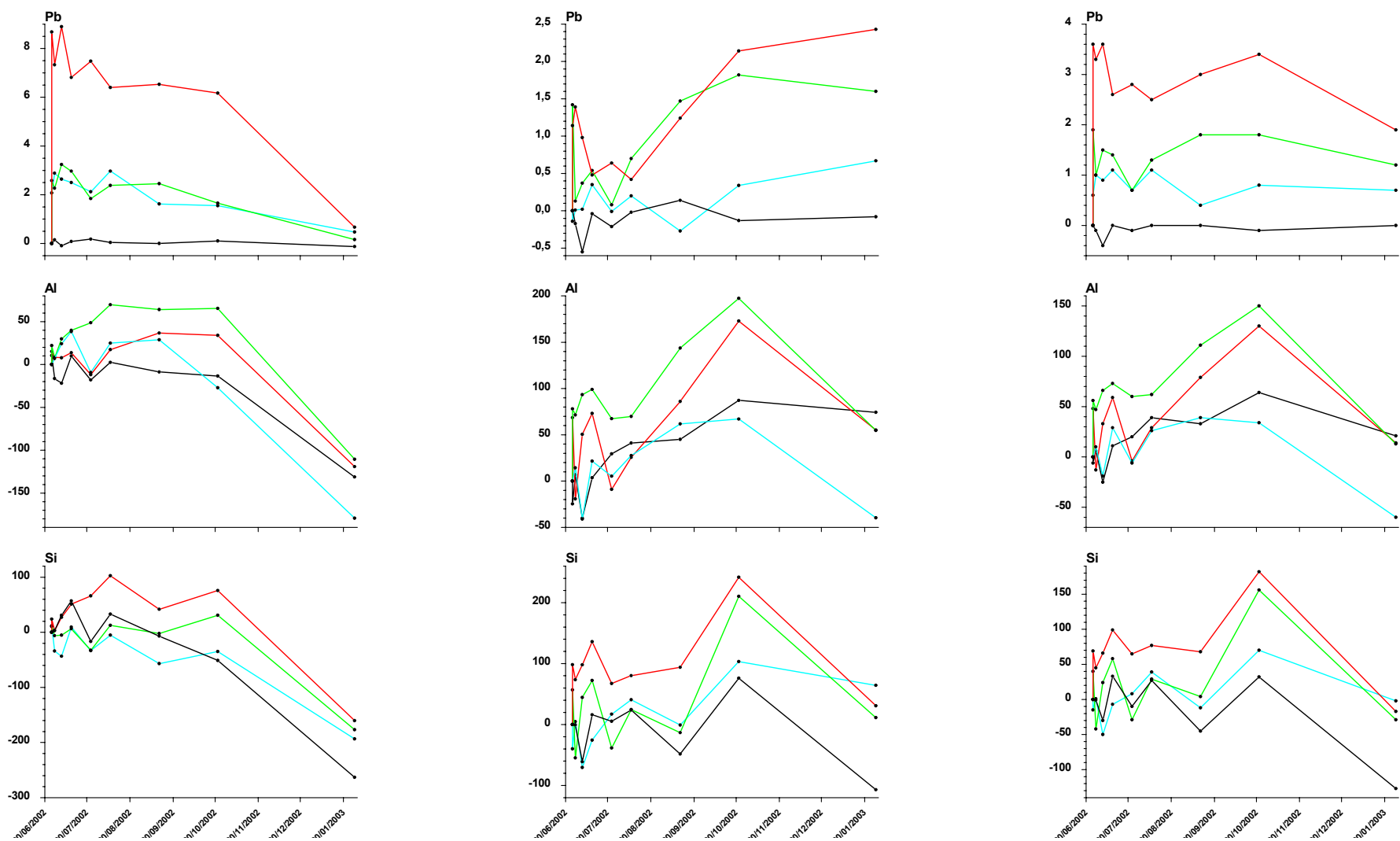


Figure 50 : Evolution temporelle des concentrations corrigées ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en Pb, Al, Si dans la fraction apicale (graphes de gauche), basale (graphes du milieu) et le brin entier (graphes de droite), du *Scleropodium purum* autochtone après aspersion d'une solution contaminée (— Placette 1, — Placette 2, — Placette 3, — Témoin)

V.1.5 - Efficacité de capture des éléments par la mousse

V.1.5.1 - Variation des concentrations

A partir des concentrations mesurées avant et juste après l'aspersion, un pourcentage de variation de la concentration élémentaire dans la mousse peut être déterminé.

$$\% \text{ Variation} = \frac{C_{\text{après asp.}} - C_{\text{avant asp.}}}{C_{\text{avant asp.}}} \times 100$$

Calculés pour chacune des fractions, les résultats sont rassemblés dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Pourcentage de variation des concentrations en éléments aspergés dans les différentes fractions du brin de mousse (fraction apicale, fraction basale et brin entier).

%	Placette 1			Placette 2			Placette 3		
	F. apicale	F. basale	B. entier	F. apicale	F. basale	B. entier	F. apicale	F. basale	B. entier
Na	192	11	52	480	52	173	565	49	199
Mg	5	-3	-3	14	8	11	13	14	15
Ca	7	-7	-3	27	17	21	17	9	12
V	90	0	23	115	25	51	295	30	84
Cr	93	-8	18	82	26	42	236	38	80
Fe	41	-8	4	50	20	28	132	30	49
Co	111	-14	24	200	-8	43	300	15	78
Ni	160	14	67	180	22	71	425	25	100
Cu	36	-6	7	62	16	35	149	21	72
Zn	75	-2	23	93	29	55	182	28	83
Sr	46	2	16	65	21	40	114	33	66
Cd	350	-20	50	100	80	100	633	20	175
Ba	41	-6	6	50	13	23	106	19	38
Pb	420	-13	55	433	100	173	1740	92	360

L'interprétation des résultats conduit aux observations suivantes.

(1) Les pourcentages de variation calculés à partir de la fraction apicale sont plus élevés que ceux de la fraction basale. L'écart important observé entre les deux fractions permet d'affirmer que la fraction apicale est la partie du brin principalement contaminée par la solution d'aspersion. Les pourcentages négatifs relevés avec la placette 1 reflètent une perte, due à un lessivage, des éléments dans la fraction basale. De fait, seule la fraction apicale du brin sera présentée par la suite, le brin entier apparaissant plus difficile à exploiter.

(2) Quel que soit l'élément considéré, plus la quantité d'éléments aspergée augmente (placette 1 à 3) plus le pourcentage de variation s'accroît.

(3) Quelle que soit la placette, le plomb apparaît comme l'élément le plus variable par rapport aux teneurs initiales, à l'inverse du magnésium qui présente les taux de variation les plus faibles. Or, au regard de la représentativité des quantités aspergées vis-à-vis du flux annuel, il s'agit des éléments ayant subi respectivement la plus forte (159 à 314 % du flux annuel) et la plus faible (16 à 30 % du flux annuel) des contaminations. Cependant, le fer, dont la contamination équivalente en flux annuel est proche de celle du magnésium (12 à

25 % du flux annuel) affiche un pourcentage de variation 4 à 10 fois plus important, d'où la nécessité d'intégrer au calcul les quantités aspergées.

V.1.5.2 - Relations entre les quantités aspergées et retenues par la mousse

Pour prendre en compte l'aspersion et la réponse de la mousse, la méthode retenue s'appuie sur le tracé de graphes dose-réponse. La quantité aspergée (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) et la variation induite dans la fraction apicale du brin de mousse (3 placettes aspergées et prélèvement témoin) sont reportées sur le même graphique (Annexe20). La réponse de la mousse est exprimée sous la forme :

$$\Delta_{\text{mousse}} = (C_{\text{après asp.}} - C_{\text{avant asp.}}) \times \text{Biomasse}$$

où $C_{\text{avant asp.}}$ et $C_{\text{après asp.}}$ sont respectivement les concentrations élémentaires mesurées dans la mousse avant et juste après l'aspersion (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C) ; tandis que la valeur de biomasse, exprimée par unité de surface, est de $103,7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ de mousse sèche à 40°C (cf. paragraphe II.1.3 -). A titre d'illustration, les graphes du nickel et du plomb sont présentés en Figure 51.

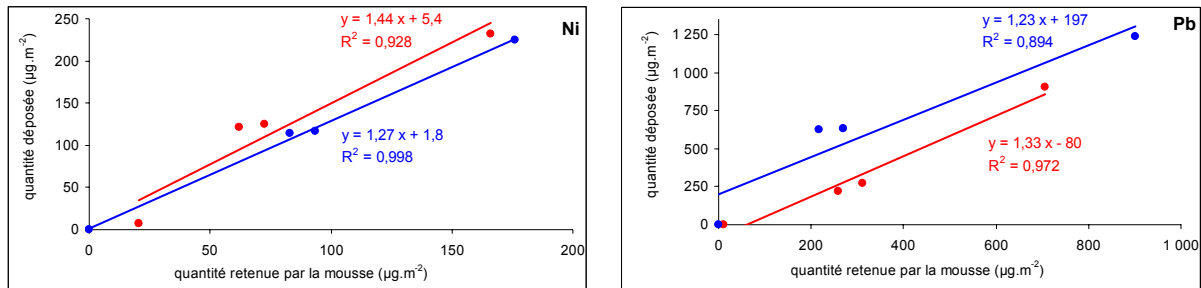


Figure 51 : Relation entre les quantités de Ni et Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) aspergées et retenues par la mousse (—) juste après l'aspersion et (—) suite aux premières précipitations.

Pour caractériser l'influence de la pluie sur la contamination, les valeurs de concentrations faisant suite aux premières précipitations ont aussi été reportées graphiquement. De fait, $C_{\text{après asp.}}$ correspond au prélèvement du 09/07/02, tandis qu'à la quantité aspergée est ajoutée la valeur de flux de dépôt sur l'intervalle du 25/06 au 09/07.

↳ Linéarité de la réponse des mousses contaminées aux quantités aspergées

Un test de corrélation de Pearson réalisé entre la quantité d'éléments accumulée par la mousse et la quantité aspergée, permet de tester la linéarité de la relation entre les deux variables. Les coefficients de détermination (R^2) sont reportés dans le Tableau 29 pour le prélèvement collecté après l'aspersion et après les premières précipitations.

Tableau 29 : Coefficient de détermination (R^2) des graphes "aspersion - réponse de la mousse" présentés en Annexe 19 (* = significativité au seuil de 0,05). Pour les éléments présentant une relation linéaire significative entre les deux variables, figurent la pente de la droite de régression et son inverse exprimé en pourcent.

	Juste après l'aspersion	Après les 1 ^{ères} précipitations		
	R^2	R^2	Pente	100 / Pente
Na	0,97*	0,58		
Mg	0,97*	0,13		
Ca	0,78	0,06		
V	0,96*	0,94*	1,3	77
Cr	0,98*	0,99*	1,94	52
Fe	0,97*	0,9		
Co	0,99*	0,82		
Ni	1*	0,93*	1,44	69
Cu	0,89	0,98*	0,9	111
Zn	0,98*	0,97*	1,89	53
Sr	0,99*	0,93*	2,15	47
Cd	0,89	0,84		
Ba	0,99*	0,99*	1,74	57
Pb	0,89	0,97*	1,33	75

Juste après l'aspersion, la réponse des mousses aux quantités aspergées est linéaire (au seuil de $p < 0,05$) pour la majorité des éléments (Na, Mg, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Sr, Ba). Seuls quatre éléments (Ca, Cu, Cd et Pb) ne présentent pas de relation linéaire entre les quantités aspergées et accumulées par la mousse. Néanmoins, pour ces éléments, une relation, autre que linéaire, peut significativement corrélérer les deux variables.

Suite aux premières précipitations, les deux variables quantitatives (quantité accumulée par la mousse et quantité aspergée) sont linéairement corrélées pour les éléments : V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba et Pb. En comparaison avec les résultats faisant immédiatement suite à l'aspersion, la relation mousse - contamination n'apparaît plus linéaire pour Na, Mg, Fe et Co tandis qu'elle le devient avec Cu et Pb.

Toutefois, au vu du faible nombre d'échantillons et donc de la rigidité du test, l'incertitude analytique liée à chacune des variables peut aussi être à l'origine de l'absence de relation linéaire significative. Avec des valeurs de R^2 très faibles, seuls les macro "nutriments" (Na, Mg, Ca), permettent d'affirmer, avec certitude, l'absence de relation entre les quantités aspergées et retenues par les mousses, dans la gamme des teneurs aspergées et avec le protocole employé.

Ainsi, pour un certain nombre d'éléments, la première pluie faisant suite à l'aspersion a un effet notable sur les concentrations élémentaires relevées dans la fraction apicale des brins contaminés. Le lessivage du brin de mousse, induit, en fonction des éléments, mais aussi de la placette considérée, une diminution des concentrations, avec un transfert des éléments vers la fraction basale, ou un départ complet du brin.

Deux paramètres peuvent expliquer l'influence des premières précipitations sur les brins contaminés.

(1) L'expérience d'aspersion a débuté au cours d'une période sèche où le brin de *S. purum* était déshydraté. Or, la réhydratation rapide des mousses en partie déshydratées, suite à une période sèche, entraîne une perte significative en éléments intracellulaires (Brown & Buck, 1979 ; Brown & Brumelis, 1996) ; les quantités perdues augmentant avec la durée du lessivage. La première partie d'un événement pluvieux, bien que contenant la majorité des "nutriments" solubles, va entraîner une libération des éléments plutôt que la capture attendue.

(2) Lors de l'aspersion, le faible volume aspergé n'a pas permis, par lessivage, d'évacuer les éléments contaminés mais non accumulés par le brin. La première pluie entraîne donc une partie des éléments faiblement retenus par la mousse.

↳ Efficacité de capture des éléments par la mousse

Pour les éléments affichant une relation linéaire entre l'aspersion et l'accumulation par la mousse, une droite de régression est tracée. L'équation de cette droite étant de la forme :

$$\text{Dépôt} = \text{pente} \cdot (C_{\text{mousse}} \cdot \text{Biomasse}) + \text{Cte}$$

nous retrouvons le modèle équationnel, décrit en introduction. La pente de la droite se trouve ainsi être l'inverse de l'efficacité de capture des éléments par la mousse. La pente de la droite ainsi que l'efficacité de capture exprimée en pourcent (100/pente) sont repris dans le Tableau 29.

Les pourcentages d'efficacité de capture, calculés à partir des valeurs de pente, oscillent entre 47 % pour Sr et 77 % pour V. La valeur de 111 % relevée pour le cuivre, implique une quantité de Cu accumulée dans la mousse supérieure aux quantités aspergées, ce qui est théoriquement impossible. Cette surabondance dans les mousses pourrait être due soit à une erreur analytique soit à un apport autre qu'atmosphérique du cuivre sur l'intervalle de temps étudié. Le classement des éléments, en fonction de leur pourcentage de capture, conduit à la séquence suivante : V > Pb > Ni > Zn = Cr > Ba > Sr.

↳ Discussion

En plus des différences d'affinité pour les sites de fixation de la paroi extracellulaire, différents facteurs peuvent influencer sur la capture des éléments par la mousse et être à l'origine des dissemblances de linéarité observées :

(1) D'après les travaux expérimentaux de Gjengedal & Steinnes (1990), l'efficacité de capture des éléments par la mousse peut être fonction des concentrations du milieu, d'où l'absence de linéarité entre le pourcentage de capture et les quantités aspergées.

(2) Des phénomènes de compétition entre éléments peuvent influencer l'accumulation par la mousse. Expérimentalement, Brown & Beckett (1985), observent une nette réduction de la capture du cadmium, intra ou extracellulaire par ajout dans le milieu de Ca, Mg et Zn, en concentration équimolaire, tandis que Gjengedal & Steinnes (1990) mettent en évidence une diminution de la capture de Zn et Cu par la mousse en fonction des teneurs en ions (Na^+ , Mg^{2+} et Cl^-) dans le milieu. Observations reprises par Berg *et al.* (1995) qui notent un effet des sels marins sur les concentrations d'échantillons de mousse collectés près des côtes de Norvège. Différents auteurs notent aussi l'existence d'antagonisme direct entre éléments, comme notamment un départ du Mg présent dans le brin de mousse suite à un apport important en Ca (Bates & Farmer, 1990 ; Bates, 1992 ; Brumelis, Lapina et al., 2000).

Ainsi, la présence de certains cations, et notamment des "macro nutriments" (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), dans le milieu peut influencer la capture des autres éléments par la mousse. Néanmoins, les résultats tirés de notre étude ne permettent pas de clairement pointer une action de ces ions majeurs. En effet, les différences relevées entre les placettes 1 et 2,

au niveau de la capture des éléments par les mousses, ne sont pas suffisamment importantes pour écarter comme origine l'hétérogénéité ou l'acidité de l'aspersion.

(3) Les solutions contaminantes, utilisées dans le cadre de cette expérience, ont des pH acides. Cette acidité peut jouer sur l'accumulation des éléments par la mousse mais semble, d'après les données de la littérature, fonction de chaque élément. Suite à l'aspersion de solutions acides contaminées en plomb sur des mousses, Raeymaekers (1987) n'observe aucune différence significative des concentrations en plomb mesurées dans les mousses en fonction des différentes valeurs de pH (3, 4, 5) des solutions aspergées. De même, Gjengedal & Steinnes (1990) ne relèvent aucun effet du pH sur la capture de Cu et Pb. Ils observent, cependant, une diminution rapide de la capture de Zn et Cd par la mousse, pour des milieux ayant un pH inférieur à 4.

V.1.6 - Temps de rétention dans la mousse

Suite à l'aspersion, le temps de rétention des contaminants dans la fraction apicale du brin de mousse est abordé par une mesure des concentrations élémentaires en fin de suivi (à 7 mois). En fonction de la concentration initiale utilisée comme référence, deux approches complémentaires sont distinguées. La Figure 52 illustre les deux approches envisagées.

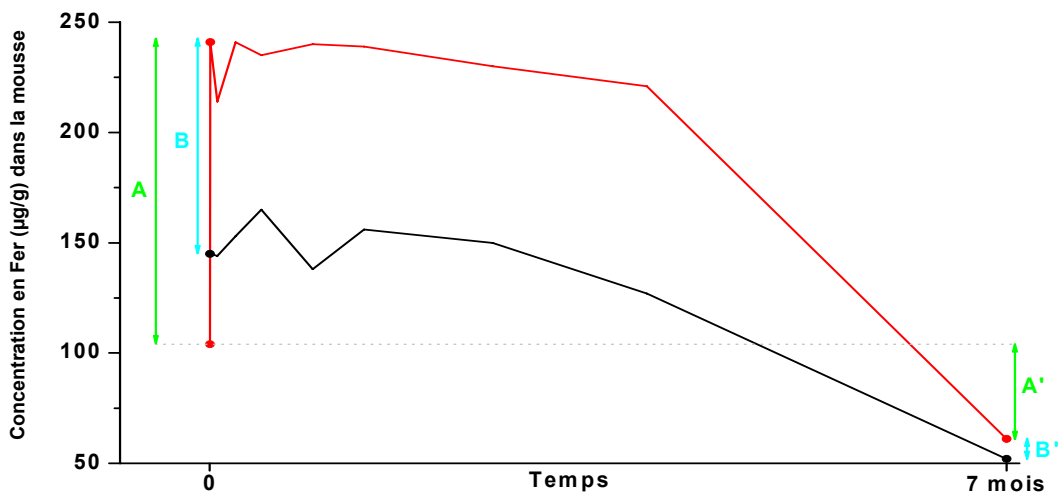


Figure 52 : Evolution temporelle de la concentration en fer dans le brin de mousse (— Placette 3, — Témoin)

La première approche s'appuie sur la variation de concentration observée après la contamination :

$$\%_{\text{détectable}} = 100 \times \frac{A'}{A} = 100 \times \frac{(C_{7 \text{ mois}} - C_{\text{avant asp.}})}{(C_{\text{après asp.}} - C_{\text{avant asp.}})} \quad \text{Équation 5}$$

où $C_{\text{avant asp.}}$, $C_{\text{après asp.}}$ et $C_{7 \text{ mois}}$ sont respectivement les concentrations élémentaires dans le brin de mousse contaminé (placette 1, 2 et 3) avant aspersion, juste après l'aspersion et 7 mois après l'aspersion.

La seconde approche se réfère aux concentrations mesurées dans l'échantillon témoin :

$$\%_{\text{détectable}} = 100 \times \frac{B'}{B} = 100 \times \frac{(C_{7 \text{ mois}}^{\text{placette}} - C_{7 \text{ mois}}^{\text{témoin}})}{(C_{\text{après asp.}}^{\text{placette}} - C_{\text{initiale}}^{\text{témoin}})} \quad \text{Équation 6}$$

où $C_{\text{initiale}}^{\text{témoin}}$ et $C_{7\text{mois}}^{\text{témoin}}$ sont respectivement les concentrations élémentaires dans l'échantillon témoin au moment de l'aspersion et 7 mois plus tard, tandis $C_{\text{après asp.}}^{\text{placette}}$ et $C_{7\text{mois}}^{\text{placette}}$ sont les concentrations mesurées dans les placettes 1, 2 et 3, juste après l'aspersion et 7 mois après. Le fait de se référer au prélèvement témoin permet d'intégrer les variations environnementales (apports supplémentaires en éléments par le dépôt) ou physiologiques (stress, variation de biomasse) qui peuvent faire fluctuer les concentrations dans le brin de mousse contaminé.

Les pourcentages calculés, pour chacune des trois placettes contaminées, à partir des deux équations sont présentés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Pourcentage de la contamination encore détectable 7 mois après l'aspersion dans la fraction apicale du brin de mousse, calculé à partir de l'équation 5 et 6. La valeur < 0 indique un pourcentage négatif et > 100 un pourcentage supérieur à 100 %.

%	Equation 5 (A' / A)			Equation 6 (B' / B)		
	Placette 1	Placette 2	Placette 3	Placette 1	Placette 2	Placette 3
Na	> 100	74	61	60	4	4
Mg	41	23	< 0	< 0	< 0	< 0
Ca	73	40	59	43	19	30
V	< 0	< 0	< 0	19	25	18
Cr	< 0	< 0	< 0			
Fe	< 0	< 0	< 0	46	50	25
Co	< 0	< 0	8			
Ni	0	< 0	6	22	10	20
Cu	< 0	< 0	< 0	< 0	15	23
Zn	63	55	37	< 0	2	19
Sr	< 0	< 0	1	47	30	45
Cd	43	> 100	26			
Ba	< 0	< 0	< 0			
Pb	24	8	8	25	12	27

En prenant en considération uniquement les valeurs relevées dans les placettes aspergées (équation 5), la contamination due à l'aspersion n'est plus détectable pour les éléments V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Sr et Ba, 7 mois après l'aspersion et quelles que soient les quantités reçues par la mousse. Pour les autres éléments, l'obtention de pourcentages positifs permet encore de déceler un impact de l'aspersion sur les quantités dosées dans les mousses. Néanmoins, au vu des Figure 45 et Figure 46, les valeurs relevées pour Na et Mg correspondent à des artefacts. En effet, suite à l'aspersion, leurs concentrations ont rapidement diminué jusqu'à atteindre des valeurs inférieures à celles mesurées avant l'aspersion pour ensuite réaugmenter. Ainsi, seuls Ca, Zn et Cd et dans une moindre mesure Pb, disposent, à cette date, de valeurs de concentrations suffisantes pour distinguer la contamination 7 mois après.

Concernant les résultats de l'équation 6, seuls les éléments pour lesquels la concentration du prélèvement témoin est supérieure aux LD apparaissent dans le tableau. Néanmoins, pour Co et Cd, les valeurs de concentration relevées dans les placettes contaminées sont supérieures aux LD, ce qui permet de mettre en lumière l'influence encore perceptible de l'aspersion pour ces deux éléments. La présence d'une contamination antérieure peut aussi être mise en évidence pour les éléments Ca, V, Fe, Ni, Sr, Pb et Cu (placette 2 et 3), Zn (placette 3). Ainsi pour ces deux derniers éléments, des résultats distincts sont observés entre les trois placettes aspergées.

En fonction de la concentration initiale utilisée comme référence, les conclusions relatives à la détection d'une contamination antérieure apparaissent antagonistes (V, Fe, Co, Ni, Sr) ou analogues (Na, Mg, Ca, Cr, Cd, Pb). Les résultats relatifs à Zn et Cu sont particuliers car ils semblent fonction des quantitésensemencées.

Il est ainsi possible de conclure avec certitude à des temps de rétention, dans la fraction apicale du brin de mousse, supérieures à 7 mois pour Ca, Cd et Pb et inférieures pour Na, Mg, Cr.

Néanmoins, pour tous les éléments, une diminution des concentrations est observée à sept mois. Différents phénomènes peuvent expliquer cette réduction des teneurs élémentaires :

(1) le lessivage par les précipitations successives, avec un transfert des éléments vers la fraction basale, ou un départ complet du brin (Annexe 21) ;

(2) des phénomènes de compétition entre éléments pour les sites de fixation ;

L'apport atmosphérique de nouveaux éléments peut conduire à une substitution des éléments initialement présents en raison : (a) d'une affinité plus importante pour les sites de fixation extracellulaires que les éléments déplacés, (b) d'une concentration de l'élément accumulé plus importante dans le milieu (Brown & Sidhu, 1992).

(3) des conditions météorologiques particulières ;

Durant le mois précédant le dernier prélèvement, la présence d'une couche neigeuse sur le tapis de mousse a pu jouer sur les concentrations dans le brin par (a) dilution et lessivage des éléments ou (b) redistribution des éléments au cours de la fonte des neiges.

(4) la croissance du brin principal.

Avec l'allongement du brin principal, une partie des 2 cm apicaux initialement aspergés se retrouve considérée comme faisant partie de la fraction dite "basale" du brin.

Le paramètre saisonnier pouvant influencer sur les différents phénomènes décrits (lessivage du brin plus important si la mousse est déshydratée ; croissance du brin plus rapide en automne ; présence d'un manteau neigeux liée à la saison hivernale), l'hypothèse d'un temps de rétention plus long, dans la fraction apicale, avec une aspersion réalisée à la fin de l'hiver peut être formulée. Toutefois cette hypothèse demande à être validée.

V.2 - Fonction de transfert : étude de terrain

Pour mettre en relation les valeurs de flux de dépôt atmosphérique et les concentrations mesurées dans le brin de *S. purum* autochtone, sur le site de Vouzon, différentes approches sont adoptées :

- Approche comparative du suivi temporel des mousses et du dépôt
- Réponse des mousses aux épisodes de fortes amplitudes du flux atmosphérique
- Mise en équation de la fonction de transfert atmosphère - mousse

V.2.1 - Approche comparative du suivi temporel des mousses et du dépôt

V.2.1.1 - Variations saisonnières

Des variations temporelles saisonnières des concentrations élémentaires dans les mousses ainsi que des flux de dépôt atmosphériques ont été décrites dans les chapitres précédents. Le Tableau 31 résume ces résultats en mettant en évidence, pour chaque élément, les deux saisons affichant respectivement la valeur médiane la plus forte et la plus faible (Kruskal-Wallis avec $p < 0,05$).

Tableau 31 : Pour les éléments disposant de différences saisonnières significatives, sont présentées les deux saisons de concentrations ou flux extrêmes (E-H = valeur médiane maximale en été - valeur médiane minimale en hiver) ; A = automne, H = hiver, P = printemps, E = été. Pour le flux de mercure atmosphérique, aucune donnée disponible.

	Mousse autochtone		Flux atmo		Mousse autochtone		Flux atmo
	F. apicale	B. entier			F. apicale	B. entier	
Li	E - H	E - A		Mn	P - A	E - A	P - A
Na	H - E	H - E	H - E	Fe	E - A	E - A	P - A
Mg	P - A	P - A		Cu	P - A	E - A	E - A
Al	E - A	E - A	P - A	Zn			
Si	E - A, H		P - A	Sr	P, E - A	E - H	
P			P - A	Ba	E - H	E - H	
K	A - E		P - A	Hg	E - A	E - A	-
Ca	E - A	E - H	P - A	Pb	E - A		
V	E - A	E - A					

Les éléments peuvent être classés en différentes catégories en fonction de la concordance des variations saisonnières observées avec les flux atmosphériques et les mousses. Il est ainsi possible de distinguer :

- Le zinc qui est le seul élément dont l'évolution temporelle ne décrit aucune variation saisonnière quel que soit le compartiment étudié.
- Li, Mg, V, Sr, Ba, Pb qui présentent des variations saisonnières dans les mousses mais pas dans le dépôt (résultat inverse avec P).
- Na, Al, Si, K, Ca, Mn, Fe et Cu, pour lesquels des variations saisonnières sont relevées pour le dépôt et au moins une des fractions de mousse étudiées. Néanmoins, dans ce groupe d'éléments, des distinctions peuvent être réalisées entre : (1) Na, Mn, Cu (saisons identiques dans les deux compartiments) ; (2) Al, Si, Ca, Fe (saisons de plus fortes concentrations décalées dans le temps : été pour les mousses et printemps dans le dépôt) et (3) K (saisons extrêmes inversées).

V.2.1.2 - Corrélation entre flux atmosphériques et concentrations dans les mousses

Pour renforcer ces observations, un test de corrélation de Spearman est réalisé entre les concentrations mesurées dans les mousses et les flux atmosphériques (Tableau 32). Pour faire coïncider les dates de prélèvement (la collecte du flux atmosphérique est hebdomadaire alors que celle des mousses est bimensuelle), la valeur de flux retenue est soit celle de la semaine précédant le prélèvement de mousse (dépôt sur 7 jours), soit la somme des flux hebdomadaires entre deux prélèvements successifs de mousse (dépôt sur 14 ou 21 jours).

Tableau 32 : Résultats du test de Spearman entre les concentrations dans les mousses autochtones (fraction apicale et brin entier) et le flux atmosphérique précédant la collecte des mousses (n = 25) ou sommé entre deux prélèvements successifs de mousse (n = 23) ; R = coefficient de corrélation de Spearman, niv.p = probabilité. Seules les corrélations dont le niveau de probabilité est inférieur à 0,05 apparaissent dans le tableau. Par manque de données relatives au flux de dépôt, le mercure n'est pas présenté.

	Mousses autochtones							
	Fraction apicale &				Brin entier &			
	Flux atmo. sur 7 j		Flux atmo. sommé		Flux atmo. sur 7 j		Flux atmo. sommé	
	R	niv. p	R	niv. p	R	niv. p	R	niv. p
Li								
Na			0,42	0,049				
Mg			0,50	0,015				
Al	0,51	0,010	0,55	0,006				
Si	0,59	0,002	0,48	0,020				
P								
K	-0,46	0,021	-0,54	0,008				
Ca	0,56	0,004	0,53	0,009	0,48	0,016		
V								
Mn	0,58	0,002	0,64	0,001	0,60	0,002	0,66	0,001
Fe	0,59	0,002	0,53	0,009				
Cu					0,53	0,006	0,55	0,007
Zn								
Sr								
Ba	0,44	0,029	0,49	0,019				
Pb			0,43	0,042				

En considérant la fraction apicale du brin de mousse, des relations significatives ($p < 0,05$) sont relevées pour Al, Si, K, Ca, Mn, Fe et Ba quelle que soit la valeur de flux retenue, auxquels peuvent être ajoutés Na, Mg et Pb avec le flux cumulé sur 14 ou 21 jours. Ces relations entre dépôt et mousse sont toutes positives à l'exception du potassium. En effet, le flux de dépôt du potassium est anticorrélé aux concentrations relevées dans les mousses, les périodes de fortes et faibles valeurs étant opposées dans les deux compartiments.

Sur les seize éléments comparés, six (Li, P, V, Cu, Zn, Sr) ne présentent aucune corrélation entre les concentrations mesurées dans la fraction apicale du brin et les apports atmosphériques.

Pour le brin entier, les relations flux - mousse sont plus faibles avec seulement trois éléments affichant des corrélations significatives : Ca, Mn et Cu. Cette différence entre

fraction apicale et brin entier est à rapprocher d'une variabilité temporelle des concentrations plus importante dans la partie apicale (cf. paragraphe III.2.5.2 -).

Ainsi, la fraction apicale, partie jeune du brin, dont les teneurs sont les plus variables, est aussi la fraction reflétant le mieux le dépôt.

Un test de corrélation de Spearman réalisé entre les concentrations mesurées dans la mousse (fraction apicale et brin entier) et les flux de précipitation sur 7 ou 14 jours, ne révèle aucune relation significative. Seule exception, le zinc qui présente une corrélation significative ($R = 0,53$ et $p = 0,006$) entre les concentrations dans le brin entier et le flux de précipitation sur 7 jours.

V.2.2 - Réponse des mousses aux épisodes de fortes amplitudes du flux atmosphérique

L'étude de l'évolution temporelle des flux de dépôt atmosphérique a permis de faire ressortir deux épisodes particulièrement contaminants (cf. paragraphe IV.2.2.1 -). Pour mettre en lumière la réponse de la mousse à un afflux atmosphérique important, le comportement de la fraction apicale du brin est étudié au cours de ces deux épisodes. A titre illustratif, la Figure 53 met en relation, pour l'aluminium, l'évolution temporelle du flux atmosphérique et sa concentration dans la fraction apicale du brin de *S. purum* autochtone.

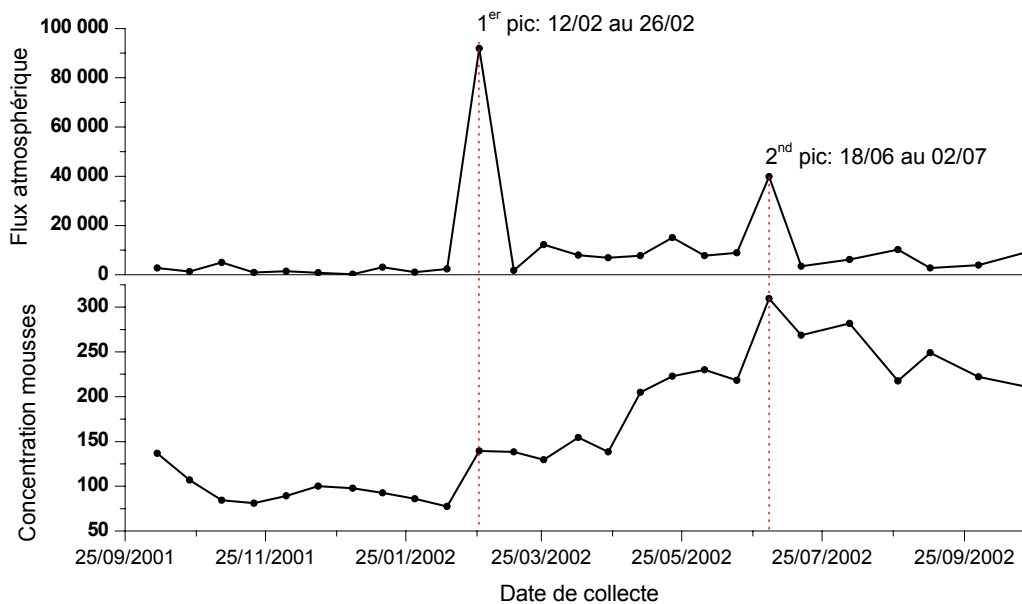


Figure 53 : Evolution temporelle de la concentration en aluminium dans la fraction apicale du brin de mousse autochtone ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et du flux de dépôt en Al sommé entre les différents prélèvements de mousse ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{X jours}^{-1}$), où X varie entre 14 et 21 jours.

Pour les deux épisodes, l'apport atmosphérique en aluminium coïncide avec une variation de concentration visible dans la mousse avec notamment une augmentation des teneurs.

V.2.2.1 - Variation des concentrations

Pour suivre la réponse de la mousse aux différents apports élémentaires consécutifs aux deux pics atmosphériques, le pourcentage de variation des concentrations dans la fraction apicale du brin est calculé :

$$\% \text{ Variation} = \frac{C_{\text{après pic}} - C_{\text{avant pic}}}{C_{\text{avant pic}}} \times 100$$

Où $C_{\text{avant pic}}$ et $C_{\text{après pic}}$ sont respectivement les concentrations mesurées dans la mousse le 12/02 et le 26/02 (1^{er} pic) ainsi que le 18/06 et le 02/07 (2nd pic). Les résultats sont présentés graphiquement (Figure 54) en fonction du pourcentage de flux annuel reçu au cours de la période.

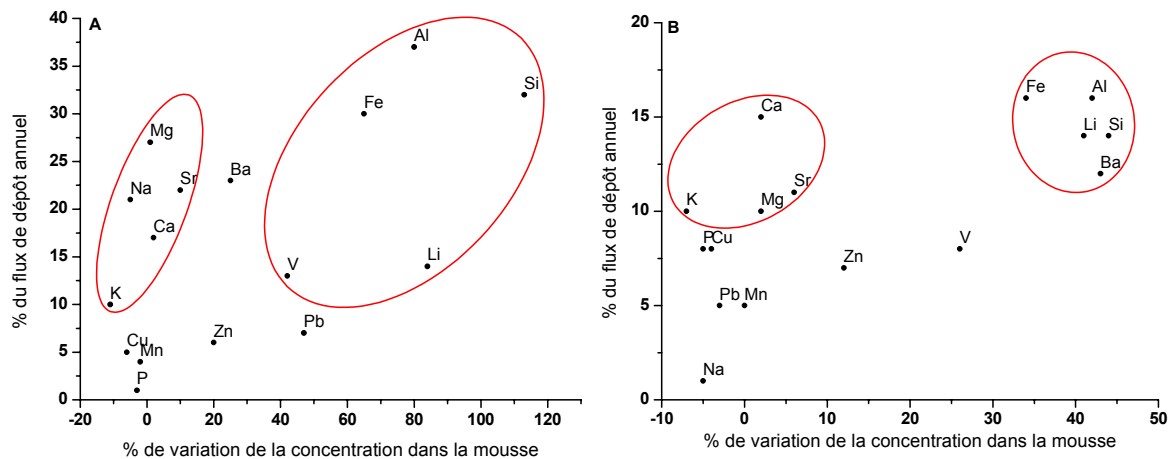


Figure 54 : Comparaison entre le dépôt atmosphérique, exprimé sous forme de pourcentage du flux de dépôt total annuel, et la variation de concentration dans la fraction apicale du brin de mousse (%) pour chaque élément, dans le cas du premier (A) et du second (B) pic étudié.

En ne tenant compte que des éléments dont le flux est supérieur à 10 % de la valeur annuelle, deux groupes d'éléments ressortent :

- Le premier groupe, composé de Na, Mg, K, Ca, Sr, se caractérise par l'absence de variation dans la mousse malgré des apports atmosphériques importants ; Na et K affichant même une diminution de leur concentration. La fraction apicale apparaît donc faiblement réactive à de forts apports en "nutriments".
- Le second groupe comprend les éléments Li, Al, Si, V, Fe et Ba dont de forts apports atmosphériques entraînent une variation de concentration importante (> 35 %) dans la fraction apicale du brin. Ces éléments crustaux d'origine saharienne sont essentiellement insolubles. La fraction apicale semble donc pouvoir efficacement capturer et retenir le dépôt particulaire.

Sur le court terme, la réponse des mousses à des épisodes de fortes amplitudes du flux atmosphérique est fonction de l'élément considéré.

V.2.2.2 - Comparaison avec les données de l'aspersion

Pour quelques éléments, comme notamment Mg et Fe, les valeurs du flux atmosphérique pour ces deux épisodes sont du même ordre de grandeur que les flux aspergés sur le tapis de mousse. Il apparaît ainsi intéressant de comparer la réponse des mousses aux deux types d'apport. Pour homogénéiser les résultats présentés dans le Tableau 33, les quantités d'éléments dans le dépôt et dans les mousses sont exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ sur 14 jours. Ainsi pour le dépôt sur les mousses autochtones, il s'agit du flux sommé sur les deux semaines étudiées tandis que pour les mousses contaminées, le flux de dépôt bimensuel est ajouté aux quantités aspergées. La variation des teneurs dans la fraction apicale du brin est calculée à partir de l'équation :

$$\Delta = (C_{\text{finale}} - C_{\text{initiale}}) \times \text{Biomasse}$$

où pour le 1^{er} pic, le 2nd pic et les placettes aspergées C_{initiale} est respectivement la concentration mesurée le 12/02, le 18/06 et le 25/06 et C_{finale} , celle mesurée le 26/02, le 02/07 et le 09/07 ; la valeur de biomasse est de $103,7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$.

Tableau 33 : Comparaison des quantités d'éléments ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) arrivant au niveau du sol et retenues par la fraction apicale du tapis de mousse lors de deux épisodes distincts (prélèvement A, B) et suite à l'expérience d'aspersion (prélèvement C, D, E).

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	Fe		Mg	
	dépôt	Δ_{mousse}	dépôt	Δ_{mousse}
Mousse autochtone				
12/02 au 26/02 (A)	18 508	3 458	30 076	1 042
18/06 et 02/07 (B)	9 714	4 399	10 474	3 532
Mousse aspergée				
Placette 1 (C)	9 346	4 874	21 247	5 911
Placette 2 (D)	9 415	5 807	36 743	17 629
Placette 3 (E)	16 883	13 585	36 507	-25 510

Pour le fer, les prélèvements B, C et D affichent, pour des flux de dépôt identiques, des variations dans les mousses du même ordre de grandeur. Dans les trois cas, la fraction apicale retient environ la moitié de la quantité de fer déposée. A l'opposé, les prélèvements A et E, même s'ils disposent de flux comparables, montrent des réponses très différentes au niveau du brin de mousse. L'écart important relevé entre ces deux prélèvements peut s'expliquer par des conditions opératoires différentes, et notamment :

(1) la forme de l'élément. Lors de l'aspersion, le fer est essentiellement sous forme soluble alors qu'il apparaît majoritairement particulaire dans le second cas (Figure 40) ; l'hypothèse d'une efficacité de capture et de rétention par la mousse moins importante pour un élément particulaire que pour un élément soluble peut être formulée.

(2) les conditions météorologiques. Pour le prélèvement A, le flux de précipitation accompagnant l'épisode contaminant est très important (33,6 mm), alors que pour le prélèvement E, le volume aspergé est très faible (1 mm). De plus, suite aux conditions météorologiques des semaines précédentes, le brin de mousse apparaît fortement hydraté pour le prélèvement A et déshydraté pour E. Lors de l'épisode A, une forte pluie s'abat sur un brin de mousse déjà gorgé d'eau, tandis que dans le second cas, une faible pluie tombe sur un brin déshydraté. De fait, l'hypothèse d'une capture plus efficace des éléments par la mousse lors de l'épisode E est envisagée, tandis que pour le prélèvement A, les fortes précipitations vont

entraîner les éléments sans laisser le temps à la mousse de les accumuler. Cette hypothèse est confortée par les observations de Ceburnis & Valiulis (1999) qui montrent que l'intensité des précipitations est un des principaux paramètres pouvant influencer sur le processus de capture. De plus, Groet (1976) relève qu'à volume de pluie équivalent, de fortes précipitations entraînent une moindre accumulation par la mousse que de faibles précipitations sur une plus longue durée.

Pour le magnésium, bien que les quantités déposées soient différentes (prélèvements B, C et D), les quantités retenues par la fraction apicale sont proportionnelles ; le ratio quantité retenue sur quantité déposée variant entre 30 et 50 %. A l'inverse, avec des valeurs de dépôt équivalentes, la réponse de la mousse est très différente entre les prélèvements A, D et E. Pour interpréter les différences entre A et D, les mêmes hypothèses que pour le fer peuvent être formulées, tandis qu'entre les prélèvements D et E, l'acidité de la solution et les fortes teneurs métalliques semblent être à l'origine du comportement de l'échantillon E.

V.2.3 - Mise en équation de la fonction de transfert atmosphère - mousse

Le principal objectif de cette thèse est de mettre en relation (si possible sous forme équationnelle) les concentrations mesurées dans les mousses et le flux de dépôt atmosphérique total. Dans le cas d'un collecteur de dépôt total (type jauge Owen), l'équation liant le flux de dépôt aux concentrations dans le collecteur est de la forme :

$$\text{Flux} = \frac{\text{Concentration} \times \text{Volume}}{\text{Surface} \times \text{Temps} \times k} \quad \text{Équation 7}$$

Où :

- Flux : est le flux de dépôt de l'élément X, exprimé en masse de X / surface / temps
- Concentration : est la concentration en X mesurée dans le collecteur (masse de X / volume)
- Volume : est le volume de précipitation récolté
- Surface : est la surface d'ouverture du collecteur
- Temps : est la durée de collecte
- k : est un facteur d'incertitude lié au pourcentage de capture du dépôt par le collecteur

La transposition de l'équation 7 aux mousses conduit à l'équation suivante :

$$\text{Flux} = \frac{\text{Concentration} \times \text{Biomasse}}{\text{Surface} \times \text{Temps} \times k} \quad \text{Équation 8}$$

Où :

- Flux : est le flux de dépôt de l'élément X, exprimé en masse de X / surface / temps
- Concentration : est la concentration en X mesurée dans le brin de mousse ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C)
- Biomasse : est la quantité de mousse récoltée
- Surface : est la surface de mousse récoltée. Cette surface doit être homogène et de 100 % au niveau du recouvrement par les mousses. Dans le cas contraire, un facteur correctif est nécessaire (Rühling *et al.*, 1987).
- Temps : est le temps de contact entre la fraction de mousse considérée et l'atmosphère, il s'agit de l'âge de la fraction.
- k : est l'efficacité de capture et de rétention de l'élément X par la mousse.

Pour vérifier la fonctionnalité du modèle proposé, l'équation 8 est testée à partir des résultats analytiques obtenus au cours de cette étude. Tous les paramètres sont connus, sauf k qui est déduit de l'équation.

En considérant l'année comme intervalle de temps (du 23/10/2001 au 22/10/2002) :

- pour le flux de dépôt, la valeur retenue est le flux annuel (Tableau 34).
- pour la concentration élémentaire dans le brin de mousse autochtone, le prélèvement considéré est l'échantillon collecté à la fin de la période, c'est-à-dire le 22/10/2002.
- la fraction de brin considérée est la partie apicale (2 cm terminaux) du brin de mousse. Calculé à partir du suivi de croissance du brin principal (cf. paragraphe II.1.1.2 -), l'âge de cette fraction est d'approximativement un an, d'où un temps de contact avec le dépôt équivalent à une année.

- le paramètre biomasse / surface, calculé dans le cadre de cette étude (cf. paragraphe II.1.3 -), est de $103,7 \pm 29,5 \text{ g.m}^{-2}$ pour la fraction apicale, soit une production annuelle de matière sèche de $103,7 \pm 29,5 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

Les différentes variables équationnelles sont présentées dans le Tableau 34 : flux de dépôt atmosphérique annuel, teneur en élément dans la fraction apicale du brin par unité de surface, efficacité de capture et de rétention des éléments par la mousse (variable déduite de l'équation). L'incertitude associée aux teneurs dans les mousses ne tient compte que de l'incertitude sur la valeur de biomasse.

Tableau 34 : Valeurs des différentes variables issues de l'équation 8 : flux de dépôt atmosphérique annuel ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$), teneurs dans la fraction apicale du brin par unité de surface ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$), efficacité de capture et de rétention des éléments par la mousse (%).

	Flux de dépôt annuel	Teneurs dans les mousses par unité de surface	Efficacité %
Li	21 (± 3)	15 \pm 4	71
Na	311 409	32 449 \pm 9 231	10
Mg	110 390	138 689 \pm 39 453	126
Al	250 738	21 898 \pm 6 229	9
Si	826 207	27 650 \pm 7 866	3
P	55 711	99 305 \pm 28 250	178
K	171 831	1 226 842 \pm 349 005	714
Ca	175 603	247 058 \pm 70 282	141
V	257	70 \pm 20	27
Mn	9 451	94 639 \pm 26 922	1 001
Mn*	4 544	94 639 \pm 26 922	2 083
Fe	62 357	13 362 \pm 3 801	21
Cu	530	551 \pm 157	104
Zn	3 286 (± 585)	4 103 \pm 1 167	125
Sr	705	475 \pm 135	67
Ba	783	394 \pm 112	50
Hg	3,40	4,56 \pm 1,30	134
Pb	393	89 \pm 25	23

Les pourcentages d'efficacité de capture et de rétention, calculés pour la fraction apicale du brin de mousse, oscillent entre 3 % (Si) et plus de 1000 % (Mn). De fortes disparités sont ainsi relevées entre les éléments. Leur classement, en fonction du pourcentage de capture, conduit à la séquence suivante :

$\text{Mn} > \text{K} > \text{P} > \text{Ca} > \text{Hg} > \text{Mg} = \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Li} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{V} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Na} = \text{Al} > \text{Si}$

Ce classement élémentaire est différent de la séquence résultant de l'expérience d'aspersion ($\text{V} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn} = \text{Cr} > \text{Ba} > \text{Sr}$). Deux principaux paramètres peuvent justifier ces différences.

- Les facteurs d'efficacité, calculés lors de l'aspersion, prennent en compte uniquement la capture des éléments et n'intègrent pas leur rétention dans le temps.
- L'expérience d'aspersion concerne uniquement la capture d'éléments solubles et ne renseigne pas sur le comportement des mousses vis-à-vis du dépôt particulaire.

Les résultats obtenus expérimentalement sur la capture des métaux par la mousse ne sont pas directement extrapolables aux mesures de terrain.

Présentées en Annexe 1, les pourcentages d'efficacité de capture et de rétention disponibles dans la littérature apparaissent difficilement comparable à nos résultats. Au-delà de différences dans le mode de calcul, deux points les différencient.

- La plupart des facteurs d'efficacité tirés de la littérature sont des valeurs relatives et non pas réelles comme les notre. Ces facteurs sont exprimés par référence au plomb dont les auteurs supposent une efficacité de capture de 100 %. Or, nos résultats montrent pour cet élément une capture quatre fois plus faible (23 %).
- Pour calculer ce facteur d'efficacité, les auteurs confrontent les valeurs de flux de dépôt aux valeurs de concentrations dans les mousses. Néanmoins, partant de l'hypothèse que la majorité des métaux retrouvés dans les mousses ont pour origine les retombées humides, ils ne prennent en considération que le dépôt humide et négligent l'apport par dépôt sec.

En fonction de la valeur calculée du pourcentage d'efficacité de capture et de rétention, les éléments peuvent être classés en deux catégories (au seuil de 100 %) :

➤ Les éléments dont le pourcentage est supérieur à 100 % : Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Hg.

Un pourcentage supérieur à 100 % implique des teneurs en éléments dans la mousse supérieures aux quantités apportées par le dépôt. Pour justifier cette abondance dans les mousses, différentes hypothèses peuvent être formulées.

(1) Chaque paramètre de l'équation est entaché d'une incertitude (incertitude sur la valeur de flux arrivant réellement sur les mousses, incertitude sur la biomasse et l'âge des 2 cm apicaux) qui peut faire fluctuer la valeur d'efficacité de capture.

Il n'y a pas lieu de croire que les données tirées de la collecte du dépôt fournissent une meilleure estimation de la situation atmosphérique que l'approche par les mousses. C'est le cas notamment avec le mercure où, à l'incertitude liée au calcul de la valeur de flux annuel (par extrapolation du suivi sur 6 mois), s'ajoute l'absence de prise en compte de la part gazeuse qui peut être la forme prédominante dans l'environnement. Or, suite aux travaux expérimentaux de Lodenius *et al.* (2003), les mousses apparaissent comme d'excellents capteurs du mercure gazeux. C'est pourquoi, le pourcentage de 134 %, ne reflète pas obligatoirement une surabondance du mercure dans la mousse mais plutôt un sous dosage du flux de dépôt.

(2) Même si la source majeure en éléments est l'apport atmosphérique, d'autres entrées doivent être prises en considération.

- L'influence du substrat a notamment été retenue pour justifier la diminution des concentrations en Na, Mg, K, Ca, Mn, Zn, Sr dans la population de *S. purum* transplantée sous couvert par rapport à la population autochtone (cf. paragraphe III.2.3.1 -). Cette hypothèse est étayée par les études de Bates & Farmer (1990), Wells & Boddy (1995) et Wells & Brown (1996) qui montrent une absorption par la mousse de certains cations présents dans la couche superficielle du substrat.

- L'absence de différences marquées entre les concentrations mesurées dans les mousses transplantées sous et hors couvert (cf. paragraphe III.2.3.2 -), nous a conduits à

négliger l'influence du couvert végétal. Néanmoins, bien que nos résultats tendent à minimiser son effet, la canopée peut potentiellement être aussi une source d'éléments. Une littérature abondante, met en évidence un enrichissement des pluviollessivats en macro "nutriments". Or, l'analyse des dépôts sous couvert peut, selon les auteurs, être en contradiction avec les résultats des concentrations dans les mousses.

Ceburnis & Steinnes (2000) comparent les concentrations en Mn dans les mousses ainsi que les flux de dépôt totaux entre des placettes sous et hors couvert. Cette étude ne révèle aucune différence significative dans les mousses alors que le flux en Mn est dix fois plus important sous couvert. Toutefois, les auteurs ne peuvent expliciter ces résultats contradictoires. Une situation identique est décrite dans le cadre de notre étude, où Mn est l'élément présentant le rapport mousse / dépôt le plus élevé.

(3) A l'exception du mercure, les éléments affichant un pourcentage supérieur à 100 % sont des éléments (Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn) qui au cours des chapitres précédents ont manifesté des comportements particuliers, au regard des autres métaux étudiés.

- Tous ces éléments présentent des concentrations dans la fraction apicale supérieures aux valeurs mesurées dans la fraction basale du brin de mousse. De plus, leurs teneurs dans les 2 cm terminaux participent à plus de 40 % de la quantité totale d'éléments mesurée dans le brin entier, alors que la partie apicale représente moins d'un tiers de la biomasse totale du brin. Ces deux observations permettent de conclure à un enrichissement de la fraction apicale. La bibliographie explique cette surabondance de "nutriments" cationiques dans les parties jeunes du brin par l'existence de phénomènes de remobilisation et de redistribution interne acropète des éléments (Sidhu & Brown, 1996 ; Wells & Brown, 1996 ; Brumelis & Brown, 1997 ; Bates & Bakken, 1998 ; Brumelis *et al.*, 2000).

- Pour certains de ces éléments (Na, Mg, K, Ca, Mn, Cu), des variations saisonnières de concentration ont été mises en évidence dans la fraction apicale du brin de mousse (cf. paragraphe III.2.5.3 -). Bien que corrélées aux variations du flux de dépôt (cf. paragraphe V.2.1.1 -), ces fluctuations peuvent aussi outre le dépôt être liées aux changements de paramètres environnementaux telle la température, ou l'humidité. En période sèche, la dessiccation du brin de mousse peut induire notamment une libération de certains cations intracellulaires par altération de la membrane plasmique (Brown & Buck, 1979 ; Brown & Brumelis, 1996 ; Bates, 1997). Ces éléments sont ensuite plus ou moins lessivés par les premières précipitations, selon leur affinité pour les sites de fixation de la paroi extracellulaire. Ces variations se produisant indépendamment du dépôt, le pourcentage d'efficacité de capture de l'élément peut donc être fonction de la période de collecte des mousses.

Bien que se trouvant classé avec le second groupe d'éléments (où les quantités accumulées dans le brin sont inférieures aux teneurs environnantes), le sodium répond aux mêmes observations, listées ci-dessus, que les autres "nutriments".

➤ Les éléments dont le pourcentage est inférieur à 100 % : Li, Na, Al, Si, V, Fe, Sr, Ba, Pb.

Il s'agit pour l'essentiel à l'exception du sodium, d'éléments "non essentiels" ou "faiblement essentiels" pour la mousse. Ces éléments peuvent être regroupés en fonction de leur valeur d'efficacité de capture et de rétention : (1) Li, Sr, Ba (pourcentage de capture moyen compris entre 50 et 70 %), (2) V, Fe, Pb (pourcentage faible de l'ordre de 20%) et (3) Na, Al, Si (pourcentage très faible, inférieur à 10 %).

Ces pourcentages résultant du rapport entre la quantité accumulée par la mousse et la quantité déposée, intègrent deux notions distinctes et indépendantes qui sont l'efficacité de capture de l'élément (la capacité de la mousse à capturer l'élément déposé) et le temps de rétention de l'élément dans le brin (la capacité de la mousse à retenir l'élément capturé sur la période étudiée, en l'occurrence ici un an). Or, différents paramètres peuvent faire varier ces deux notions et ainsi expliquer les écarts relevés entre éléments :

(1) Au cours de cette étude, différents facteurs sont apparus comme pouvant interagir avec l'efficacité de capture des éléments par la mousse : l'affinité des ions pour les sites de fixation de la paroi extracellulaire, des phénomènes de compétition entre éléments pour ces sites, la concentration des éléments dans le milieu, le pH et l'intensité des précipitations. Ces facteurs sont pour l'essentiel liés au dépôt d'éléments sous forme soluble. Or, ce n'est pas la forme physico-chimique préférentielle de tous les éléments déposés à la surface du brin. En effet, au niveau atmosphérique, en fonction de la solubilité des éléments (Desboeufs, 2001), l'apport peut être sous forme soluble (avec le dépôt humide) ou sous forme de particules insolubles (avec le dépôt humide et sec).

Bien que la récente étude de Couto *et al.* (2004) ait montré l'importance du dépôt sec sur la bioaccumulation par les mousses, les processus de capture et de rétention des particules par le brin sont des sujets très peu documentés. Taylor & Witherspoon (1972) caractérisent la rétention de particules radioactives artificiellement déposées sur un tapis de mousses (*Dicranum scoparium*) : au lendemain de l'aspersion, après une première pluie, 80 % de la contamination est retenue par la mousse, mais à 40 jours, la concentration particulaire dans le brin a diminué de moitié. Clough (1975) étudie la capture des particules par le brin (*Hypnum cupressiforme*) en fonction de leur taille et de la vitesse du vent : dans la gamme des vitesses de vent naturellement rencontrées, les plus grosses particules sont plus efficacement capturées que les particules plus fines.

(2) Bien que répondant à des caractéristiques opératoires éloignées des conditions du milieu naturel (forte contamination, acidité), l'étude relative à la contamination artificielle du tapis de mousse a permis de mettre en évidence un temps de rétention dans la fraction apicale du brin plus ou moins long selon les éléments. Pour la majorité des éléments aspergés (Na, Mg, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Ba), les concentrations mesurées sept mois après l'aspersion sont du même ordre de grandeur ou inférieures aux valeurs précédant la contamination.

Ainsi, suite à une contamination ponctuelle d'éléments solubles, le temps de rétention dans la fraction apicale du brin est inférieur à sept mois.

(3) Le suivi temporel des concentrations élémentaires, mesurées dans la fraction apicale du brin de mousse, a mis en évidence des variations saisonnières significatives pour divers éléments (Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, V, Mn, Fe, Cu, Sr, Ba et Pb). Pour la majorité d'entre eux (Na, Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Ba et Pb), ces fluctuations sont significativement corrélées aux variations du flux de dépôt atmosphérique. La fraction apicale du brin de mousse reflète donc pour un certain nombre d'éléments, les variations temporelles du dépôt.

Cette corrélation dépôt - mousse tendrait à prouver que la mousse est en équilibre avec les conditions environnementales. De fait, la fraction apicale du brin serait plus le reflet des réajustements à court terme de la mousse vis-à-vis des teneurs environnementales qu'un intégrateur historique du dépôt atmosphérique passé. En effet, considérer les mousses comme des intégrateurs des niveaux élémentaires de l'environnement d'où elles sont extraites, conduit à supposer que tous les éléments sont progressivement accumulés et retenus indéfiniment. Cette hypothèse est réfutée par nos résultats expérimentaux.

De même, Brown & Brumelis (1996) suggèrent qu'utiliser la concentration moyenne d'un segment de mousse comme enregistreur historique de l'accumulation en éléments est une importante simplification, si ce n'est une distorsion, de la réalité. Or, cette interprétation, aussi développée par Couto *et al.* (2004) et Bargagli (1998), est contraire à celle fréquemment rencontrée dans la littérature (Rühling *et al.*, 1987 ; Ceburnis & Valiulis, 1999) où la mousse, en accumulant progressivement les éléments tout au long de sa vie est considérée comme un intégrateur à long terme du dépôt atmosphérique.

De plus, si les concentrations élémentaires varient au cours de l'année, la valeur mesurée à un moment donné n'est pas nécessairement représentative de la concentration moyenne annuelle correspondant à la station d'étude.

L'étude relative au suivi temporel des concentrations dans la mousse nous a conduits à différencier deux groupes d'éléments au comportement distinct (Na, Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn) et (Li, Al, Si, V, Fe, Sr, Ba, Hg, Pb), reprenant ainsi la distinction entre éléments "nutritifs" et éléments "faiblement ou non essentiels" pour la plante. Or, ces différences de comportement ont une influence sur la concentration mesurée dans le brin et donc sur la valeur du pourcentage d'efficacité calculé.

Sur la base de ces pourcentages d'efficacité de capture et de rétention, l'estimation des valeurs de dépôt atmosphérique réelles, à partir des concentrations dans les mousses, peut être discutée pour chaque élément :

✚ Pour K et Mn, les quantités retrouvées dans les mousses sont très supérieures aux quantités annuellement déposées, ce qui suppose l'existence de sources en éléments autres que l'atmosphère. Pour ces deux éléments, les concentrations mesurées dans les mousses ne permettent pas de calculer les valeurs réelles de dépôt. Concernant le manganèse, les travaux de Ross (1990) et Ceburnis *et al.* (1999) confirment cette absence de corrélation entre le dépôt et les mousses.

✚ Pour les éléments Mg, P, Ca, Cu, Zn, les quantités d'éléments retrouvées dans la fraction apicale du brin sont proches des quantités annuellement déposées. Cependant, l'existence de remontées d'éléments à partir du substrat et la dépendance des concentrations élémentaires à divers paramètres biologiques (remobilisation acropète des éléments dans les parties en croissance, influence de la dessiccation et de l'état physiologique du brin) rendent difficile l'estimation des flux atmosphériques à partir des mousses.

✚ Pour les autres métaux, le pourcentage d'efficacité est plus ou moins proche de la valeur unitaire, les taux les plus faibles étant relevés pour les éléments insolubles (Al, Si). L'utilisation de ces coefficients de capture et de rétention pour cartographier à grande échelle les dépôts réels à partir des valeurs de concentration dans les mousses (dans le cadre notamment des deux campagnes françaises), supposent :

- leur constance dans le temps,
- leur extrapolation à d'autres sites.

La discussion relative à ces deux points est difficile car l'étude portait sur un seul site et un intervalle de temps court intégrant un seul cycle saisonnier. Néanmoins :

- Le taux de production de matière par unité de surface ($103,7 \pm 29,5 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$), variable nécessaire pour exprimer la quantité d'élément dans la mousse à partir de sa

concentration, s'avère être fluctuant entre les espèces et les différentes localisations géographiques car lié à la densité du tapis.

- La concentration dans le brin est le résultat d'un équilibre entre les entrées (efficacité de capture) et les sorties (temps de rétention) d'éléments. Or, ces deux paramètres sont apparus, au cours de cette étude, étroitement liés aux caractéristiques du milieu environnant (pH et intensité des précipitations, concentration des éléments dans le milieu, forme physico-chimique des contaminants). Au vu des résultats, il nous semble, à l'heure actuelle, difficile d'extrapoler ces facteurs d'efficacité depuis le site de Vouzon à un autre site répondant à des conditions environnementales différentes (Økland *et al.*, 1999).

La mousse reflète l'image de la composition atmosphérique du milieu dans lequel elle vit. De fait, leur emploi apparaît parfaitement adapté pour indiquer la localisation d'importantes sources d'émission ou pour la cartographie à grande échelle (Gombert *et al.*, 2002). De plus, une des fonctions du bioaccumulateur est de fournir des concentrations à des niveaux supérieurs au milieu ambiant, ce qui est le cas avec Cr, Cd, Ni pour lesquels les concentrations ne sont pas détectables dans les précipitations par la technique multiélémentaire employée, mais sont accessibles dans les mousses.

Conclusion

La surveillance des teneurs en éléments traces métalliques obéit à des contraintes spécifiques qui demandent le déploiement de techniques sophistiquées et coûteuses. Ces contraintes ont conduit de nombreux pays à privilégier l'utilisation d'organismes vivants dans lesquels les contaminants surveillés sont dosés. Ainsi, depuis le début des années 1990, une trentaine de pays européens ont mis en place un réseau de surveillance des retombées atmosphériques métalliques par dosage dans des mousses terrestres. Ce réseau a démontré l'adéquation des mousses pour la cartographie des différents dépôts élémentaires et la localisation des sources de métaux.

Cependant, l'analyse des mousses ne permet pas d'estimer directement la valeur réelle du dépôt atmosphérique. Afin de relier les concentrations mesurées dans les mousses à des flux de retombées atmosphériques, il convient de préciser la fonction de transfert entre les retombées métalliques et les mousses ; tel fut l'objet de ce travail de thèse. Menée sur un site atelier en milieu rural (Vouzon), et sur une seule espèce de mousse (*Scleropodium purum*), cette étude de processus a permis :

- de valider l'emploi du site de Vouzon en tant que situation de fond ;

Afin de faciliter l'interprétation des processus d'échanges à l'interface atmosphère - mousse, nous avons choisi d'installer ce site d'étude en situation de fond, loin de sources ponctuelles et sporadiques de pollution. Les teneurs mesurées dans les deux compartiments confirment, par référence aux données de la littérature, ce caractère non perturbé du milieu environnemental.

- de caractériser le développement morphologique de l'espèce échantillonnée ;

La croissance et la biomasse sont deux paramètres qui étaient mal renseignés au regard de l'espèce considérée. A partir d'un suivi temporel de l'allongement du brin principal, une valeur de croissance annuelle a pu être calculée ($2,2 \text{ cm.an}^{-1}$). Ce taux de croissance permet de déterminer l'âge du brin (3,5 ans) et d'en déduire sa durée d'exposition aux retombées atmosphériques. Combiné à une mesure de biomasse du tapis de mousse, il a aussi contribué à calculer un taux d'accroissement annuel de biomasse ($103,7 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$), valeur permettant d'exprimer la concentration élémentaire dans le brin en quantité par surface de mousse.

- d'estimer la variabilité des procédures d'échantillonnage et d'analyse ;

Toutes les sources de variabilité liées à la mesure des teneurs en métaux de la mousse, depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse de l'échantillon ont été examinées. Cette démarche est essentielle pour pouvoir qualifier de façon significative les variations des teneurs métalliques dans les mousses. L'existence d'une variabilité spatiale de l'ordre de 20 % environ a été mise en évidence au niveau de la station d'étude (50 x 50 m). L'emploi d'un pool de sous échantillons permet de diminuer ce pourcentage de variabilité. L'incertitude résultant de l'échantillonnage est alors du même ordre de grandeur que l'incertitude analytique.

➤ de renseigner les différents facteurs interagissant avec la concentration élémentaire du brin de mousse ;

- Réalisés à partir de fragments de tapis de mousse prélevés sur le site d'étude, des transplants ont été disposés sous et hors canopée.

L'absence de variation des concentrations entre les deux situations permet d'exclure l'influence des pluviollessivats sur les mousses.

Les différences observées au niveau des éléments "nutritifs" entre les transplants sous couvert et les mousses autochtones font suspecter l'existence d'un apport élémentaire par le substrat. Pour les éléments "non essentiels", une réponse similaire des deux populations valide la technique de transplantation, dans l'éventualité d'une utilisation sur des sites pourvus d'une biomasse insuffisante.

- Les parties apicales (2 cm terminaux) et basales des brins de mousse ont été traitées systématiquement de façon différenciée. Ce travail a mis en évidence un enrichissement en "nutriments" des parties du brin en croissance, supposant l'existence de phénomènes de remobilisation et de redistribution acropète des éléments.

- L'évolution temporelle des concentrations dans la mousse a montré l'existence de variations saisonnières pour la quasi-totalité des éléments analysés, avec deux comportements saisonniers opposés.

Le premier, avec un maximum de concentration sur la période printemps - été et un minimum sur la période automne - hiver, peut être explicité par des phénomènes de dilution des concentrations suite à l'augmentation de biomasse sur la période automnale.

Le second, dont la distribution de concentration est inverse au précédent, suppose des phénomènes d'altération de la membrane plasmique sous l'effet de la dessiccation du brin.

➤ de caractériser les retombées atmosphériques sur le site d'étude ;

En milieu rural, les études françaises relatives au suivi des retombées métalliques atmosphériques sont rares ; ce travail a ainsi permis d'acquérir de nouvelles données. La caractérisation du dépôt, sur le site étudié, a montré l'existence de variations saisonnières des flux de retombées et d'épisodes singuliers d'origine saharienne présentant des fortes teneurs en contaminants.

➤ de quantifier la capture et la rétention des contaminants solubles par la mousse ;

Suite à une contamination expérimentale du tapis de mousse, l'efficacité de capture et le temps de rétention des contaminants dans le brin ont pu être approchés.

Suivant les éléments, la réponse de la mousse aux quantités aspergées est plus ou moins linéaire.

Le temps de rétention des contaminants dans la fraction apicale du brin est pour une majorité d'éléments inférieur à 7 mois.

Après un dépôt ponctuel, les premières précipitations lessivent le surplus d'éléments non accumulés ou faiblement retenus par la mousse.

➤ de comparer l'évolution temporelle du dépôt et des concentrations dans les mousses

La mise en relation du suivi temporel des deux compartiments met en évidence l'existence de variations saisonnières concomitantes. La fraction apicale du brin de mousse reflète, pour un certain nombre d'éléments, les variations temporelles du dépôt. Cette corrélation dépôt -

mousse tendrait à prouver que la mousse est en équilibre avec les conditions environnementales.

La réponse des mousses à des épisodes de fortes amplitudes du flux atmosphérique est fonction de l'élément considéré. De forts apports atmosphériques en éléments terrigènes se traduisent par une variation importante des concentrations dans la fraction apicale du brin, tandis que les "macro nutriments" se caractérisent par l'absence de variation induite dans la mousse. Néanmoins, pour ces deux groupes d'éléments, suite aux épisodes singuliers de dépôt ou dans le cadre de l'expérience d'aspersion, les quantités retenues par les mousses sont variées malgré des apports similaires. La forme physico chimique de l'élément (soluble ou particulaire) ainsi que l'intensité des précipitations semblent être les paramètres influençant l'efficacité de capture des éléments par la mousse.

➤ de mettre en équation la fonction de transfert atmosphère - mousse

Le rapprochement des quantités annuellement déposées avec les quantités d'éléments présents dans la fraction apicale du brin (âgée d'un an), distingue deux groupements d'éléments. Le premier groupe, composé essentiellement des éléments "nutritifs", affiche des teneurs dans la mousse supérieures aux retombées atmosphériques. Le second groupe d'éléments présente une distribution inverse, avec une sous-estimation du dépôt par les mousses.

Au vu des nombreux paramètres pouvant influencer la concentration élémentaire dans le brin ou la capture et la rétention des éléments par la mousse, il ne nous paraît pas possible, en l'état actuel des connaissances, de pouvoir estimer une valeur réelle de dépôt à partir de la concentration dans la mousse. Toutefois, la véracité de cette affirmation nécessite d'être confirmée par des études complémentaires abordant notamment :

- le calcul du facteur d'efficacité de capture et de rétention des éléments par la mousse sur d'autres sites d'étude ;

L'élargissement de la comparaison mousse - dépôt à des sites répondant à des conditions environnementales différentes (altitude, climat) permettra de vérifier la constance des coefficients de capture par rapport aux différents milieux. Pour faciliter l'étude, il conviendrait de retenir des sites sur lesquels il existe déjà un suivi atmosphérique en éléments traces métalliques (Porspoder et Peyrusse-Vieille, par exemple). Deux prélèvements d'échantillons de mousse seraient alors suffisants (un sur la période estivale et un autre en hiver).

- la caractérisation de la forme physico chimique des éléments captés par la mousse. Pour certains éléments, la forme particulaire est prépondérante dans le dépôt. Or, la capture et la rétention des aérosols par la mousse sont deux paramètres très peu connus.

S'inscrivant dans la thématique de la dernière campagne française de bio-surveillance (2000), ce travail de thèse a aussi permis de renseigner et de valider un certain nombre de procédures employées lors de la campagne.

↳ Dans le cadre des campagnes européennes, les recommandations préconisent le prélèvement des 3 dernières années de pousse. Avec l'utilisation d'espèces sans croissance différenciée, nombre d'équipes prennent en compte la partie verte ou verte-brune du brin. Or, nos résultats montrent que dans le cas du *S. purum*, ces fractions sont au mieux âgées de 2 ans.

↳ Au niveau des concentrations élémentaires, la variabilité spatiale inhérente à chaque site de prélèvement peut être importante mais le prélèvement de nombreux sous échantillons peut significativement diminuer ce pourcentage.

↳ Les résultats obtenus concernant la répartition des éléments entre la fraction apicale et basale du brin montrent des distributions distinctes en fonction des éléments. Cette répartition des éléments le long du brin est un paramètre important à prendre en considération lors de la comparaison d'études utilisant alternativement la fraction apicale ou le brin entier dans le dosage des mousses.

↳ L'existence de variations saisonnières des concentrations doit être prise en compte lors de la comparaison d'échantillons de mousse collectés au cours de saisons différentes. Les recommandations européennes préconisent le prélèvement des échantillons de mousse au cours des périodes estivales. Or, nous avons mis en évidence l'impact au niveau physiologique de la dessiccation du brin ainsi que de sa réhydratation rapide lorsqu'il est déshydraté, phénomènes fréquents en période estivale. C'est pourquoi nous conseillons de réaliser les prélèvements sur la période automnale.

↳ Les données relatives au temps de rétention des éléments dans le brin mettent en évidence que le brin ne peut être considéré comme un enregistreur historique du dépôt, la concentration mesurée dans le brin n'étant pas directement fonction du temps d'exposition de la mousse aux retombées atmosphériques.

Références bibliographiques

- Ah-Peng C. (2003).** Mise au point d'un outil diagnostique basé sur l'utilisation de la mousse aquatique *Fontinalis antipyretica* Hedw. en culture pour l'estimation de la qualité des cours d'eau. DRT, Université de Lille 2, 178 pp
- Alcamo J., Bartnicki J., Olendrzynski K. & Pacyna J. (1992).** Computing heavy metals in Europe's atmosphere - I. Model development and testing. *Atmospheric Environment* 26A(18): 3355-3369.
- Al-Radady A. S., Davies B. E. & French M. J. (1993).** A new design of moss bag to monitor metal deposition both indoors and outdoors. *The Science of the Total Environment* 133: 275-283.
- Amblard-Gross G. (2000).** Bryophytes et biomonitoring des retombées atmosphériques en métaux et éléments traces. Caractérisation de la variabilité à différentes échelles d'utilisation. *Thèse*. Université de Metz, 199 pp.
- Atteia O. & Dambrine E. (1993).** Dynamique d'éléments traces dans les précipitations sous le couvert de 2 pessières peu polluées de Suisse romande. *Annales des Sciences Forestières* 50: 445-459.
- Bakken S. (1993).** Effects of simulated acid rain on the morphology, growth and chlorophyll content of *Hylocomium splendens*. *Lindbergia* 18: 104-110.
- Bardat J. & Boudier P. (2002).** Ecologie des bryophytes: phytosociologie, mésologie et dynamique. Sallanches, Centre de la Nature montagnarde, Château des Rubins
- Bargagli R. (1998).** Trace elements in terrestrial plants : an ecological approach to biomonitoring and biorecovery. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 324 pp.
- Bargagli R., Brown D. H. & Nelli L. (1995).** Metal biomonitoring with mosses: Procedures for correcting for soil contamination. *Environmental Pollution* 89(2): 169-175.
- Barrie L. A. & Schemenauer R. S. (1989).** Wet deposition of heavy metals. Control and fate of atmospheric trace metals. J. M. Pacyna and B. Ottar, Kluwer Academic Publishers. 268: 203-231.
- Bates J. W. (1979).** The relationship between physiological vitality and age in shoot segments of *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. *Journal of Bryology* 10: 339-351.
- Bates J. W. (1987).** Nutrient retention by *Pseudoscleropodium purum* and its relation to growth. *Journal of Bryology* 14: 565-580.
- Bates J. W. (1988).** The effect of shoot spacing on the growth and branch development of the moss *Rhytidiadelphus triquetrus*. *New Phytologist* 109: 499-504.
- Bates J. W. (1989).** Interception of nutrients in wet deposition by *Pseudoscleropodium purum* : an experimental study of uptake and retention of potassium and phosphorus. *Lindbergia* 15: 93-98.
- Bates J. W. (1992).** Mineral nutrient acquisition and retention by bryophytes. *Journal of Bryology* 17: 223-240.
- Bates J. W. (1997).** Effects of intermittent desiccation on nutrient economy and growth of two ecologically contrasted mosses. *Annals of Botany* 79: 299-309.
- Bates J. W. & Bakken S. (1998).** Nutrient retention, desiccation and redistribution in mosses. *Bryology for the Twenty-first Century*. J. W. Bates, N. W. Ashton and J. G. Duckett, Maney Publishing, The British Bryological Society: 293-304.
- Bates J. W. & Farmer A. M. (1990).** An experimental study of calcium acquisition and its effects on the calcifuge moss *Pleurozium schreberi*. *Annals of Botany* 65: 87-96.
- Beckett R. P. & Hoddinott N. (1997).** Seasonal variations in tolerance to ion leakage following desiccation in the moss *Atrichum androgynum* from a KwaZulu-Natal afro-montane forest. *South African Journal of Botany* 63(5): 276-279.
- Beeby A. (2001).** What do sentinels stand for? *Environmental Pollution* 112: 285-298.
- Berg T., Hjellbrekke A., Rühling Å., Steinnes E., Kubin E., Larsen M. & Piispanen J. (2003).** Absolute deposition maps of heavy metals for the Nordic countries based on moss surveys. Copenhagen, Nordic Council of Ministers, 35 pp

- Berg T., Royset O. & Steinnes E. (1995).** Moss (*Hylocomium splendens*) used as biomonitor of atmospheric trace element deposition : estimation of uptake efficiencies. *Atmospheric Environment* 29(3): 353-360.
- Berg T., Røyset O. & Steinnes E. (1994).** Trace elements in atmospheric precipitation at norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS. *Atmospheric Environment* 28(21): 3519-3536.
- Berg T. & Steinnes E. (1997).** Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute deposition values. *Environmental Pollution* 98(1): 61-71.
- Bergkvist B., Folkesson L. & Berggren D. (1989).** Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr and Ni in temperate forest ecosystems. *Water, Air, and Soil Pollution* 47: 217-286.
- Bettinelli M., Perotti M., Spezia S., Baffi C., Beone G. M., Alberici F., Bergonzi S., Bettinelli C., Cantarini P. & Mascetti L. (2002).** The role of analytical methods for the determination of trace elements in environmental biomonitors. *Microchemical Journal* 73: 131-152.
- Bloom N. S. & Fitzgerald W. F. (1988).** Determination of volatile mercury species at the picogram level by low temperature gas chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta* 208: 151-161.
- Brown D. H. (1984).** Uptake of mineral elements and their use in pollution monitoring. The experimental biology of bryophytes. A. F. Dyer and J. G. Duckett. London, Academic Press: 229-255.
- Brown D. H. & Bates J. W. (1990).** Bryophytes and nutrient cycling. *Botanical Journal of the Linnean Society* 104: 129-147.
- Brown D. H. & Beckett R. P. (1985).** Intracellular and extracellular uptake of cadmium by the moss *Rhytidiadelphus squarrosus*. *Annals of Botany* 55: 179-188.
- Brown D. H. & Brumelis G. (1996).** A biomonitoring method using the cellular distribution of metals in moss. *The Science of the Total Environment* 187(2): 153-161.
- Brown D. H. & Buck G. W. (1979).** Dessiccation effects and cation distribution in bryophytes. *New Phytologist* 82: 115-125.
- Brown D. H. & Mahmood S. (1996).** Observations on the histochemical localization of intracellular potassium in *Mnium hornum*. *Journal of Bryology* 19: 361-365.
- Brown D. H. & M. Sidhu (1992).** Heavy metal uptake, cellular location, and inhibition of moss growth. *Cryptogamic Botany* 3: 82-85.
- Brown, D. H. & Wells J. M. (1990a).** The extracellular and intracellular uptake of inorganic chemicals by bryophytes. *Bryophytes: their Chemistry and Chemical Taxonomy*. Oxford, Clarendon press: 299-318.
- Brown D. H. & Wells J. M. (1990b).** Physiological effects of heavy metals on the moss *Rhytidiadelphus squarrosus*. *Annals of Botany* 66: 641-647.
- Brown D. H. & Whitehead A. (1986).** The effect of mercury on the physiology of *Rhytidiadelphus squarrosus* (Hedw.) Warnst. *Journal of Bryology* 14: 367-374.
- Brumelis G. & Brown D. H. (1997).** Movement of metals to new growing tissue in the moss *Hylocomium splendens* (Hedw.) BSG. *Annals of Botany* 79: 679-686.
- Brumelis G., Lapina L. & Tabors G. (2000).** Uptake of Ca, Mg and K during growth of annual segments of the moss *Hylocomium splendens* in the field. *Journal of Bryology* 22(3): 163-174.
- Buse A., Norris D., Harmens H., Büker P., Ashenden T. & Mills G. (2003).** Heavy metals in European mosses: 2000/2001 survey. CEH Bangor, UNECE ICP Vegetation, 45 pp.
- Carballeira A. & Fernández J. A. (2002).** Bioconcentration of metals in the moss *Scleropodium purum* in the area surrounding a power plant. A geotopographical predictive model for mercury. *Chemosphere* 47: 1041-1048.
- Ceburnis D. & Steinnes E. (2000).** Conifer needles as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: comparison with mosses and precipitation, role of the canopy. *Atmospheric Environment* 34: 4265-4271.
- Ceburnis D., Steinnes E. & Kvietkus K. (1999).** Estimation of metal uptake efficiencies from precipitation in mosses in Lithuania. *Chemosphere* 38(2): 445-455.
- Ceburnis D. & Valiulis D. (1999).** Investigation of absolute metal uptake efficiency from precipitation in moss. *The Science of the Total Environment* 226: 247-253.

- Clough W. S. (1975).** The deposition of particles on moss and grass surface. *Atmospheric Environment* 9: 113-119.
- Clymo R. S. (1970).** The growth of *Sphagnum*: methods of measurement. *Journal of Ecology* 58: 13-49.
- Cossa D., Coquery M., Nakhlé K. & Claisse D. (2002).** Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins. Méthodes d'analyse en milieu marin. Co-édition Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, 26 pp.
- Couto J. A., Fernández J. A., Aboal J. R. & Carballeira A. (2003).** Annual variability in heavy-metal bioconcentration in moss: sampling protocol optimization. *Atmospheric Environment* 37: 3517-3527.
- Couto J. A., Fernández J. A., Aboal J. R. & Carballeira A. (2004).** Active biomonitoring of element uptake with terrestrial mosses: a comparison of bulk and dry deposition. *The Science of the Total Environment* 324: 211-222.
- Cusset G. (1997).** Botanique - les Embryophytes, D. Masson, 512 pp.
- Davidson C. I. & Wu Y. L. (1989).** Dry deposition of trace elements. Control and fate of atmospheric trace metals. J. M. Pacyna and B. Ottar, Kluwer Academic Publishers. 268: 147-202.
- Delaporte N. & Laval-Martin D. (1971a).** Analyse spectrophotométrique des chlorophylles et des phéophytines a et b en milieu hydroacétonique - I. Détermination des extinctions molaires. *Analytica Chimica Acta* 55: 415-424.
- Delaporte N. & Laval-Martin D. (1971b).** Analyse spectrophotométrique des chlorophylles et des phéophytines a et b en milieu hydroacétonique - II. Méthode cinétique de dosage. *Analytica Chimica Acta* 55: 425-435.
- Desboeufs K. (2001).** Processus de dissolution des aérosols atmosphériques au sein des gouttes d'eau nuageuses. *Thèse*. Université Paris VII, Paris, 224 pp.
- Dierssen K. (2001).** Distribution, ecological amplitude and phytosociological characterization of european bryophytes. Bryophytorum Bibliotheca, Berlin, Stuttgart, 289 pp.
- Dobremez J. F., Camaret S., Bourjot L., Ulrich E., Brêthes A., Coquillard P., Dume G., Dupouey J. L., Forgeard F., Gauberville C., Gueugnot J., Picard J. F., Savoie J. M., Schmitt A., Timbal J., Touffet J. & Trémolières M. (1997).** RENECOFOR - Inventaire et interprétation de la composition floristique de 101 peuplements du réseau (campagne 1994/95), Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques, 513 pp.
- Ernst W. H. O. (1995).** Sampling of plant material for chemical analysis. *The Science of the Total Environment* 176: 15-24.
- Fernandez J. A. (1999).** Biocontrol de la calidad del aire de Galicia mediante musgos terrestres. *Thèse*. University of Santiago de Compostela, 250 pp.
- Fernández J. A., Aboal J. R. & Carballeira A. (2000).** Use of native and transplanted mosses as complementary techniques for biomonitoring mercury around an industrial facility. *The Science of the Total Environment* 256: 151-161.
- Fernández J. A., Aboal J. R., Couto J. A. & Carballeira A. (2002a).** Sampling optimization at the sampling-site scale for monitoring atmospheric deposition using moss chemistry. *Atmospheric Environment* 36: 1163-1172.
- Fernández J. A. & Carballeira A. (2002).** Biomonitoring metal deposition in Galicia (NW Spain) with mosses: factors affecting bioconcentration. *Chemosphere* 46(4): 535-542.
- Fernández J. A., Ederra A., Núñez E., Martínez-Abaigar J., Infante M., Heras P., Elías M. J., Mazimpaka V. & Carballeira A. (2002b).** Biomonitoring of metal deposition in northern Spain by moss analysis. *The Science of The Total Environment* 300: 115-127.
- Février-Vauléon C. (2000).** Evaluation de la sensibilité aux éléments traces métalliques des sols et des eaux de surface des écosystèmes forestiers français: dynamique, facteurs et mécanismes; application au calcul des charges critiques en métaux lourds. *Thèse*. Université Louis Pasteur, Strasbourg, 271 pp.
- Galloway J. N., Thornton J. D., Norton S. A., Volchok H. L. & McLean R. A. N. (1982).** Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atmospheric Environment* 16(7): 1677-1700.
- Galsomiès L., Savanne D., Letrouit M. A., Ayrault S. & Charré B. (1999).** Retombées atmosphériques métalliques de métaux en France: estimation par dosage dans des mousses. ADEME Editions, Angers, Paris, 187 pp.

- Gelinas Y. & Schmit J. P. (1998).** Estimation of the bulk atmospheric deposition of major and trace elements to a rural watershed. *Atmospheric Environment* 32(9): 1473-1483.
- Gjengedal E. & Steinnes E. (1990).** Uptake of metal ions in moss from artificial precipitation. *Environmental Monitoring and Assessment* 14: 77-87.
- Gombert S., Rausch de Traubenberg C., Galsomiès L. & Signoret J. (2002).** Atmospheric metal deposition based on moss analysis: which classification and mapping method to choose for a relevant interpretation of actual deposition and critical loads? *Pollution Atmosphérique* 173: 99-121.
- Gombert S., Rausch de Traubenberg C., Losno R., Leblond S. & Colin J. L. (2003).** Retombées métalliques d'origine atmosphériques en France : estimation basée sur l'analyse de mousses. Rapport final du contrat ADEME (n°00 62 010) / MNHN (convention C 018), octobre 2003, 160. pp
- Gombert S., Rausch de Traubenberg C., Losno R., Leblond S., Colin J. L. & Cossa D. (2004).** Biomonitoring of element deposition using mosses in the 2000 French survey: identifying sources and spatial trends. *Journal of Atmospheric Chemistry* 49: 479-502.
- Grodzinska K. (1978).** Mosses as bioindicators of heavy metal pollution in polish national parks. *Water, Air, and Soil Pollution* 9: 83-97.
- Grodzinska K., Szarek G. & Godzik B. (1990).** Heavy metal deposition in polish national parks - changes during ten years. *Water, Air, and Soil Pollution* 49: 409-419.
- Grodzinska K. & Szarek-Lukaszewska G. (2001).** Response of mosses to the heavy metal deposition in Poland - an overview. *Environmental Pollution* 114(3): 443-451.
- Groet S. S. (1976).** Regional and local variations in heavy metal concentrations of bryophytes in the northeastern United States. *Oikos* 27: 445-456.
- Hamonou E., Chazette P., Balis D., Dulac F., Schneider X., Galani E., Ancellet G. & Papayannis A. (1999).** Characterization of the vertical structure of Saharan dust export to the Mediterranean basin. *Journal of Geophysical Research* 104: 22 257-22 270.
- Hendry G. A. F., Houghton J. & Brown S. B. (1987).** The degradation of chlorophyll - a biological enigma. *The New Phytologist* 107(2): 255-302.
- Hutchinson T. C. & Scott M. G. (1988).** The response of the feather moss, *Pleurozium schreberi*, to 5 years of simulated acid precipitation in the Canadian boreal forest. *Canadian Journal of Botany* 66: 82-88.
- Kilbertus G. (1968).** Vitesse de décomposition de *Pseudoscleropodium purum* (Hedw.) Fleisch dans la nature. *Revue d'Ecologie et de Biologie du Sol* 2: 237-244.
- Laval-Martin D. L. (1985).** Spectrophotometric method of controlled pheophytinization for the determination of both chlorophylls and pheophytins in plant extracts. *Analytical Biochemistry* 149: 121-129.
- Lawlor A. J. & Tipping E. (2003).** Metals in bulk deposition and surface waters at two upland location in northern England. *Environmental Pollution* 121: 153-167.
- Lim B. & Jickells T. D. (1990).** Dissolved, particulate and acid leachable trace metal concentrations in North Atlantic precipitation collected on the global change expedition. *Global Biogeochemical Cycles* 4(4): 445-458.
- Lindberg S. E. (1989).** Behavior of Cd, Mn, and Pb in forest canopy throughfall. Control and fate of atmospheric trace metals. J. M. Pacyna and B. Ottar, Kluwer Academic Publishers. 268: 233-257.
- Lindberg S. E. & Turner R. R. (1988).** Factors influencing atmospheric deposition, stream export, and landscape accumulation of trace metals in forested watersheds. *Water, Air, and Soil Pollution* 39: 123-156.
- Liu Y., Cao T. & Glime J. M. (2003).** The changes of membrane permeability of mosses under high temperature stress. *The Bryologist* 106(1): 53-60.
- Lodenus M., Tulisalo E. & Soltanpour-Gargari A. (2003).** Exchange of mercury between atmosphere and vegetation under contaminated conditions. *The Science of the Total Environment* 304: 169-174.
- Lopez J. & Carballeira A. (1989).** A comparative study of pigment content response to stress in five species of aquatic Bryophytes. *Lindbergia* 15: 188-194.
- Lopez J., Retuerto R. & Carballeira A. (1997).** D665/D665a index vs. frequencies as indicators of bryophyte response to physicochemical gradients. *Ecology* 78(1): 261-271.

- Lopez J., Vazquez M. D. & Carballeira A. (1994).** Stress responses and metal exchange kinetics following transplant of the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*. *Freshwater Biology* 32(1): 185-198.
- Losno R., Colin J. L., Gombert S., Costes S., Leblond S. & Rausch de Traubenberg C. (2003).** Les dosages de retombées métalliques d'origine atmosphérique en France par l'utilisation de mousses comme bioaccumulateurs des métaux (campagne 2000). Rapport final du contrat ADEME (n°00 62 011), 54 pp
- Markert B. (1992).** Establishing of "Reference Plant" for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting. *Water, Air, and Soil Pollution* 64: 533-538.
- Markert B. (1993).** Instrumental Analysis of Plants. Plants as biomonitors. Indicators for heavy metals in the terrestrial environment. B. Markert. Weinheim New York Basel Cambridge, VCH: 65-103.
- Markert B., Herpin U., Siewers U., Berlekamp J. & Lieth H. (1996).** The German heavy metal survey by means of mosses. *The Science of the Total Environment* 182(1-3): 159-168.
- Markert B. & Weckert V. (1989).** Use of *Polytrichum formosum* (moss) as a passive biomonitor for heavy metal pollution (cadmium, copper, lead and zinc). *The Science of the Total Environment* 86: 289-294.
- Markert B. A., Breure A. M. & Zechmeister H. G. (2003).** Bioindicators and biomonitors. Principles, concepts and applications. J. O. Nriagu, Elsevier, Amsterdam, 997 pp.
- Martin C. E. (1980).** Chlorophyll a/b ratios of eleven North Carolina mosses. *The Bryologist* 83(1): 84-87.
- Martin C. E. & Churchill S. P. (1982).** Chlorophyll concentrations and a/b ratios in mosses collected from exposed and shaded habitats in Kansas. *Journal of Bryology* 12: 297-304.
- Masson P. (1999).** Matrix effects during trace element analysis in plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial view configuration and pneumatic nebulizer. *Spectrochimica Acta Part B* 54: 603-612.
- Mukai H. & Suzuki M. (1996).** Using air trajectories to analyze the seasonal variation of aerosols transported to the Oki Islands. *Atmospheric Environment* 30(23): 3917-3934.
- Neully M. & Courtier J. C. (1997).** Vocabulaires de l'analyse - Erreurs et incertitudes de mesure. *Editions Techniques de l'Ingénieur (www.techniques-ingenieur.fr)*: 1-8.
- Økland R. H., Steinnes E. & Økland T. (1997).** Element concentrations in the boreal forest moss, *Hylocomium splendens*: variation due to segment size, branching patterns and pigmentation. *Journal of Bryology* 19: 671-684.
- Økland T., Økland R. H. & Steinnes E. (1999).** Element concentrations in the boreal forest moss *Hylocomium splendens*: variation related to gradients in vegetation and local environmental factors. *Plant and Soil* 209: 71-83.
- Onianwa P. C. (2001).** Monitoring atmospheric metal pollution: A review of the use of mosses as indicators. *Environmental Monitoring and Assessment* 71(1): 13-50.
- Ötvös E., Pázmándi T. & Tuba Z. (2003).** First national survey of atmospheric heavy metal deposition in Hungary by the analysis of mosses. *The Science of the Total Environment* 309: 151-160.
- Pakarinen P. & Rinne R. J. K. (1979).** Growth rates and heavy metal concentrations of five moss species in paludified spruce forests. *Lindbergia* 5: 77-83.
- Penuelas J. (1984a).** Pigment and morphological response to emersion and immersion of some aquatic and terrestrial mosses in N.E. Spain. *Journal of Bryology* 13: 115-128.
- Penuelas J. (1984b).** Pigment of aquatic mosses of the river Muga, NE Spain, and their response to water pollution. *Lindbergia* 10: 127-132.
- Petty W. H. & Lindberg S. E. (1990).** An intensive 1 month investigation of trace metal deposition and throughfall at a mountain spruce forest. *Water, Air, and Soil Pollution* 53: 213-226.
- Poikolainen J., Kubin E., Piispanen J. & Karhu J. (2004).** Atmospheric heavy metal deposition in Finland during 1985-2000 using mosses as bioindicators. *The Science of the Total Environment* 318: 171-185.
- Ponette Q., Ulrich E., Brêthes A., Bonneau M. & Lanier M. (1997).** RENECOFOR - Chimie des sols dans les 102 peuplements du réseau., Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques, 427 pp.

- Quemerais B. & Cossa D. (1999).** Dosage du mercure dissous et particulaire au niveau picomolaire dans les eaux naturelles. IFREMER, Direction de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral, Département Polluants Chimiques, 32 pp
- Rabe R. & Kreeb K. H. (1980).** Bioindication of air pollution by chlorophyll destruction in plant leaves. *Oikos* 34: 163-167.
- Raeymaekers G. (1987).** Effect of simulated acid rain and lead on the biomass, nutrient status, and heavy metal content of *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. *The Journal of the Hattori Botanical Laboratory* 63: 219-230.
- Raeymaekers G. & Glime J. (1986).** Effect of simulated acid rain and lead interaction on the phenology and chlorophyll content of *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. *The Journal of the Hattori Botanical Laboratory* 61: 525-541.
- Rameau J. C., Mansion D. & Dumé G. (1989).** Flore forestière française, guide écologique illustré - 1, Plaines et collines, Institut pour le développement forestier, 1785 pp.
- Real C., Aboal J. R., Fernández J. A. & Carballeira A. (2003).** The use of native mosses to monitor fluorine levels - and associated temporal variations - in the vicinity of an aluminium smelter. *Atmospheric Environment* 37: 3091-3102.
- Rieley J. O., Richards P. W. & Bebbington A. D. (1979).** The ecological role of bryophytes in a North Wales woodland. *Journal of Ecology* 67: 497-527.
- Rincon E. & Grime J. P. (1989).** An analysis of seasonal patterns of bryophyte growth in a natural habitat. *Journal of Ecology* 77: 447-455.
- Rinne R. J. K. & Barclay P. (1980).** Heavy metal in a feather moss, *Pleurozium schreberi*, and in soils in NW Ontario, Canada. *Oikos* 34: 59-67.
- Ross H. B. (1990).** On the use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for estimating atmospheric trace metal deposition. *Water, Air, and Soil Pollution* 50: 63-76.
- Rühling A. (1994).** Atmospheric heavy metal deposition in Europe, estimation based on moss analysis. Copenhagen, Nordic Council of Ministers, 53 pp.
- Rühling A., Rasmussen L., Pilegaard K., Mäkinen A. I. & Steinnes E. (1987).** Survey of atmospheric heavy metal deposition in the Nordic countries in 1985 - monitored by moss analysis. Copenhagen, Nordic Council of Ministry, 44 pp.
- Rühling A. & Steinnes E. (1998).** Atmospheric heavy metal deposition in Europe 1995-1996. Copenhagen, Nordic Council of Ministry, 66 pp.
- Rühling A. & Tyler G. (1970).** Sorption and retention of heavy metals in the woodland moss *Hylocomium splendens* (Hedw.) Br. et Sch. *Oikos* 21: 92-97.
- Rühling A. & Tyler G. (1973).** Heavy metal deposition in Scandinavia. *Water, Air, and Soil Pollution* 2(4): 445-455.
- Russell S. (1984).** Growth measurement in bryophytes: a case study. *The Journal of the Hattori Botanical Laboratory* 56: 147-157.
- Schilling J. S. & Lehman M. E. (2002).** Bioindication of atmospheric heavy metal deposition in the Southeastern US using the moss *Thuidium delicatulum*. *Atmospheric Environment* 36: 1611-1618.
- Scudlark J. R., Conko K. M. & Church T. M. (1994).** Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake Bay: CBAD study year 1 results. *Atmospheric Environment* 28(8): 1487-1498.
- Sidhu M. & Brown D. H. (1996).** A new laboratory technique for studying the effect of heavy metals on bryophyte growth. *Annals of Botany* 78: 711-717.
- Smith A. J. E. (1978).** The moss flora of Britain and Ireland. Cambridge University Press, 706 pp.
- Steinnes E. (1985).** Use of mosses in heavy metal deposition studies. *EMEP / CCC Report 3/85*: 161-170.
- Steinnes E. (1989).** Biomonitoring of air pollution by heavy metals. Control and fate of atmospheric trace metals. B. Ottar, Kluwer Academic Publishers. 268: 321-338.
- Sweet C. W., Weiss A. & Vermette S. J. (1998).** Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the Great Lakes. *Water Air and Soil Pollution* 103: 423-435.
- Tamm C. O. (1953).** Growth, yield, and nutrition in carpets of a forest moss (*Hylocomium splendens*). *Meddelanden Fran Statens Skogsforskningsinstitut* 43(1): 1-140.
- Taylor F. G. & Witherspoon J. P. (1972).** Retention of Simulated Fallout particles by Lichens and Mosses. *Health Physics* 23: 867-869.

- Teczynska-Kamecka E. (1974).** Biomass increment in mosses on the example of *Aulacomnium palustre* (Hedw.) Schwaegr. *Acta Societatis Botanicorum Poloniae* XLIII(3): 293-305.
- Thimonier A. (1998).** Measurement of atmospheric deposition under forest canopies: some recommendations for equipment and sampling design. *Environmental Monitoring and Assessment* 52: 353-387.
- Thöni L., Schnyder N. & Krieg F. (1996).** Comparison of metal concentrations in three species of mosses and metal freights in bulk precipitations. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 354: 703-708.
- Tuba Z., Csintalan Z., Badacsonyi A. & Proctor M. C. F. (1997).** Chlorophyll fluorescence as an exploratory tool for ecophysiological studies on mosses and other small poikilohydric plants. *Journal of Bryology* 19: 401-407.
- Tyler G. (1990).** Bryophytes and heavy metals: a literature review. *Botanical Journal of the Linnean Society* 104: 231-253.
- Vermette S. J., Peden M. E., Willoughby T. C., Lindberg S. E. & Weiss A. D. (1995).** Methodology for the sampling of metals in precipitation: results of the National Atmospheric Deposition Program (NADP) pilot network. *Atmospheric Environment* 29(11): 1221-1229.
- Veyseyre A. (2000).** Dépôts de métaux lourds sur le manteau neigeux alpin français-Cartographie de flux et identification des sources-Impact de la météorologie et du relief. *Thèse*. Université Joseph Fourier, Grenoble, 287 pp.
- Wells J. M. & Boddy L. (1995).** Phosphorus translocation by saprotrophic basidiomycete mycelial cord systems on the floor of a mixed deciduous woodland. *Mycological Research* 99 (Part 8): 977-980.
- Wells J. M. & Brown D. H. (1987).** Factors affecting the kinetics of intra- and extracellular cadmium uptake by the moss *Rhytidiadelphus squarrosus*. *New Phytologist* 105: 123-137.
- Wells J. M. & Brown D. H. (1996).** Mineral nutrient recycling within shoots of the moss *Rhytidiadelphus squarrosus* in relation to growth. *Journal of Bryology* 19: 1-17.
- Wells J. M., McNally S. F. & Richardson D. H. S. (1987).** The effects of arsenate, selenite and distilled water on the physiology and fine structure of *Hylocomium splendens*. *Journal of Bryology* 14: 551-563.
- Wells J. M. & Richardson D. H. S. (1985).** Anion accumulation by the moss *Hylocomium splendens*: uptake and competition studies involving arsenate, selenate, selenite, phosphate, sulphate and sulphite. *New Phytologist* 101: 571-583.
- Wolterbeek B. (2002).** Biomonitoring of trace air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution* 120: 11-21.
- Yeghicheyan D., Carignan J., Valladon M., Bouhnik Le Coz M., Le Cornec F., Castrec-Rouelle M., Robert M., Aquilina L., Aubry E., Churlaud C., Dia A., Deberdt S., Dupré B., Freydier R., Gruau G., Hénin O., de Kersabiec A. M., Macé J., Marin L., Morin N., Petitjean P. & Serrat E. (2001).** A compilation of silicon and thirty one trace element measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC-CNRC). *Geostandards Newsletter* 25: 465-474.
- Zechmeister H. G., Grodzinska K. & Szarek-Lukaszewska G. (2003a).** Bryophytes. Bioindicators and biomonitors. B. A. Markert, A. M. Breure and H. G. Zechmeister. Amsterdam, Elsevier: 329-375.
- Zechmeister H. G., Hohenwallner D., Riss A. & Hanus-Illnar A. (2003b).** Variations in heavy metal concentrations in the moss species *Abietinella abietina* (Hedw.) Fleisch. according to sampling time, within site variability and increase in biomass. *The Science of the Total Environment* 301: 55-65.

Annexes

Annexe 1 : Données bibliographiques.....	163
Annexe 2 : Descriptif biologique et écologique de l'espèce <i>Scleropodium purum</i>	169
Annexe 3 : Inventaire de la composition floristique de la placette PS 41 du réseau RENECOFOR (Dobremez et al., 1997).....	171
Annexe 4 : Structure moléculaire des chlorophylles.....	174
Annexe 5 : Spectre d'absorption de la chlorophylle a, b pure.....	175
Annexe 6 : Protocole de lavage utilisé pour le suivi des retombées en éléments traces.....	176
Annexe 7 : Suivi du développement de <i>S. purum</i> au cours du temps (allongement).....	178
Annexe 8 : Longueur totale du brin de <i>S. purum</i> et de sa partie verte.....	181
Annexe 9 : Valeur de biomasse par unité de surface du tapis de <i>S. purum</i>	182
Annexe 10 : Indice de phéophytinisation (rapport des absorbances à 665 nm avant et après acidification du broyat) calculé pour les différentes populations de mousse.....	183
Annexe 11 : Concentrations élémentaires ($\mu\text{g.g}^{-1}$) mesurées dans les différentes populations de mousse.....	184
Annexe 12 : Comparaison des valeurs de concentration relevées dans les trois populations de <i>S. purum</i>	190
Annexe 13 : Rapport des concentrations mesurées dans les différentes fractions du brin....	191
Annexe 14 : Matrice des coefficients de corrélation de Spearman entre les concentrations élémentaires du brin de <i>S. purum</i> autochtone.....	195
Annexe 15 : Données météorologiques relevées sur le site de Vouzon.....	197
Annexe 16 : Flux de retombées atmosphériques totales mesurés sur le site de Vouzon.....	198
Annexe 17 : Evolution temporelle des flux de retombées atmosphériques totales mesurés sur le site de Vouzon.....	200
Annexe 18 : Matrice des coefficients de corrélation de Spearman entre les valeurs de flux de dépôt atmosphérique.....	205
Annexe 19 : Concentrations élémentaires ($\mu\text{g.g}^{-1}$) mesurées dans les mousses suite à l'aspersion de solutions contaminées.....	206
Annexe 20 : Relation entre la quantité d'élément aspergée et retenue par la mousse par unité de surface.....	210
Annexe 21 : Part de la contamination visible dans le brin entier de mousse, 7 mois après l'aspersion.....	212

Données bibliographiques

I - Transports et modes de déposition des métaux atmosphériques

➤ Sources et temps de résidence des particules atmosphériques

Les principales sources d'éléments métalliques, sous forme dissoute ou particulaire, dans l'atmosphère sont multiples. De manière générale, il est possible de distinguer :

- les sources naturelles

La majorité des aérosols présents dans l'atmosphère sont produits par les océans (sels marins) et les zones arides (poussières crustales, désertiques) aux quels peuvent être ajoutés les activités volcaniques et les feux de biomasse.

- les sources anthropiques

Au niveau anthropique, sont distinguées les émissions directes (abrasion des pneumatiques, cimenteries) et les aérosols formés par conversion gaz-particule qui intervient lors de tous les processus de combustion à haute température (moteurs automobiles, usines d'incinération, centrales thermiques).

Le temps de résidence des aérosols dans l'atmosphère varie de quelques minutes à plusieurs jours. Il est fonction des conditions météorologiques (vent, température, humidité) mais surtout de la granulométrie des particules (dans l'atmosphère, elles ont des tailles comprises entre 10^{-3} et $100 \mu\text{m}$ de diamètre). Les temps de séjour les plus courts sont relevés pour les particules les plus grosses ($> 10 \mu\text{m}$) car éliminés par le dépôt sec et pour l'aérosol ultra fin ($10^{-3} \mu\text{m}$) car les particules se coagulent rapidement entre elles. Les temps de résidence longs, permettent le transport des éléments métalliques sur de longues distances, de 100 à plus de 1000 km, suivant la dynamique des masses d'air.

➤ Modes de dépôt

Deux processus permettent d'éliminer ces particules de l'atmosphère : le dépôt sec et le dépôt humide (Figure 55).

- le dépôt sec (Davidson & Wu, 1989)

Ce processus est fortement influencé par la taille des particules, les conditions météorologiques et la structure de la surface de dépôt. Il fait intervenir deux modes :

(1) la sédimentation gravitationnelle des particules

(2) la capture par obstacles (souvent désignée sous le terme générique d'impaction) ; les particules, véhiculées par les masses d'air, peuvent venir s'impacter sur différents obstacles tels la surface du sol, la végétation ou les océans.

- le dépôt humide (Barrie & Schemenauer, 1989)

Ce mode de dépôt fait également intervenir deux processus distincts :

(1) Le "rainout" (encore appelé "In cloud scavenging") résulte de la capture des particules par les gouttelettes d'eau nuageuses en cours de formation.

(2) Le "washout" (encore appelé "Below cloud scavenging") est le piégeage des particules lors d'évènements pluvieux, entre le nuage et le sol, soit par capture à la suite de chocs, soit

Annexe 1

par entraînement de l'air déplacé lors de la chute des gouttes. L'importance de ce phénomène est fortement lié à l'intensité des précipitations.

Le dépôt atmosphérique total est la somme des retombées humides et sèches, décrites précédemment.

Différents auteurs ont estimé la part relative du dépôt sec par rapport au dépôt total (Galloway *et al.*, 1982 ; Lindberg & Turner, 1988 ; Bergkvist *et al.*, 1989 ; Alcamo *et al.*, 1992). Pour Galloway *et al.* (1982), les dépôts secs d'éléments traces métalliques sont au moins aussi importants que les dépôts humides. En général, on estime que la part de dépôt sec dans le dépôt total peut varier entre 0,2 et 0,9 fois selon les zones considérées. Il est donc important d'appréhender la distribution des éléments non seulement dans les phases liquides mais aussi dans les phases solides.

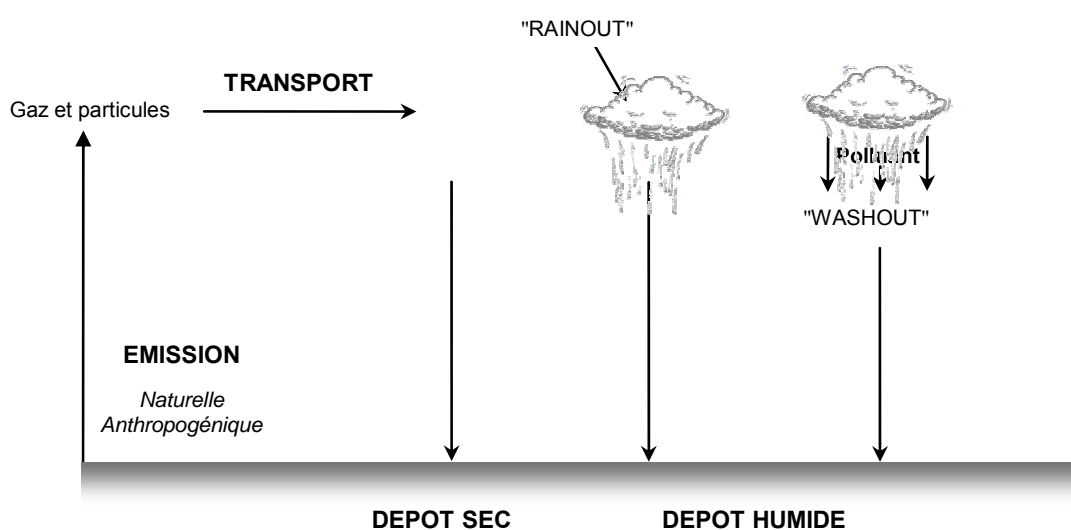


Figure 55 : Processus de dépôt des contaminants

II - Caractères généraux des Bryophytes

(Cusset, 1997 ; Ah-Peng, 2003)

L'embranchement des Bryophytes (du grec *bruos* : mousse et *phuton* : plante) regroupe environ 25 000 espèces, dont 1260 en France, réparties en trois classes : Hépatiques, Anthocérotes et Mousses (composées d'environ 15 000 espèces). Cette subdivision en 3 classes répond à des critères structuraux distincts du sporophyte et du gamétophyte. Néanmoins, les caractères biologiques (morphologie, cycle de vie) et écologiques sont communs aux Bryophytes :

- Les bryophytes sont présentes dans toutes les régions du globe (de l'équateur aux terres arctiques, et du littoral aux systèmes montagneux). Elles croissent dans tous les milieux terrestres et aquatiques à l'exception du milieu marin. En raison de leur petite taille et de leur capacité à occuper et exploiter d'innombrables micro - stations, les aires de répartition des bryophytes sont beaucoup moins précises et pertinentes que celles des végétaux supérieurs. Toutefois certaines espèces sont inféodées à certains biotopes (espèces exclusives des hautes montagnes, des régions arctiques ou tropicales). Les espèces ayant des exigences strictes

Annexe 1

occupent des stations particulières dans des régions bien circonscrites du globe. Mais quelques unes sont présentes dans le monde entier telles que *Funaria hygrometrica* (Hedw.) ou *Ceratodon purpureus* (Hedw.) Brid., qui sont dites cosmopolites.

- Les Bryophytes sont des végétaux chlorophylliens de petite taille, inférieures à 70 cm, les plus grandes étant des Mousses aquatiques. Cette taille assez faible est due à l'absence de tissus de soutien lignifiés et de tissus conducteurs évolués.

- Les Bryophytes sont dépourvues de racines. L'alimentation en eau est réalisée à partir du sol par des rhizoïdes de taille millimétrique, qui ne peuvent exploiter que les horizons très superficiels, ou à partir de l'absorption des précipitations par tout le corps végétatif.

- Leur reproduction sexuée se fait selon un cycle digénétique (alternance entre deux générations). Les Bryophytes présentent une alternance régulière entre une génération haploïde (à n chromosomes), productrice de gamètes et appelée gamétophyte et une génération diploïde (à $2n$ chromosomes), productrice de spores et appelée sporophyte. Ce cycle biologique (Figure 56) est caractérisé par la dominance du gamétophyte qui est parasité par le sporophyte.

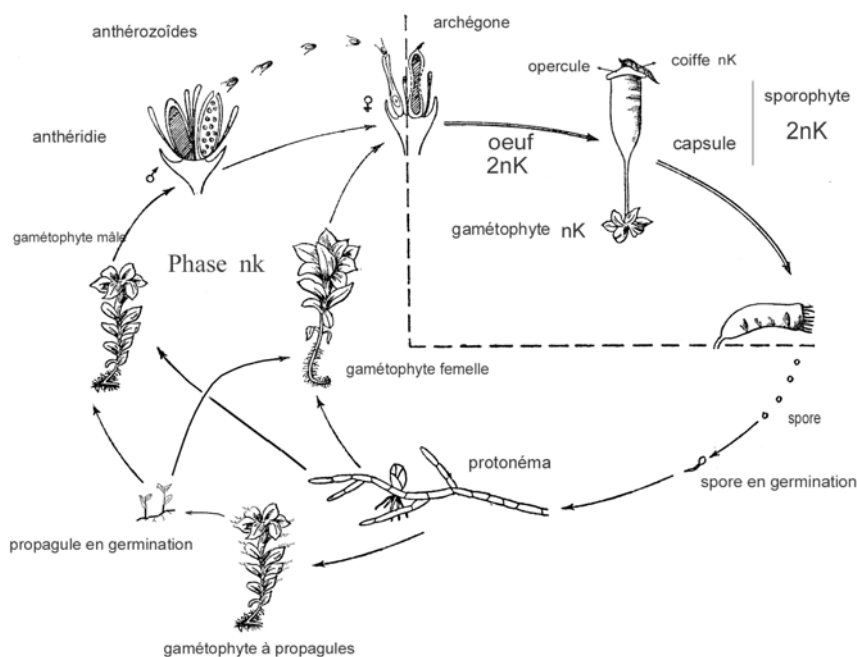


Figure 56 : Cycle de reproduction des bryophytes (d'après J. Bardat 2004, communication personnelle)

Parallèlement à la reproduction sexuée, les Bryophytes peuvent se disperser par voie végétative à l'image d'un bouturage naturel.

- Parmi les stratégies de vie, peuvent être distinguées les espèces éphéméroïdes, annuelles ou pérennes. Les premières ont un cycle de vie très court (de l'ordre de quelques semaines), les secondes bouclent le cycle complet en plusieurs mois, et les pérennes offrent des gamétophytes permanents, et ont une reproduction sexuée plus irrégulière.

- Chez les mousses, le gamétophyte présente un axe feuillé. La position du sporophyte sur le gamétophyte permet de différencier (Bardat & Boudier, 2002) :

Annexe 1

- les mousses acrocarpes (*akros* : sommet ; *carpos* : fruit), dont les sporophytes sont terminaux. Ces plantes sont souvent en touffes serrées ou en coussinets permettant une meilleure rétention de l'eau entre les tiges.

- les mousses pleurocarpes (*pleuros* : côté) dont les sporophytes sont latéraux. Il s'agit en général de mousses de grande taille à axes ramifiés.

III - Localisation des éléments dans le brin de mousse

Suivant les propriétés physico chimiques des contaminants (forme physico chimique, solubilité,...), les éléments captés par le brin de mousse vont être différemment localisés au niveau cellulaire. Quatre localisations sont ainsi distinguées (Brown & Bates, 1990) :

- (1) à la surface du brin, par immobilisation des composés particulaires entre les feuilles ;
- (2) dans l'espace intercellulaire, sous forme d'ions libres ;
- (3) à l'extérieur des cellules, fixés à des ligands présents dans la paroi cellulaire ;
- (4) à l'intérieur des cellules.

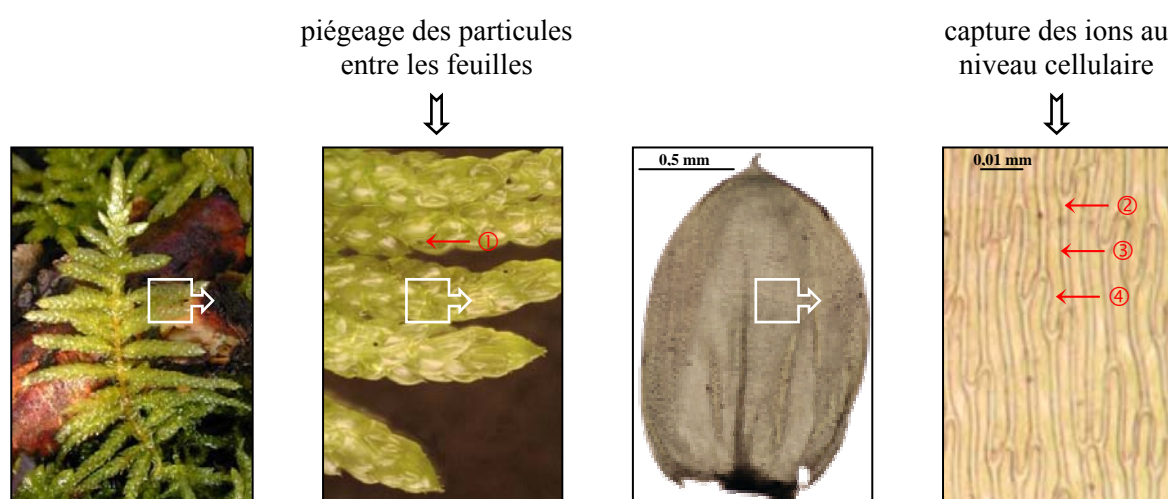


Figure 57 : Gamétophyte, ramifications secondaires, feuille et cellules de feuille du *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr.

Dans ce document, comme avec la plupart des études de biosurveillance atmosphérique, les concentrations mesurées dans les mousses sont des concentrations totales qui ne tiennent pas compte de la localisation cellulaire des éléments. Le brin est considéré comme un système uniforme sans distinction des différents sites de fixation (Brown & Brumelis, 1996 ; Økland *et al.*, 1997 ; Økland *et al.*, 1999).

IV - Efficacité de capture et de rétention des éléments par la mousse

En comparant les flux de dépôt aux concentrations élémentaires mesurées dans des échantillons de mousse, différents auteurs ont calculé un pourcentage d'efficacité de capture des métaux par la mousse. Suivant les études, différents modes de calcul ont été employés pour quantifier ce pourcentage.

- Calcul d'un pourcentage d'efficacité relatif.

Les facteurs d'efficacité sont exprimés en référence à un élément dont on suppose la valeur du coefficient égale à 100 %. En se référant au plomb dont l'étude de Gjengedal & Steinnes (1990) a démontré expérimentalement une efficacité de capture de 100 %, l'efficacité de capture relative de l'élément Z (E_z) est estimée à partir de l'équation :

$$E_z (\%) = 100 \times \frac{K_z}{K_{pb}}$$

K_z et K_{pb} sont deux variables dont le mode de calcul est fonction du nombre de sites d'étude considéré.

1. Si l'étude a lieu sur un site unique (Steinnes, 1985 ; Ceburnis, Steinnes *et al.*, 1999) : la valeur de K_z et K_{pb} est issue du rapport de la concentration, de l'élément Z et du plomb, dans la mousse ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) sur la valeur réelle du flux de dépôt ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{temps}^{-1}$).

2. Si l'étude comprend différents sites (Ross, 1990 ; Berg *et al.*, 1995 ; Berg & Steinnes, 1997) : K_z et K_{pb} correspondent au pente des droites de régression reliant le flux de dépôt à la concentration dans la mousse.

Sur le même graphique (Figure 58) sont reportés la concentration élémentaire mesurée dans la fraction apicale du brin (fraction âgée de X années) en fonction de la valeur de flux de dépôt humide collectée (durant X années) mesurées sur différents sites.

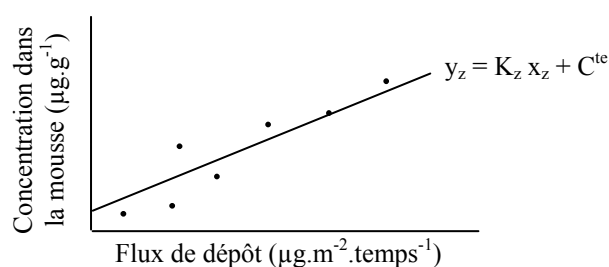


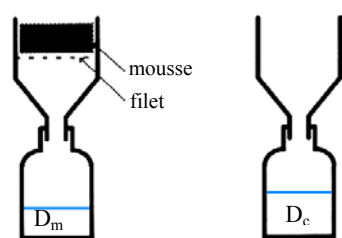
Figure 58 : Corrélation, entre la concentration dans la mousse et le flux de dépôt humide de l'élément Z

Si la corrélation est significative, le tracé de la régression linéaire permet de déterminer la pente de la droite (K_z et K_{pb}).

- Calcul d'un pourcentage d'efficacité réel.

3. Ceburnis & Valiulis (1999) comparent le dépôt atmosphérique réel au dépôt collecté après percolation à travers un tapis de mousse (Figure 59). L'efficacité de capture réelle des métaux (E) est calculée à partir de l'équation ci-dessous, D_m est le dépôt mesuré après percolation et D_c le dépôt réel.

Annexe 1



$$E = \left(1 - \frac{D_m}{D_c}\right) \times 100$$

Figure 59 : Schéma du montage expérimental (Ceburnis et Valiulis, 1999)

Les valeurs des différents pourcentages d'efficacité sont synthétisées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Synthèse bibliographique des différents pourcentages d'efficacité de capture des éléments (A = Ross, 1990 en Suède), (B = Berg *et al.*, 1995 en Norvège), (C = Berg & Steinnes, 1997 en Norvège), (D = Steinnes 1985 en Norvège), (E = Ceburnis *et al.*, 1999 en Lituanie), (F = Ceburnis & Valiulis, 1999 en Lituanie) ; ns = régression linéaire non significative (pour A, B : $p < 0,05$ et C : $p < 0,01$) ; Hs = *Hylocomium splendens*, Ps = *Pleurozium schreberi*

Mode de calcul	regression	regression	regression	rapport	rapport	collecteur
	A	B	C	D	E	F
Etude	n = 8	n = 6	n = 13	n = 1	n = 3	n = 3
Nbre de sites	humide	humide	humide	humide	total	total
Type de dépôt	Hs	Hs	Hs	Hs	Hs	Hs, Ps
Espèce						
Li			ns			
Na		ns				
Mg		ns	ns			
Ca			ns			
V	38	39	51	54	115 - 163	60
Cr	ns	ns	ns	84	69 - 115	31
Mn	ns	ns	ns		715 - 1962	-350
Fe	405	ns	> 100		522 - 528	52
Ni	ns	ns	ns		71 - 78	60
Cu	85	50	ns		46 - 66	63
Zn	46	34	ns	41		19
Sr		ns	ns			
Cd	41	53	54	65	54 - 58	55
Ba		ns	ns			
Pb	100	100	100	100	100	63

Descriptif biologique et écologique de l'espèce *Scleropodium purum*

➤ Systématique

Selon Smith (1978), la classification de *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr. comprend :

- ↳ Règne : végétal
- ↳ Embranchement : Bryophyta
- ↳ Classe : Bryopsida
- ↳ Ordre : Hypnobryales
- ↳ Famille : *Brachytheciaceae*

➤ Caractéristiques morphologiques (Smith, 1978 ; Rameau *et al.*, 1989)

Plante vivace à tiges généralement rampantes (parfois dressées dans les peuplements denses), pouvant atteindre 15 cm de long, de couleur vert clair à vert-brun. Le brin se caractérise par une ramification bipennée, avec des rameaux couchés ou dressés dont les extrémités sont arrondies. Les feuilles sont très recouvrantes, appliquées contre la tige, concaves, apiculées et à nervure unique assez courte.

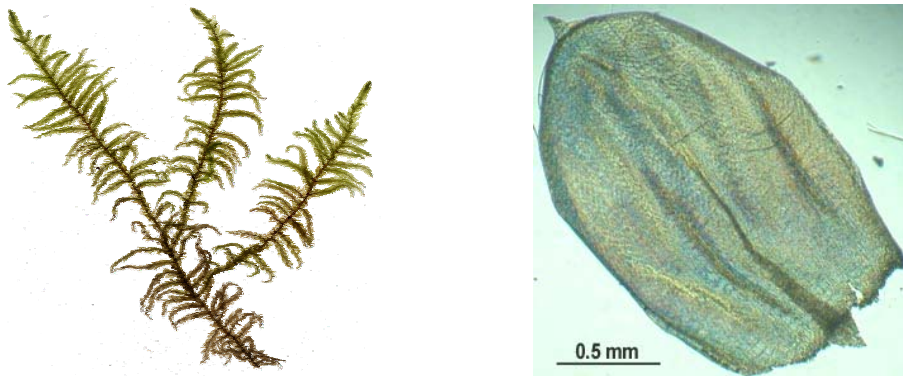


Figure 60 : Gamétophyte et feuille du *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr.

➤ Biologie

Il s'agit d'une espèce pleurocarpe, ectohydrique, dont les caractéristiques biologiques sont listées ci-dessous.

- forme briologique : bryochamaephyte (espèce qui persiste, tout au long de l'année, sous la forme d'une structure végétale apparente) rampante en tapis
- statut dynamique : espèce climacique stationnelle (ce n'est pas une espèce pionnière ; elle se développe dans des systèmes matures qui vont peu évolués dans le temps.)
- cycle de vie : espèce pérenne
- capacité de reviviscence : moyenne
- reproduction : essentiellement par croissance végétative avec une sporogénèse occasionnelle

Annexe 2

➤ Caractéristiques autoécologiques (Dierssen, 2001)

L'espèce étudiée se définit par son caractère :

- humoterricole à humicole : son développement nécessite la présence d'une couche d'humus
- indépendante du caractère ionique du sol, mais évite toutefois les sols trop acides ou trop alcalins
- mésophile : elle apprécie les milieux présentant une humidité modérée
- photophile préférente : elle apprécie les milieux semi ombragés (milieu semi ouvert, zone de buisson)
- mésothermophile : elle se développe dans des milieux caractérisés par des températures moyennes mais supporte, plus facilement que d'autres espèces, des écarts de température importants.

➤ Distribution

Elle possède une amplitude écologique large : pelouses, landes, dunes, maquis, bords de route, bois clairs, formation de pins ou de chênaie verte. Il s'agit néanmoins, d'une espèce de basse altitude (jusqu'à l'étage montagnard) qui se raréfie au delà de 1000 mètres. Au niveau de la distribution géographique, l'espèce est présente sur l'ensemble du globe (espèce cosmopolite).

Annexe 3

Inventaire de la composition floristique de la placette PS 41 du réseau RENECOFOR (Dobremez *et al.*, 1997)

Pin sylvestre

Forêt domaniale de Lamotte Beuvron

PS 41

Loir-et-Cher

Rattachement phytosociologique :

Quercenion robori-pyrenaicae Rivas-Goday (1954) em. Rivas-Martinez (1963)



Altitude : 140 m

Exposition : plat

Pente : 0 %

Zone atlantique

Facteurs du milieu

Humus : Mor

Type de sol :

D'après Duchaufour

Sol à micropodzol / Sol ocre podzologique

D'après le Référentiel pédologique

PODZOSOL MEUBLE leptique / PODZOSOL OCRIQUE

D'après la FAO

Podzol haplique / Podzol cambique

Roche-mère : Sables graveleux

Valeurs indicatrices d'Ellenberg

Humidité	5,2	sol frais
Acidité	1,8	sol acide à très acide
Richesse en azote	1,8	sol pauvre à très pauvre en azote
Lumière	6,9	station ensoleillée
Température	5,7	
Continentalité	6,1	

Indices liés à la composition floristique

	Enclos	Exclos	Total
Nombre d'espèces :			
<i>Total</i>	24	23	29
Strate arborée	1	1	1
Strate arbustive	4	3	5
Strate sous-arbustive	10	7	12
Strate herbacée	15	15	19
Strate muscinale	6	8	9
Richesse spécifique moyenne :	15,5	13,25	
Diversité spécifique moyenne :	1,88	1,86	
<hr/>			
Mesure de l'homogénéité floristique entre bandes :			
Indice de Sorensen	0,70	0,66	
Indice de Steinhaus	0,84	0,59	
<hr/>			
Mesure de l'homogénéité floristique entre saisons :			
Printemps-Eté	Indice de Sorensen 0,99	Indice de Sorensen 0,94	
	Indice de Steinhaus 1,00	Indice de Steinhaus 0,96	
Printemps-Automne	Indice de Sorensen 0,97	Indice de Sorensen 0,88	
	Indice de Steinhaus 0,99	Indice de Steinhaus 0,94	
Eté-Automne	Indice de Sorensen 0,98	Indice de Sorensen 0,93	
	Indice de Steinhaus 1,00	Indice de Steinhaus 0,98	

Annexe 3

Résultat des observations de la campagne 1994/1995

C. Gauberville

Strate	Espèce, nom latin	Enclos		Exclos	
		Fréquence	Min-Max	Fréquence	Min-Max
arborée	<i>Pinus sylvestris</i>	4	(4,4)	4	(3,4)
arbustive	<i>Quercus pyrenaica</i>	2	(+,+)	1	(2,2)
	<i>Betula pendula</i>	1	(+,+)	1	(+,+)
	<i>Betula pubescens</i>	1	(+,+)	0	(-,-)
	<i>Frangula alnus</i>	1	(+,+)	0	(-,-)
	<i>Castanea sativa</i>	0	(-,-)	2	(+,+)
arbustive basse	<i>Castanea sativa</i>	4	(-,1)	3	(-,+)
	<i>Quercus pyrenaica</i>	3	(+,+)	3	(+,2)
	<i>Cytisus scoparius</i>	2	(-,+)	2	(-,+)
	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	2	(-,+)	2	(+,+)
	<i>Betula pendula</i>	2	(+,+)	2	(+,+)
	<i>Pinus sylvestris</i>	2	(+,+)	0	(-,-)
	<i>Calluna vulgaris</i>	1	(1,1)	0	(-,-)
	<i>Pteridium aquilinum</i>	1	(-,2)	0	(-,-)
	<i>Quercus rubra</i>	1	(-,+)	0	(-,-)
	<i>Erica cinerea</i>	1	(+,+)	0	(-,-)
	<i>Betula pubescens</i>	0	(-,-)	3	(+,+)
	<i>Pinus strobus</i>	0	(-,-)	1	(-,+)
herbacée	<i>Deschampsia flexuosa</i>	4	(+,1)	4	(+,1)
	<i>Pinus sylvestris</i>	4	(+,+)	3	(-,+)
	<i>Quercus pyrenaica</i>	3	(-,+)	4	(-,2)
	<i>Castanea sativa</i>	3	(-,+)	4	(-,+)
	<i>Erica cinerea</i>	3	(+,1)	4	(+,1)
	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	3	(-,+)	2	(+,+)
	<i>Teucrium scorodonia</i>	3	(+,1)	2	(+,+)
	<i>Quercus robur</i>	3	(-,+)	1	(-,+)
	<i>Holcus mollis</i>	3	(+,+)	1	(+,+)
	<i>Calluna vulgaris</i>	2	(1,1)	3	(+,3)
	<i>Cytisus scoparius</i>	1	(-,+)	3	(-,+)
	<i>Pteridium aquilinum</i>	1	(-,2)	0	(-,-)
	<i>Quercus rubra</i>	1	(-,+)	0	(-,-)
	<i>Hedera helix</i>	1	(+,+)	0	(-,-)
	<i>Rubus sp. (PS 41)</i>	1	(+,+)	0	(-,-)
	<i>Quercus sp. (PS 41)</i>	0	(-,-)	2	(-,+)
	<i>Betula pubescens</i>	0	(-,-)	1	(1,1)
	<i>Pinus strobus</i>	0	(-,-)	1	(-,+)
	<i>Betula pendula</i>	0	(-,-)	1	(+,+)
muscinale	<i>Pleurozium schreberi</i>	4	(4,5)	3	(4,5)
	<i>Scleropodium purum</i>	4	(1,3)	3	(2,4)
	<i>Dicranum scoparium</i>	3	(+,+)	3	(-,1)
	<i>Hypnum ericetorum</i>	3	(-,+)	2	(+,+)
	<i>Dicranum sp. (PS 41)</i>	3	(-,+)	0	(-,-)
	<i>Hylocomium splendens</i>	2	(+,+)	3	(-,+)
	<i>Atrichum undulatum</i>	0	(-,-)	1	(-,+)
	<i>Dicranum polysetum</i>	0	(-,-)	1	(-,+)
	<i>Polytrichum formosum</i>	0	(-,-)	1	(-,+)

Annexe 3

Commentaires

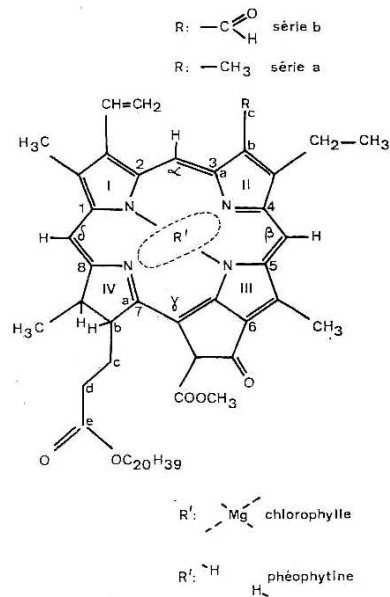
Indices		Moyenne	Quartile	Comparaison Enclos / Exclos
Richesse totale		29	classe 1	<i>pas de différence</i>
Diversité moyenne		1,87	classe 1	<i>pas de différence</i>
Homogénéité entre bandes				
Indice de Sorensen		0,68	classe 2	<i>pas différents</i>
Indice de Steinhaus		0,71	classe 2	<i>très différents</i>
Homogénéité entre saisons				
Printemps-Eté	Indice de Sorensen	0,97	classe 4	<i>pas différents</i>
	Indice de Steinhaus	0,98	classe 4	<i>pas différents</i>
Printemps-Automne	Indice de Sorensen	0,92	classe 4	<i>différents</i>
	Indice de Steinhaus	0,96	classe 4	<i>légèrement différents</i>
Eté-Automne	Indice de Sorensen	0,96	classe 3	<i>légèrement différents</i>
	Indice de Steinhaus	0,99	classe 3	<i>pas différents</i>

Parcelle pauvre et peu diversifiée ; très homogène dans le temps et dans l'espace.

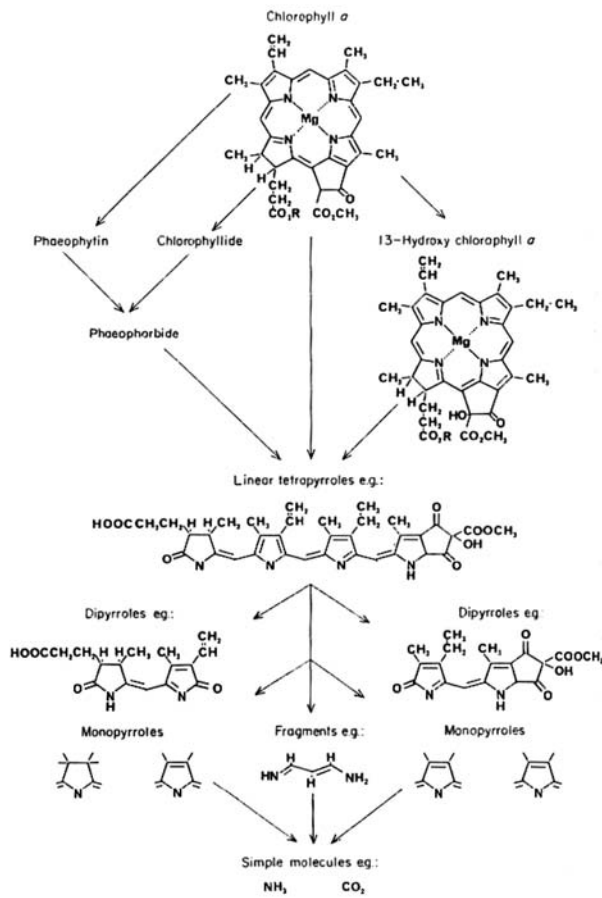
Annexe 4

Structure moléculaire des chlorophylles

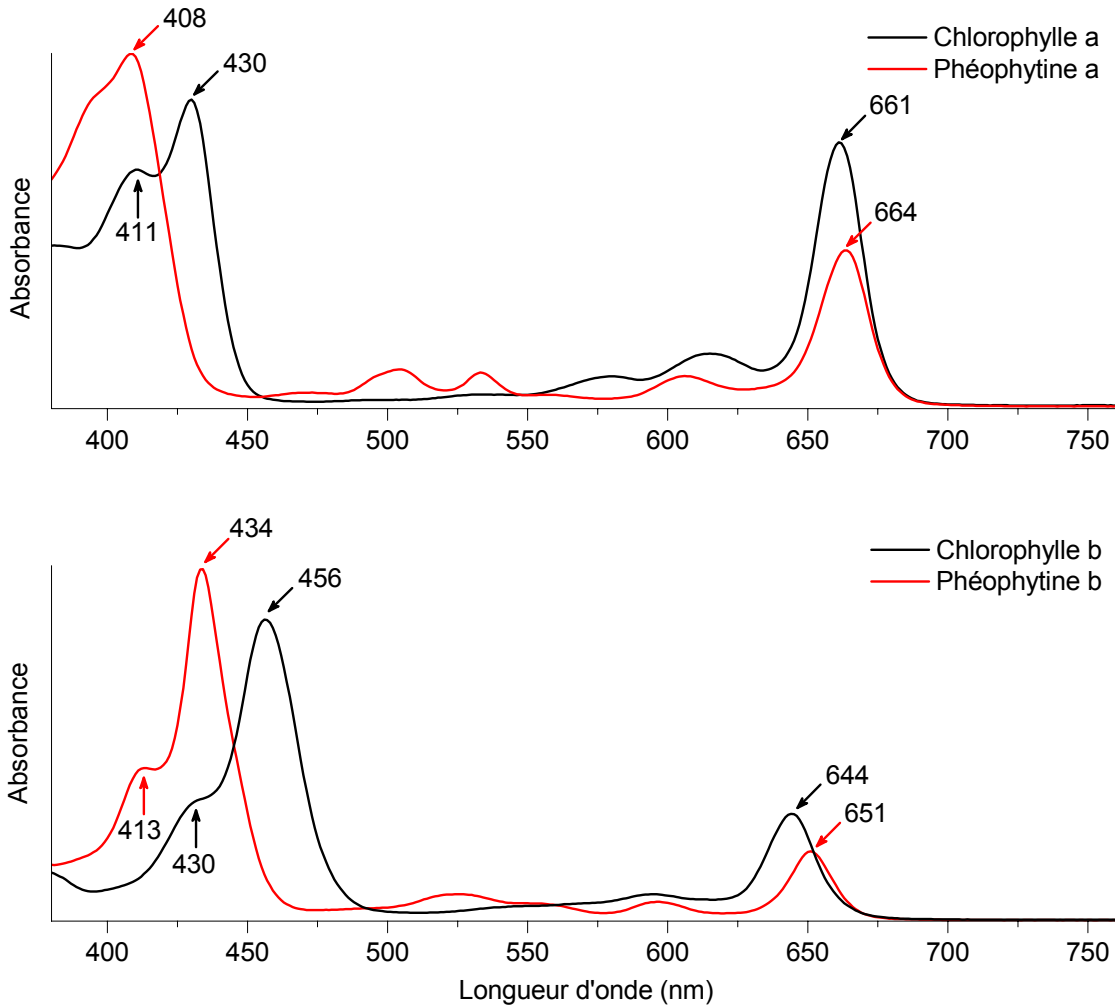
Structure moléculaire des chlorophylles



Modèle de dégradation de la chlorophylle a (R = phytyl) ; (Hendry *et al.*, 1987)



Spectre d'absorption de la chlorophylle a, b pure



Spectre d'absorption de la chlorophylle a, b pure (extrait à partir de feuilles d'épinard) et phéophytine a, b en milieu hydroacétonique

Annexe 6

Protocole de lavage utilisé pour le suivi des retombées en éléments traces

Pour le suivi des **retombées en mercure**, le lavage se fait en deux étapes :

- en salle de lavage

① Lavage du matériel (entonnoir, filtre, flacon,) à l'eau tiède avec un détergent doux (liquide vaisselle), au moyen d'une éponge et d'un goupillon, suivi d'un rinçage abondant pour supprimer toutes traces de mousse.

⇒ Cette étape élimine les graisses, la poussière et les dépôts solides.

② Trempage, pendant quelques jours, dans un bain acidifié à 10% (v/v) d'acide chlorhydrique (de type HCl-36% Prolabo Normapur), suivi d'un rinçage, répété 3 à 4 fois, à l'eau du robinet avant d'être rentré en salle blanche.

⇒ Cette étape élimine les contaminants métalliques.

- en salle blanche de classe 100, sous hotte chimique à flux laminaire

③ Rinçage du matériel 3 à 4 fois à l'eau Milli-Q. Remplissage des flacons d'eau Milli-Q acidifiée (solution à 0.2 M ou 2 % (v/v) en HCl ultrapur). Les flacons sont conservés tels quels jusqu'à leur emploi avec un minimum de 15 jours. Avant leur utilisation, ils sont rincés 3 fois à l'eau Milli-Q puis séchés sous la hotte.

④ Trempage du matériel durant un laps de temps minimum de 5 jours dans un bac d'eau du robinet puis séchage des entonnoirs sous hotte à flux laminaire horizontal de classe 1 sur une période assez courte pour éviter tout risque de contamination. Avant d'être enveloppé dans 1 sac en polyéthylène thermosoudé en attendant son utilisation.

Pour le suivi des **autres éléments traces**, le lavage se fait en deux étapes :

- en salle de lavage

① Lavage à l'eau tiède avec un détergent ménager doux (liquide vaisselle), au moyen d'une éponge et d'un goupillon, suivi d'un rinçage abondant.

⇒ Cette étape élimine les graisses, la poussière et les dépôts solides.

② Trempage pendant 24 h dans un bain de Décon[®] 90 à 1 % (un détergent chimique sans phosphate ni produits chlorés), suivi d'un rinçage abondant à l'eau osmosée (système Elga) avant transfert dans le bac d'acide.

⇒ Cette étape élimine les ions et la matière organique.

③ Trempage, pendant quelques jours, dans un bain acidifié à 1% (v/v) d'acide chlorhydrique (de type HCl-36% Prolabo Normapur), suivi d'un rinçage abondant à l'eau osmosée avant transfert en salle blanche.

⇒ Cette étape élimine les contaminants métalliques.

Annexe 6

- en salle blanche, sous hotte chimique à flux laminaire de classe 100

④ Rinçage abondant à l'eau Milli-Q[®]

⑤ Remplissage des flacons d'eau Milli-Q[®] acidifiée à 2 % (v/v) en HCl (HCl 30 % Suprapur[®] de Merck), puis stockage pendant un minimum de quinze jours.

Dans le cas de matériels non contenant (collecteur, pince), trempage une semaine dans un bac d'eau Milli-Q acidifiée à 2 % en HCl, puis rinçage abondant à l'eau Milli-Q[®] et séchage sous hotte à flux laminaire sur une période assez courte pour éviter tout risque de contamination.

Annexe 7

Suivi du développement de *S. purum* au cours du temps (allongement)

		Distance séparant le nœud de l'apex du brin principal (cm)						
N° du brin		30/10/2001	29/11/2001	22/01/2002	12/03/2002	11/06/2002	03/09/2002	07/02/2003
Tuteur I	N1	1,15	1,35	1,75	2,00	2,30	3,20	-
	N2	0,90	1,00	1,30	1,25	1,70	2,30	-
	N3	1,15	1,35	1,55	1,55	1,60	2,25	3,70
	N4	1,00	1,00	1,20	1,50	2,10	2,60	2,80
Tuteur II	N1	1,50	1,80	2,05	2,15	2,15	-	-
	N2	1,50	1,75	2,00	2,00	2,70	3,55	4,90
	N3	1,00	1,00	1,20	1,60	1,90	2,50	5,10
	N4	1,50	1,65	1,95	2,05	2,10	2,35	3,90
Tuteur III	N5	1,30	1,45	1,85	2,30	2,60	2,70	-
	N1	1,35	1,60	1,90	2,35	2,85	4,30	-
	N2	1,15	1,40	1,80	2,25	2,45	2,40	2,50
	N3	1,40	1,55	-	-	-	-	-
	N4	-	1,40	1,75	2,20	2,80	4,10	7,90
Tuteur IV	N5	1,80	2,05	2,45	2,65	2,90	3,35	5,10
	N1	1,20	1,35	1,75	2,15	2,25	2,30	4,30
	N2	1,35	1,50	1,95	2,65	3,00	-	5,70
	N3	1,70	1,95	2,45	2,70	-	-	-
	N4	1,20	1,25	1,70	2,15	-	-	6,80
Tuteur V	N5	1,00	0,95	1,15	1,45	1,50	1,50	1,50
	N1	1,00	1,30	1,75	2,10	2,55	3,25	5,90
	N2	1,25	1,65	2,10	2,40	2,75	3,60	6,00
	N3	1,30	1,50	1,75	1,80	1,85	1,95	-
	N4	1,25	1,40	1,65	2,00	2,10	2,40	4,70
Tuteur VI	N5	1,00	1,10	1,35	1,65	1,85	2,60	4,30
	N2	1,10	1,50	1,85	2,15	2,45	3,30	3,30
	N3	1,40	1,40	1,60	1,80	-	-	2,80
	N4	1,20	1,60	2,10	2,50	2,95	3,65	-
	N5	1,30	1,50	1,85	2,10	2,15	2,20	2,20
Tuteur VII	N1	1,20	1,50	1,60	1,75	1,65	1,65	1,80
	N2	1,20	1,40	1,45	1,40	1,40	1,40	-
	N3	1,25	1,45	1,70	1,70	1,60	1,65	1,80
	N4	1,25	1,50	1,90	2,20	2,30	2,60	4,60
	N5	1,25	1,35	1,55	1,50	1,65	2,00	3,30
Tuteur VIII	N1	1,40	1,75	2,10	2,25	2,55	2,75	-
	N2	1,60	2,00	2,35	2,40	2,35	2,40	2,40
	N3	1,20	1,40	1,75	2,15	2,35	2,25	-
	N4	1,30	1,60	1,85	2,10	2,30	3,10	5,90
	N5	1,15	1,40	1,75	2,00	2,35	2,60	-
Tuteur IX	N1	1,80	2,00	2,25	2,40	-	-	-
	N2	1,75	1,95	2,30	2,40	2,70	3,20	4,00
	N3	1,20	1,40	1,60	1,70	2,10	2,50	4,70
	N4	1,70	1,90	2,20	2,25	2,45	-	-
	N5	1,50	1,80	1,90	1,90	2,30	3,15	5,40
Tuteur X	N2	1,25	1,45	1,65	1,60	1,55	1,60	1,50
	N3	1,10	1,50	1,80	1,75	1,75	1,65	1,60
	N4	1,75	1,95	2,00	2,00	1,95	2,00	2,00
	N5	1,10	1,40	1,70	1,95	2,25	2,25	-
	N1	-	1,55	1,90	2,50	2,90	3,90	6,60
Tuteur XI	N2	1,95	2,30	2,55	3,00	3,45	4,30	6,50
	N3	1,50	2,05	2,45	2,95	3,00	3,05	3,10
	N4	1,90	2,15	2,25	2,35	2,30	3,00	4,60
	N5	1,70	1,70	1,80	-	-	-	-
	N1	1,90	2,20	2,40	2,30	2,40	2,50	-
Tuteur XII	N2	1,70	2,00	2,25	2,30	2,60	3,30	3,60
	N3	2,20	2,55	2,90	3,20	3,75	3,90	3,90
	N4	2,05	2,45	2,75	3,05	3,30	4,25	5,90
	N5	2,40	2,80	3,15	3,15	3,15	-	3,20
	N1	0,85	1,05	1,30	1,50	1,85	-	-
Tuteur XIII	N2	1,15	1,45	1,70	2,20	2,35	-	6,00
	N3	1,05	1,30	1,55	1,50	1,65	-	2,40
	N4	1,20	1,40	1,55	1,70	2,00	-	2,10
	N5	1,30	1,50	1,70	1,70	1,95	-	3,30
	N1	1,30	1,50	-	2,10	2,60	-	6,50
Tuteur XIV	N2	1,30	1,60	-	1,90	1,90	-	1,90
	N3	1,65	1,95	-	2,20	2,50	-	6,00
	N4	1,50	1,75	-	-	-	-	-
	N5	1,20	1,55	-	2,00	2,40	-	4,50
	Nombre de brins		65	67	61	64	60	47
Médiane		1,30	1,50	1,80	2,10	2,30	2,60	4,00
Moyenne		1,38	1,61	1,89	2,10	2,32	2,75	4,10
Minimum		0,85	0,95	1,15	1,25	1,40	1,40	1,50
Maximum		2,40	2,80	3,15	3,20	3,75	4,30	7,90
Ecart type		0,32	0,37	0,41	0,44	0,51	0,78	1,69

Annexe 7

Nombre de ramifications secondaires et (tertiaires) situées entre le nœud et l'apex du brin principal

N° du brin		30/10/2001	29/11/2001	22/01/2002	12/03/2002	11/06/2002	03/09/2002	
Tuteur I	N1	3	4	7	14	16	20 (6)	
	N2	2	4	5	9	9	11 (1)	
	N3	3	3	4	7	10	11 (1)	
	N4	2	3	4	7	7	10	
Tuteur II	N1	7	10	12	15	15	-	
	N2	7	9 (1)	14 (1)	17 (2)	18 (2)	24 (3)	
	N3	4	6	8	10	11 (1)	16 (1)	
	N4	5	6	8	11	14	16	
	N5	5	6	8	17	-	-	
Tuteur III	N1	3	4	6	11	14	19 (2)	
	N2	3	5	7	12	16	16 (1)	
	N3	4	4	-	-	-	-	
	N4	-	4	7	13	15	17	
	N5	4	5	8	14	12	16 (3)	
Tuteur IV	N1	3	4	7	11	13	14	
	N2	3	4	6	11	-	-	
	N3	3	6	10	17	-	-	
	N4	2	4	6	9	-	-	
	N5	1	5	5	5	7	9	
Tuteur V	N1	3	6	9	14	15	19	
	N2	4	6	14	20	23 (3)	27 (4)	
	N4	4	6	10	13	13	15	
	N5	4	6	8	12	15	16	
	N2	2	4	8	10	14	18	
Tuteur VI	N3	6	6	8	10	-	-	
	N4	2	5	12	18	20 (1)	23 (3)	
	N5	4	6	10	14	16 (2)	19 (4)	
	N1	3	6	9	16	16	16 (3)	
	N2	4	5	7	9	10	9	
Tuteur VII	N3	3	3	8	13	12 (1)	12 (4)	
	N4	6	7	10	15	18 (2)	18 (2)	
	N5	2	4	5	11	12 (1)	11 (5)	
	N1	3	5	8	10	14	18 (2)	
	N2	4	8	12	15	15	15 (1)	
Tuteur VIII	N3	3	3	5	6	8	10	
	N4	4	6	9	13	14	19 (1)	
	N5	2	5	7	9	11	11	
	N1	6	9	11	19	-	-	
	N2	4	6	12	14	15 (4)	17 (10)	
Tuteur IX	N3	5	6	8	12	12 (1)	15 (5)	
	N4	4	7	9	13	13	-	
	N1	5	6	8	11	11	14 (2)	
	N2	3	4	6	11	11	12 (2)	
	N3	2	3	5	7	7	9 (3)	
Tuteur X	N4	5	8	12	14 (1)	14 (4)	15 (8)	
	N5	2	6	9	13	16	18 (1)	
	N1	-	5	6	12	13	19 (2)	
	N2	4	7	9	14	16	25 (6)	
	N3	3	7 (1)	9 (1)	12 (1)	15 (1)	16 (3)	
Tuteur XI	N4	7	9	10	13	12	15 (2)	
	N5	4	6	7	-	-	-	
	N1	4	7	9	11	15	17 (2)	
	N2	4	8	9	14 (1)	14 (4)	18 (13)	
	N3	6	11	14	19 (2)	24 (4)	29 (9)	
Tuteur XII	N4	6	8	10	16	18 (3)	19 (5)	
	N5	7	9	13	18	19 (2)	-	
	N1	0	2	4	5	7	-	
	N2	4	6	7	11	16	-	
	N3	4	5	8	8	11	-	
Tuteur XIII	N4	3	4	5	6	8	-	
	N5	1	4	5	7	8	-	
	N1	4	5	-	13	17	-	
	N2	2	5	-	12	13	-	
	N3	4	6	-	14	17 (4)	-	
Tuteur XIV	N4	4	4	-	-	-	-	
	N5	2	4	-	12	14	-	
	ramifications secondaires							
	Nombre de brins	64	66	60	63	57	45	
	Médiane	4	6	8	12	14	16	
Moyenne	4	6	8	12	14	16		
Minimum	0	2	4	5	7	9		
Maximum	7	11	14	20	24	29		
Ecart type	2	2	3	4	4	5		

Annexe 7

Longueur sommée (cm) des ramifications secondaires et (tertiaires) situées entre le nœud et l'apex du brin principal

N° du brin		30/10/2001	29/11/2001	22/01/2002	12/03/2002	11/06/2002	03/09/2002	
Tuteur I	N1	1	2,15	3,8	6,85	12,85	16,1 (1,9)	
	N2	0,45	1,3	2,2	4,3	6,9	8,05 (0,4)	
	N3	1,45	2	2,6	3,15	6,35	6,5 (0,3)	
	N4	0,5	0,8	1,55	3,05	4,3	5,3	
Tuteur II	N1	4,05	6,7	9,1	11,9	13,45	-	
	N2	2,85	4,6 (0,3)	7 (0,35)	10 (0,45)	11,75 (0,6)	14,15 (0,8)	
	N3	0,95	2	3,6	5,5 (0,2)	7,2 (0,3)	11,95 (0,6)	
	N4	2,05	3,7	5,65	6,25	10,26	11,4	
	N5	1,7	2,65	4,35	7,4	-	-	
Tuteur III	N1	1,05	2,1	3,9	6,8	8,75	16,35 (0,25)	
	N2	1,2	2,45	4,35	7,75	11,85	13,85 (0,25)	
	N3	1,5	2,4	-	-	-	-	
	N4	-	2,15	4,05	8,55	14,3	16,6	
	N5	2,35	3,65	5,65	7,95	10,05	13,5 (0,5)	
Tuteur IV	N1	0,8	2,05	4,05	6,45	8	10,15	
	N2	1,35	2,5	3,7	7,35	-	-	
	N3	1,25	3,2	5,4	10,75	-	-	
	N4	0,7	1,95	3,8	5,8	-	-	
	N5	0,2	1,05	2,15	2,5	3,15	4,25	
Tuteur V	N1	0,8	2,4	4,6	8,05	10,9	12,45	
	N2	1,5	4	8,65	14,05	21,86 (1,2)	27,75 (2,05)	
	N4	1,45	2,95	5,15	7,25	7,885	9,7	
	N5	1,15	2,5	4	5,35	8	9,3	
	N2	0,55	2,15	4,25	6,45	10,35	14,9	
Tuteur VI	N3	3,6	4,75	5,25	6,65	-	-	
	N4	0,7	2,85	5,75	8,85	13,1 (0,25)	16,1 (0,95)	
	N5	1,3	2,85	5,65	10,2	13,85 (0,95)	17,6 (2,1)	
	N1	1,6	3,45	4,8	10,35	13,5	15,3 (0,85)	
	N2	1,7	2,7	3,7	4,45	4,65	5,5	
Tuteur VII	N3	0,75	1,5	3,15	6,3	8,7 (0,2)	10,15 (1,35)	
	N4	2,4	4,4	6,7	10,7	13,4 (0,25)	14,1 (0,35)	
	N5	0,7	1,55	2,6	4,35	6,1 (0,05)	7,6 (1,6)	
	N1	1,35	2,75	4,65	6,7	9,9	13,65 (0,45)	
	N2	2,8	4,85	7,9	11,75	12,7	13,25 (0,15)	
Tuteur VIII	N3	1,35	1,65	2,85	4,15	4,65	5,35	
	N4	1,7	3,05	4,95	7,85	11,6	18,95 (0,2)	
	N5	0,75	1,65	2,9	4,15	4,6	5,05	
	N1	3,75	5,55	7,65	11,8	-	-	
	N2	1,85	4,05	6,45	9,35	12,1 (1,65)	14,25 (4,6)	
Tuteur IX	N3	2,9	4,15	4,9 (0,15)	7,9 (0,6)	10,45 (0,8)	13,1 (1,9)	
	N4	2	3,65	5,55	8,15	8,85	-	
	N1	3,1	4,3	5	6,85	8,65	12,4 (0,6)	
	N2	1,45	2,5	3,15	5,85	7,95	8,45 (1,3)	
	N3	0,5	1,5	2,1	3,15	4,2	5,95 (1)	
Tuteur X	N4	2,15	4,1	6,25	8,9 (0,1)	12,5 (1,25)	16,75 (5,75)	
	N5	0,7	2,25	5,3	9,5	15,15	19,5 (0,75)	
	N1	-	2,05	3,5	7,05	10,15	16,25 (0,55)	
	N2	1,6	3,6	5,75	8,5	11,05	17,25 (1,95)	
	N3	2,95	4,85	6,8	9,7	15,9	17 (0,7)	
Tuteur XI	N4	3,75	5,7	7,05	10,3	13	14,95 (0,4)	
	N5	1,75	3,75	5,65	-	-	-	
	N1	2,4	3,95	5,05	6,05	9,445	15,4 (0,9)	
	N2	2,65	4,8	6,85	9,25 (0,2)	12,15 (2,15)	17,4 (7,9)	
	N3	5,1	9,7	12,3	16,7 (0,95)	26,3 (2,6)	33,1 (5,35)	
Tuteur XII	N4	3,3	5,3	6,8	10,35	15,2 (1,15)	18 (2,75)	
	N5	4,1	7,4	10	14,25	19,6 (0,75)	-	
	N1	0	0,4	1	2,05	3,95	-	
	N2	2,05	3,45	4,8	8,15	13	-	
	N3	1,6	1,9	2,65	3,55	5,6	-	
Tuteur XIII	N4	1,8	2,25	2,75	3,35	4,15	-	
	N5	0,25	1,45	2,4	3,05	4,5	-	
	N1	1,3	2,6	-	6,4	9,95	-	
	N2	1	1,8	-	5,65	9,8	-	
	N3	1,65	2,9	-	6,2	9,7 (1,15)	-	
Tuteur XIV	N4	1,7	2,55	-	-	-	-	
	N5	0,45	1,65	-	7,4	10,85	-	
	ramifications secondaires							
	Nombre de brins	64	66	60	63	57	45	
	Médiane	1,50	2,68	4,80	7,25	10,15	13,85	
Moyenne	1,71	3,11	4,90	7,45	10,33	13,44		
Minimum	0,00	0,40	1,00	2,05	3,15	4,25		
Maximum	5,10	9,70	12,30	16,70	26,30	33,10		
Ecart type	1,08	1,62	2,12	3,00	4,45	5,66		

Annexe 8

Longueur totale du brin de *S. purum* et de sa partie verte

N° placette	Nombre de brins prélevés	Longueur (cm)						Masse totale de l'échantillon (g)	
		brin entier			partie verte du brin			fr. apicale (2 cm)	fr. basale
		moyenne	écart type	Σ_{totale}	moyenne	écart type	Σ_{totale}		
A	35	6,6	1,6	230,8	2,7	0,5	93,4	0,306	0,454
B	39	6,7	1,3	260,3	2,3	0,6	88,0	0,183	0,327
C	42	7,3	1,4	307,5	2,5	0,5	105,6	0,273	0,495
D	39	8,1	2,0	314,4	2,7	0,5	103,7	0,265	0,476
E	40	7,3	1,7	291,9	2,6	0,5	104,4	0,314	0,561
F	40	7,9	2,2	317,8	3,1	0,5	125,4	0,293	0,607
G	40	6,8	1,3	273,0	2,6	0,5	102,9	0,362	0,516
H	40	9,0	2,5	359,3	2,4	0,7	97,7	0,406	1,021
I	40	8,6	2,3	344,5	2,7	0,5	108,4	0,267	0,641
J	40	9,4	1,9	376,6	2,9	0,7	117,3	0,260	0,681

Annexe 9

Valeur de biomasse par unité de surface du tapis de *S. purum*

échant.	nombre de brins (par m ²)	masse (g.m ⁻² matière sèche à 40°C)		
		fraction apicale	fraction basale	brin entier
1	21 263	92,7	331,4	424,1
2	8 403	40,9	127,1	168,0
3	14 388	112,2	274,7	386,8
4	30 048	133,2	405,2	538,4
5	8 913	54,7	108,0	162,7
6	16 679	97,3	264,3	361,6
7	17 825	106,5	228,3	334,7
8	21 900	125,7	310,0	435,6
9	21 263	117,4	192,7	310,1
10	18 080	125,7	241,0	366,7
11	22 791	133,8	373,9	507,7
12	14 388	82,4	243,3	325,7
13	20 881	125,1	308,1	433,2

Pour chaque prélèvement, la surface échantillonnée est de 78,5 cm²

Annexe 10

Indice de phéophytinisation (rapport des absorbances à 665 nm avant et après acidification du broyat) **calculé pour les différentes populations de mousse**

prélèvement	<i>S. purum</i> autochtone		<i>S. purum</i> transplanté sous couvert		<i>S. purum</i> transplanté hors couvert	
	moyenne (n = 5)	écart type (n = 5)	moyenne (n = 3)	écart type (n = 3)	moyenne (n = 4)	écart type (n = 4)
09/10/2001	1,398	0,032	1,420	0,005		
16/10/2001	1,497	0,003	1,498	0,006		
23/10/2001	1,511	0,009	1,501	0,011		
30/10/2001	1,441	0,022	1,454	0,009		
06/11/2001	1,390	0,031	1,395	0,026		
13/11/2001	1,397	0,022	1,411	0,022		
20/11/2001	1,512	0,008	1,510	0,018		
27/11/2001	1,482	0,017	1,473	0,006		
04/12/2001	1,521	0,007	1,523	0,003		
11/12/2001	1,508	0,007	1,507	0,013		
18/12/2001	1,507	0,008	1,510	0,004		
02/01/2002	1,414	0,024	1,433	0,021		
08/01/2002	1,495	0,015	1,502	0,008		
15/01/2002	1,533	0,008	1,507	0,014		
22/01/2002	1,487	0,012	1,492	0,009		
29/01/2002	1,467	0,017	1,482	0,009		
12/02/2002	1,521	0,007	1,509	0,005		
26/02/2002	1,494	0,020	1,502	0,006		
12/03/2002	1,493	0,014	1,502	0,007		
26/03/2002	1,501	0,007	1,499	0,002		
09/04/2002	1,495	0,006	1,488	0,003	1,492	0,003
23/04/2002	1,505	0,004	1,492	0,006	1,483	0,007
07/05/2002	1,364	0,017	1,329	0,028	1,400	0,012
21/05/2002	1,481	0,016	1,471	0,010	1,436	0,018
04/06/2002	1,354	0,030	1,369	0,020	1,350	0,021
18/06/2002	1,438	0,011	1,397	0,011	1,360	0,043
02/07/2002	1,483	0,014	1,434	0,017	1,419	0,022
16/07/2002	1,468	0,009	1,435	0,019	1,390	0,005
30/07/2002	1,454	0,009	1,320	0,012	1,370	0,015
27/08/2002	1,442	0,022	1,407	0,005	1,398	0,010
10/09/2002	1,472	0,010	1,426	0,008	1,410	0,021
01/10/2002	1,483	0,007	1,455	0,016	1,453	0,011
22/10/2002	1,387	0,009	1,370	0,025	1,333	0,020

Annexe 11

Concentrations élémentaires ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) mesurées dans les différentes populations de mousse

Résultats analytiques des échantillons de la **fraction apicale du *S. purum* autochtone** ;
(Poids en g ; Concentration en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C)

Date	Poids	Li	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	V
09/10/01	2,80	0,11	447	1263	137	185	991	11749	2055	0,55
23/10/01	2,62	0,08	463	1370	107	124	1058	14808	2053	0,42
06/11/01	2,50	0,06	472	1304	84	98	1045	14567	1961	0,32
20/11/01	2,44	0,07	596	1397	81	89	1081	15576	1996	0,37
04/12/01	2,19	0,07	616	1514	89	95	1150	16377	2203	0,40
18/12/01	2,35	0,08	556	1361	100	114	971	15301	1912	0,40
02/01/02	2,41	0,07	539	1457	98	109	1093	14927	2152	0,44
15/01/02	2,07	0,06	534	1487	93	103	1063	14653	2258	0,45
29/01/02	2,21	0,07	613	1585	86	94	1160	16960	2243	0,39
12/02/02	1,92	0,05	611	1532	78	81	1038	16316	2175	0,37
26/02/02	1,85	0,09	582	1542	139	174	1005	14560	2228	0,53
13/03/02	1,88	0,07	577	1473	138	177	1049	13818	2147	0,54
26/03/02	2,30	0,11	529	1465	130	180	1081	11908	2299	0,44
10/04/02	2,02	0,10	467	1533	155	198	979	14812	2393	0,50
23/04/02	1,90	0,09	471	1433	138	164	837	13108	2307	0,52
07/05/02	2,20	0,11	465	1687	205	260	1094	13224	2600	0,63
21/05/02	2,20	0,12	322	1729	223	281	1101	13329	2653	0,73
04/06/02	2,30	0,13	259	1718	230	284	989	12502	2702	0,74
18/06/02	2,00	0,12	183	1708	218	274	1114	13598	2757	0,71
02/07/02	1,90	0,17	173	1742	310	394	1057	12649	2802	0,90
16/07/02	1,90	0,14	154	1648	269	329	1011	13609	2655	0,79
06/08/02	2,10	0,15	148	1720	282	356	1109	13504	2868	0,82
27/08/02	1,90	0,13	128	1346	218	239	936	10829	2587	0,76
10/09/02	2,10	0,14	177	1401	249	357	1091	10378	2656	0,81
01/10/02	1,80	0,12	214	1307	222	304	1006	11085	2399	0,72
22/10/02	2,10	0,14	313	1337	211	267	958	11831	2382	0,67
28/01/03	1,60	0,05	776	1745	71	79	1230	19180	2603	0,29

Date	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Hg	Pb
09/10/01	0,07	624,3	85	0,3	5,4	40,3	4,5	0,04	4,1	0,030	0,7
23/10/01	< 0,17	684,2	68	0,5	6,1	39,9	4,5	0,07	3,8	0,030	0,8
06/11/01	< 0,15	670,3	55	0,5	5,7	35,0	4,3	0,03	2,5	0,027	< 0,7
20/11/01	< 0,15	696,4	54	< 0,3	5,6	40,5	4,3	0,04	2,6	0,029	< 0,7
04/12/01	< 0,2	815,1	60	0,4	6,3	49,0	4,7	0,05	3,6	0,043	< 0,9
18/12/01	< 0,11	753,7	58	< 0,2	6,0	40,7	4,2	0,05	3,3	0,023	0,7
02/01/02	< 0,15	832,2	62	0,3	6,6	46,4	4,9	0,06	3,2	0,031	0,7
15/01/02	< 0,16	856,2	60	0,6	5,9	63,4	4,8	0,06	3,0	0,032	< 0,7
29/01/02	< 0,17	885,6	59		6,7	46,8	4,9	0,06	3,1	0,034	0,9
12/02/02	< 0,11	878,1	51	0,3	6,7	42,7	4,7	0,04	2,6	0,036	0,6
26/02/02	< 0,13	860,6	85	0,4	6,3	51,4	5,1	0,05	3,2	0,041	0,8
13/03/02	< 0,15	825,7	82	0,4	5,7	37,7	5,0	0,04	3,2	0,038	< 0,6
26/03/02	0,07	982,2	81	0,2	5,7	40,3	4,8	0,05	3,6	0,034	0,5
10/04/02	< 0,12	925,9	88	0,4	6,5	39,1	5,1	0,06	3,7	0,035	< 0,5
23/04/02	0,24	907,8	91	< 0,3	6,7	40,3	4,9	0,03	4,0	0,034	0,8
07/05/02	0,22	1008,7	119	0,6	7,9	42,1	5,6	0,02	4,6	0,037	1,0
21/05/02	0,21	1030,0	128	0,4	6,8	40,6	5,8	< 0,02	4,7	0,038	1,2
04/06/02	0,29	1089,1	131	0,5	6,9	43,0	5,8	0,03	4,9	0,041	1,2
18/06/02	0,70	1013,3	126	1,0	6,9	39,5	5,9	0,05	5,1	0,040	0,9
02/07/02	0,39	1016,6	168	0,7	6,6	44,3	6,3	0,04	7,3	0,044	0,9
16/07/02	0,27	1021,6	145	0,5	6,2	38,1	5,8	0,05	5,0	0,042	1,1
06/08/02	0,34	1079,2	154	0,7	6,4	42,8	6,1	0,05	5,3	0,044	1,1
27/08/02	0,31	945,0	139	0,6	5,7	41,6	4,8	0,04	4,6	0,042	1,4
10/09/02	0,26	964,4	144	0,4	6,6	45,2	5,4	0,04	5,0	0,042	1,0
01/10/02	0,24	896,2	124	0,4	9,1	37,1	5,1	0,06	4,8	0,038	0,8
22/10/02	0,22	912,6	129	0,6	5,3	39,6	4,6	0,05	3,8	0,044	0,9
28/01/03	< 0,09	1147,5	52	0,3	6,3	54,7	4,7	< 0,02		0,055	0,5

Annexe 11

Résultats analytiques des échantillons de la **fraction basale du *S. purum* autochtone** ; (Poids en g ; Concentration en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C)

Date	Poids	Li	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	V
09/10/01	4,00	0,21	225	763	475	668	852	6772	2212	1,36
23/10/01	5,76	0,20	273	733	436	540	853	8093	2173	1,36
06/11/01	5,49	0,23	302	706	444	530	796	7603	2049	1,34
20/11/01	5,30	0,22	318	737	430	527	797	7797	2148	1,34
04/12/01	5,36	0,25	372	756	515	633	837	9018	2164	1,51
18/12/01	5,00	0,24	401	726	532	625	792	9541	1999	1,52
02/01/02	4,15	0,21	352	683	390	491	791	9841	1866	1,20
15/01/02	4,37	0,24	338	699	502	639	760	8555	1997	1,44
29/01/02	4,85	0,21	352	690	417	496	785	9989	1946	1,34
12/02/02	4,55	0,26	361	703	483	570	793	8839	1985	1,43
26/02/02	4,35	0,24	383	743	468	555	749		1944	1,48
13/03/02	3,98	0,28	307	798	472	610	838	9086	2118	1,45
26/03/02	3,90	0,22	303	741	473	661	794	7859	2063	1,37
10/04/02	4,17	0,24	253	748	465	590	764	8885	2041	1,42
23/04/02	3,00	0,20	236	719	379	379	699	7945	2006	1,25
07/05/02	3,40	0,26	326	889	532	660	860	9153	2285	1,47
21/05/02	3,70	0,27	256	946	546	643	866	9548	2333	1,53
04/06/02	4,50	0,29	235	904	565	670	834	10275	2152	1,54
18/06/02	3,50	0,22	184	910	450	510	858	10446	2236	1,29
02/07/02	3,60	0,26	183	966	518	588	874	10041	2359	1,49
16/07/02	3,10	0,27	180	971	560	678	891	10177	2388	1,48
06/08/02	4,00	0,31	143	973	625	758	929	9782	2492	1,71
27/08/02	3,30	0,24	76	766	427	397	739	8571	2286	1,40
10/09/02	3,40	0,28	118	826	513	681	902	8485	2444	1,49
01/10/02	3,10	0,26	133	798	552	704	871	8446	2352	1,54
22/10/02	4,00	0,25	162	754	470	524	783	9915	2198	1,43
28/01/03	4,30	0,22	308	697	464	544	699	9640	2391	1,41

Date	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Hg	Pb
09/10/01	0,62	580,5	258	0,9	4,3	42,6	4,4	0,08	8,9	0,049	1,7
23/10/01	0,40	544,1	236	1,1	4,7	35,9	4,5	0,07	9,0	0,055	2,1
06/11/01	0,48	503,6	242	0,9	4,2	32,3	4,2	0,05	8,0	0,052	1,8
20/11/01	0,41	523,9	233	1,0	4,2	33,7	4,3	0,06	7,8	0,049	1,9
04/12/01	0,62	567,2	266	1,0	4,6	37,5	4,5	0,07	9,3	0,055	2,3
18/12/01	0,64	514,7	243	0,9	4,2	35,6	4,2	0,07	9,6	0,045	1,9
02/01/02	0,36	491,2	203	0,7	3,9	32,1	4,0	0,06	6,9	0,047	1,6
15/01/02	0,53	516,0	256	0,8	4,2	41,7	4,2	0,05	8,0	0,047	1,8
29/01/02	0,47	511,2	213	0,9	4,1	30,9	4,1	0,07	7,4	0,050	1,8
12/02/02	0,56	550,6	262	0,9	4,6	32,2	4,2	0,07	7,2	0,055	1,5
26/02/02	0,56	520,0	239	0,9	4,1	35,2	4,0	0,05	7,0	0,055	1,7
13/03/02	0,47	568,2	250	0,9	4,8	32,4	4,6	0,07	7,4	0,056	1,5
26/03/02	0,55	601,7	258	0,6	4,1	33,7	4,1	0,07	7,7	0,049	1,4
10/04/02	0,51	548,9	249	0,9	4,4	29,6	4,3	0,06	7,3	0,053	1,4
23/04/02	0,52	543,1	237	0,8	4,7	30,6	3,8	0,04	6,8	0,052	2,0
07/05/02	0,57	646,2	277	1,0	5,8	34,2	4,6	0,04	8,2	0,051	1,5
21/05/02	0,65	688,5	285	1,0	5,5	34,9	4,8	0,05	8,3	0,054	1,9
04/06/02	0,71	660,2	303	1,0	5,2	33,0	4,5	0,04	8,1	0,054	1,7
18/06/02	0,52	647,6	237	0,9	4,8	32,4	4,5	0,07	7,8	0,053	1,7
02/07/02	0,60	721,8	273	1,0	5,3	34,9	4,9	0,05	8,2	0,056	1,8
16/07/02	0,70	780,1	291	1,1	5,4	37,4	4,9	0,05	7,9	0,060	1,6
06/08/02	0,76	815,5	323	1,0	5,3	37,5	5,0	0,05	8,9	0,058	1,7
27/08/02	0,67	727,8	266	1,0	4,9	37,7	4,2	0,04	7,2	0,061	2,1
10/09/02	0,62	761,1	286	1,0	5,6	42,2	4,8	0,08	9,2	0,060	1,8
01/10/02	0,67	724,3	289	1,0	6,2	37,0	4,8	0,07	8,8	0,058	1,8
22/10/02	0,69	671,6	279	1,0	4,7	35,6	4,2	0,05	7,9	0,059	1,7
28/01/03	0,61	689,0	262	1,1	4,0	36,9	4,3	0,05	12,8	0,068	1,9

Annexe 11

Résultats analytiques des échantillons de la **fraction apicale du *S. purum* transplanté sous couvert** ; (Poids en g ; Concentration en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C)

Date	Poids	Li	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	V
06/11/01	1,94	0,08	359	1292	109	136	1079	14170	2015	0,38
20/11/01	1,68	0,08	504	1349	96	112	1139	15581	2016	0,37
04/12/01	1,42	0,08	502	1375	83	91	1207	15296	2117	0,42
18/12/01	2,09	0,07	433	1224	81	89	1074	12391	1933	0,43
02/01/02	1,91	0,07	465	1258	73	80	1180	14239	1980	0,42
15/01/02	1,40	0,05	378	1331	79	93	1198	13197	1998	0,41
29/01/02	1,49	0,05	472	1360	73	84	1133	15013	2005	0,44
12/02/02	1,44	0,05	485	1386	67	78	1227	16257	2125	0,36
26/02/02	1,48	0,07	470	1393	131	177	1261	13823	2155	0,53
13/03/02	1,94	0,08	449	1275	143	193	1084	12577	2002	0,57
26/03/02	1,40	0,10	359	1246	196	289	946	9977	1903	0,75
10/04/02	1,56	0,12	373	1322	160	218	1111	13879	2198	0,57
23/04/02	1,80	0,10	407	1203	186	274	1060	10126	2074	0,67
07/05/02	1,70	0,13	362	1477	238	304	1068	12664	2374	0,85
21/05/02	1,60	0,15	226	1529	259	344	1058	12334	2390	0,88
04/06/02	1,50	0,13	182	1458	242	314	1039	11392	2331	0,78
18/06/02	1,60	0,15	129	1459	270	351	1028	11821	2407	0,89
02/07/02	1,50	0,18	113	1459	330	418	1068	11997	2542	1,04
16/07/02	1,40	0,19	97	1444	362	466	1017	11116	2497	1,06
06/08/02	1,40	0,18	85	1452	332	428	1136	11502	2607	1,00
27/08/02	1,70	0,13	104	1172	208	264	999	11115	2300	0,71
10/09/02	1,50	0,14	126	1153	242	347	1122	10032	2290	0,77
01/10/02	1,70	0,12	143	1099	227	315	1046	10705	2181	0,74
22/10/02	2,00	0,14	204	1148	200	271	970	11279	2215	0,64

Date	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Hg	Pb
06/11/01	< 0,19	628,0	69	< 0,4	6,1	35,7	4,6	0,04	3,2	0,039	< 0,8
20/11/01	< 0,14	635,9	62	0,4	5,5	43,9	4,6	0,05	3,2	0,030	0,9
04/12/01	< 0,2	711,3	57	< 0,4	6,4	50,5	4,7	0,05	3,4	0,030	1,0
18/12/01	< 0,17	652,2	55	< 0,4	5,7	40,2	4,3	0,05	3,0	0,024	0,9
02/01/02	< 0,22	663,1	54	0,5	5,8	45,5	4,5	0,05	2,3	0,030	< 0,9
15/01/02	< 0,15	717,7	55	0,4	5,8	46,5	4,2	0,04	2,1	0,033	0,9
29/01/02	< 0,12	699,6	50	0,3	6,3	43,3	4,3	0,03	2,2	0,033	0,9
12/02/02	< 0,16	779,6	49	< 0,3	6,9	43,3	4,3	0,04	2,2	0,034	< 0,7
26/02/02	< 0,18	792,9	80	0,6	6,9	46,6	4,8	0,05	3,0	0,042	1,0
13/03/02	< 0,19	724,5	85	0,7	5,5	35,0	4,5	0,04	3,1	0,037	< 0,8
26/03/02	0,20	638,2	117	0,4	5,5	36,7	4,7	0,04	4,2	0,037	0,7
10/04/02	< 0,19	824,8	91	0,4	5,8	35,6	4,7	0,04	3,3	0,037	0,9
23/04/02	0,21	736,0	110	0,2	11,0	37,2	4,3	0,04	3,5	0,033	0,6
07/05/02	0,34	765,0	142	0,5	6,9	41,0	5,5	0,04	4,6	0,043	1,5
21/05/02	0,24	810,9	151	0,5	6,7	38,5	5,7	0,04	5,2	0,043	1,5
04/06/02	0,25	792,3	137	0,7	6,3	39,5	5,4	0,04	4,5	0,043	1,0
18/06/02	0,29	832,7	153	0,5	6,2	36,0	5,5	0,02	4,8	0,045	1,1
02/07/02	0,38	799,8	183	0,7	6,2	40,9	6,0	0,04	5,6	0,050	1,3
16/07/02	0,33	823,7	199	0,8	6,3	38,5	5,8	< 0,03	5,5	0,044	1,1
06/08/02	0,39	899,3	185	0,6	6,3	40,4	5,6	0,05	5,4	0,045	1,1
27/08/02	0,27	739,3	135	0,6	5,5	41,1	4,6	0,04	4,1	0,041	1,2
10/09/02	0,27	759,9	140	0,4	5,6	43,5	4,7	0,05	4,6	0,042	0,9
01/10/02	0,16	759,2	129	0,4	6,5	35,5	4,5	< 0,03	4,4	0,039	0,7
22/10/02	0,22	753,5	126	0,4	5,5	39,2	4,2	0,02	3,8	0,045	1,1

Annexe 11

Résultats analytiques des échantillons de la **fraction basale du *S. purum* transplanté sous couvert** ; (Poids en g ; Concentration en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C)

Date	Poids	Li	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	V
06/11/01	4,20	0,22	244	674	471	604	855	7104	2016	1,45
20/11/01	3,34	0,19	281	648	383	464	821	8373	1809	1,25
04/12/01	3,19	0,21	258	693	435	542	824	7295	1994	1,43
18/12/01	3,34	0,20	284	646	398	485	822	7900	1836	1,35
02/01/02	3,42	0,17	265	629	349	423	801	8183	1833	1,16
15/01/02	3,18	0,20	246	660	419	523	835	8657	1916	1,27
29/01/02	3,39	0,20	275	661	407	496	805	8030	1969	1,30
12/02/02	3,14	0,17	273	642	348	427	800	8474	1891	1,18
26/02/02	2,84	0,23	275	660	444	554	821	8835	1800	1,49
13/03/02	3,39	0,21	272	671	435	532	823	8880	1920	1,42
26/03/02	2,20	0,27	214	727	556	742	873	6750	2028	1,65
10/04/02	2,89	0,20	205	697	431	525	841	8062	1975	1,35
23/04/02	2,50	0,22	244	692	494	675	847	6666	2069	1,45
07/05/02	2,40	0,28	233	865	554	676	991	8472	2337	1,60
21/05/02	2,90	0,28	175	842	553	683	886	8237	2178	1,60
04/06/02	2,50	0,22	182	836	456	543	897	9343	2122	1,38
18/06/02	2,40	0,24	162	874	488	595	904	9728	2126	1,45
02/07/02	2,10	0,29	133	863	571	679	879	7781	2289	1,64
16/07/02	2,30	0,28	110	861	576	663	900	8353	2286	1,69
06/08/02	2,20	0,26	116	900	516	627	972	9777	2339	1,48
27/08/02	2,60	0,21	58	716	401	444	810	7453	2099	1,32
10/09/02	2,30	0,22	92	714	495	660	932	6747	2157	1,48
01/10/02	2,60	0,23	114	722	473	602	933	8052	2140	1,34
22/10/02	3,60	0,27	106	636	481	528	788	7371	1934	1,54

Date	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Hg	Pb
06/11/01	0,55	483,0	256	1,2	4,5	32,4	4,2	0,07	8,8	0,052	2,2
20/11/01	0,35	426,8	203	1,0	4,4	31,8	3,9	0,06	7,2	0,049	1,8
04/12/01	0,52	478,3	237	1,0	4,5	32,4	4,1	0,07	8,7	0,052	2,3
18/12/01	0,43	440,7	216	0,9	4,6	33,5	3,9	0,05	7,5	0,049	2,0
02/01/02	0,36	442,5	191	0,6	3,8	30,9	3,7	0,05	5,7	0,048	1,7
15/01/02	0,43	471,0	220	1,0	4,3	29,7	4,0	0,06	6,9	0,050	1,8
29/01/02	0,42	459,7	218	0,8	4,2	30,0	4,0	0,06	7,0	0,052	1,9
12/02/02	0,43	458,5	184	0,8	3,8	28,6	3,6	0,07	6,1	0,051	1,9
26/02/02	0,55	450,7	234	1,0	4,3	31,5	3,8	0,05	7,6	0,055	1,5
13/03/02	0,48	470,7	233	0,9	4,6	29,5	4,0	0,06	6,6	0,053	1,6
26/03/02	0,70	494,1	312	1,0	4,8	34,3	4,2	0,06	8,8	0,058	2,0
10/04/02	0,54	496,9	224	1,1	4,1	29,0	3,9	0,05	6,5	0,052	1,7
23/04/02	0,65	508,2	264	0,8	7,2	31,4	4,1	0,05	7,6	0,054	1,8
07/05/02	0,78	566,6	305	1,0	6,0	36,3	4,8	0,04	8,4	0,061	2,1
21/05/02	0,65	568,9	303	1,1	5,6	32,8	4,8	0,06	8,5	0,060	1,7
04/06/02	0,61	555,3	243	1,0	5,2	32,1	4,5	0,05	7,7	0,057	1,7
18/06/02	0,50	571,5	258	0,9	5,0	31,1	4,4	< 0,03	7,3	0,057	1,7
02/07/02	0,73	599,9	302	1,2	5,5	33,2	4,9	0,06	8,1	0,063	1,9
16/07/02	0,71	601,2	307	1,2	5,5	32,5	4,8	0,05	8,2	0,063	2,0
06/08/02	0,63	632,4	269	1,1	5,2	33,5	4,6	0,03	7,8	0,061	1,5
27/08/02	0,78	560,5	242	1,0	4,6	32,4	3,8	0,07	6,3	0,060	1,5
10/09/02	0,57	582,9	278	0,9	5,2	34,2	4,2	0,06	7,3	0,060	1,7
01/10/02	0,58	562,4	247	0,8	5,0	32,3	4,3	0,04	9,1	0,059	1,6
22/10/02	0,65	505,9	301	1,0	4,5	29,5	3,7	0,05	6,8	0,067	1,8

Annexe 11

Résultats analytiques des échantillons de la **fraction apicale du *S. purum* transplanté hors couvert** ; (Poids en g ; Concentration en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C)

Date	Poids	Li	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	V
10/04/02	1,16	0,06	596	1811	91	106	1154	15357	2338	0,31
23/04/02	1,40	0,08	739	1808	118	167	1238	13111	2413	0,41
07/05/02	1,20	0,09	636	2370	148	186	1150	12961	2971	0,48
21/05/02	1,30	0,12	391	2377	215	278	1093	10207	3075	0,58
04/06/02	1,20	0,12	221	2462	223	276	1092	7665	3339	0,66
18/06/02	1,10	0,12	171	2190	231	282	1256	10225	3122	0,69
02/07/02	1,40	0,16	119	2108	295	368	1167	10540	3127	0,87
16/07/02	1,10	0,16	64	2129	317	401	1186	8895	3293	0,92
06/08/02	1,20	0,18	67	1982	355	444	1229	9378	3242	1,05
27/08/02	1,30	0,21	47	1558	355	440	1118	7106	2962	1,10
10/09/02	1,50	0,20	55	1487	402	567	1221	6726	2960	1,38
01/10/02	1,40	0,24	76	1500	471	658	1208	6891	3122	1,30
22/10/02	1,30	0,22	79	1439	372	434	1046	8335	2906	1,20
28/01/03	1,20	0,12	373	1456	218	289	1261	11957	2721	0,83

Date	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Hg	Pb
10/04/02	< 0,15	930,8	61		6,7	39,6	5,1	0,04	2,9	0,036	< 0,6
23/04/02	0,16	1008,3	79	0,2	8,9	43,4	5,4	< 0,03	6,0	0,035	0,7
07/05/02	0,12	1176,3	99	0,5	9,7	48,9	6,9	0,04	4,9	0,035	1,2
21/05/02	0,27	1252,0	131	0,5	8,2	48,5	7,0	0,02	5,0	0,038	1,1
04/06/02	0,22	1292,9	136	0,5	8,3	55,2	7,7	0,06	5,7	0,041	1,3
18/06/02	0,22	1234,7	137	0,6	8,2	50,7	7,3	0,05	5,6	0,045	1,3
02/07/02	0,36	1066,6	169	0,8	7,7	53,8	7,6	0,06	6,4	0,042	1,3
16/07/02	0,42	1216,2	185	0,7	8,3	51,3	7,8	0,04	6,7	0,044	1,1
06/08/02	0,44	1205,2	201	0,7	8,1	51,7	7,7	0,06	7,2	0,041	1,3
27/08/02	0,43	1014,8	237	0,8	7,6	56,6	6,7	0,05	6,9	0,043	1,8
10/09/02	0,51	999,4	239	0,7	8,0	51,5	7,0	0,11	7,3	0,041	1,6
01/10/02	0,61	1074,4	265	0,9	8,6	54,4	7,4	0,06	8,7	0,042	1,6
22/10/02	0,57	925,3	241	0,8	7,2	55,7	6,5	0,07	7,3	0,044	1,6
28/01/03	0,28	887,6	143	0,5	6,9	49,4	5,6	0,06	6,1	0,049	1,3

Annexe 11

Résultats analytiques des échantillons de la **fraction basale du *S. purum* transplanté hors couvert** ; (Poids en g ; Concentration en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de mousse sèche à 40°C)

Date	Poids	Li	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	V
10/04/02	2,63	0,16	337	771	314	384	756	10116	1927	1,13
23/04/02	3,00	0,17	387	798	350	480	797	9173	1992	1,09
07/05/02	3,10	0,22	422	978	427	511	785	9819	2249	1,24
21/05/02	3,00	0,23	395	1009	456	558	811	9887	2297	1,29
04/06/02	2,80	0,22	355	1027	433	514	810	9483	2360	1,25
18/06/02	2,40	0,21	352	1002	387	451	812	10187	2297	1,15
02/07/02	2,80	0,23	393	1019	458	556	810	11625	2268	1,28
16/07/02	2,40	0,22	338	1074	438	528	795	10403	2469	1,23
06/08/02	3,00	0,26	330	1084	472	566	823	10166	2558	1,27
27/08/02	3,00	0,19	144	946	354	383	684	7476	2403	1,05
10/09/02	3,40	0,19	182	952	391	526	821	7196	2364	1,17
01/10/02	3,30	0,23	203	959	445	591	808	7615	2452	1,23
22/10/02	2,90	0,19	146	916	373	454	715	7071	2400	1,19
28/01/03	2,10	0,19	155	810	435	549	644	5808	2496	1,33

Date	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Hg	Pb
10/04/02	0,28	524,4	166	0,7	3,8	28,8	4,0	0,05	6,4	0,044	1,4
23/04/02	0,42	558,9	189	0,7	5,0	31,4	4,1	0,06	7,2	0,045	1,5
07/05/02	0,50	673,3	229	1,0	5,2	32,8	4,8	0,03	8,6	0,047	1,9
21/05/02	0,63	707,5	238	1,1	5,1	33,4	4,9	0,02	8,2	0,048	1,9
04/06/02	0,58	710,6	229	1,0	5,2	34,7	5,1	0,06	8,6	0,053	1,6
18/06/02	0,38	695,7	203	1,1	4,7	33,2	4,8	0,03	7,2	0,052	1,2
02/07/02	0,52	650,2	237	1,0	4,7	34,1	5,2	0,05	14,5	0,054	1,5
16/07/02	0,68	757,6	228	1,1	4,8	34,1	5,3	0,04	8,3	0,053	1,6
06/08/02	0,59	778,9	241	1,0	4,7	35,1	5,3	0,04	8,9	0,051	1,6
27/08/02	0,48	703,2	211	0,9	4,4	37,5	4,6	0,05	7,2	0,054	1,7
10/09/02	0,53	691,7	213	0,7	4,7	35,8	4,9	0,05	7,5	0,050	1,3
01/10/02	0,47	737,8	231	0,5	5,2	35,4	5,0	0,06	7,9	0,052	1,4
22/10/02	0,54	672,2	222	0,8	4,2	36,0	4,9	0,05	7,6	0,055	1,8
28/01/03	0,67	664,0	253	0,8	3,5	36,1	4,8	0,04	8,2	0,064	1,7

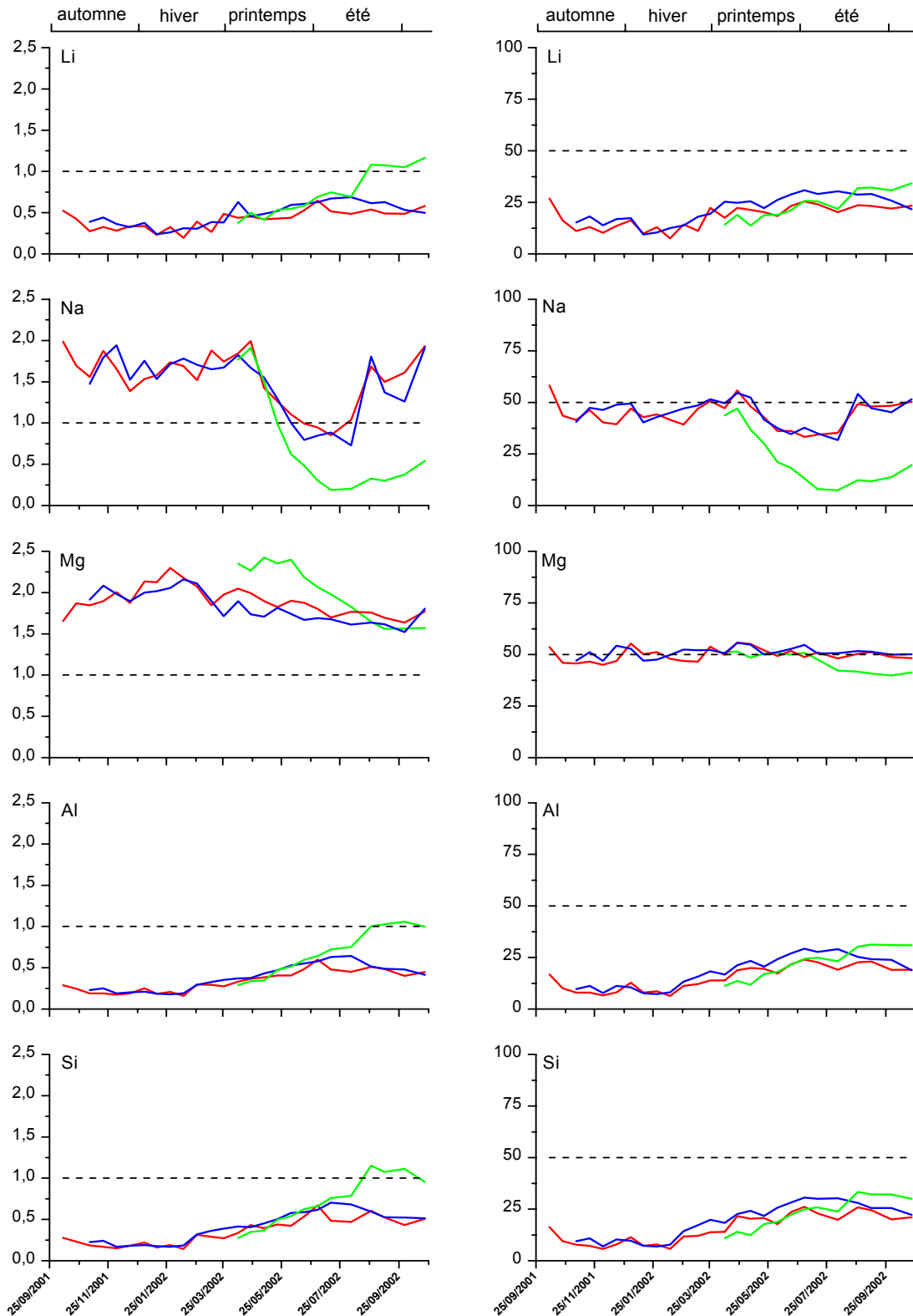
Annexe 12

Comparaison des valeurs de concentration relevées dans les trois populations de *S. purum*

	Autoclavés / Transplant sous couvert (n = 13)				Autoclavés / Transplant hors couvert (n = 13)				Transplant sous couvert / hors couvert (n = 13)			
	Fraction agricole		Bain orlier		Fraction agricole		Bain orlier		Fraction agricole		Bain orlier	
	Corrélation de Spearman	Test des signes Aut. & T.se	Corrélation de Spearman	Test des signes Aut. & T.se	Corrélation de Spearman	Test des signes Aut. & T.se	Corrélation de Spearman	Test des signes Aut. & T.se	Corrélation de Spearman	Test des signes T.se & T.ho	Corrélation de Spearman	Test des signes T.se & T.ho
Li	X	<	X	N.S.	X	N.S.	XX	>>	N.S.	N.S.	X	N.S.
Na	XXX	>>>	XXX	>>>	XXX	N.S.	XXX	<<	XXX	N.S.	XXX	<<
Mg	XXX	>>>	XXX	>>>	XX	<<<	XX	<<<	XXX	<<<	X	<<<
Al	XXX	1.S.	X	N.S.	N.S.	N.S.	XX	>	N.S.	N.S.	N.S.	>
Si	XXX	<<	N.S.	N.S.	X	N.S.	XXX	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
P	N.S.	1.S.	XX	<<	N.S.	<<	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	X	>>
K	X	>>	XX	>>>	XX	>	N.S.	N.S.	X	>	N.S.	N.S.
Ca	XXX	>>>	XXX	>>>	XX	<<	N.S.	<<	XX	N.S.	N.S.	<<
V	X	1.S.	N.S.	N.S.	X	N.S.	XX	>	N.S.	N.S.	N.S.	>
Cr	X	1.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
Mn	X	>>>	XXX	>>>	XX	<<<	X	N.S.	N.S.	N.S.	XX	<<<
Fe	XX	1.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	X	>>	N.S.	N.S.	N.S.	>
Ni	N.S.	1.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	X	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
Cu	X	1.S.	X	N.S.	XX	<<	X	N.S.	XXX	<<	XXX	<<
Zn	XXX	>>	XX	>>	N.S.	<<<	N.S.	<	N.S.	N.S.	N.S.	<<
Sr	XXX	>>	XXX	>	XX	<<	XXX	<<	X	N.S.	XX	<<<
Cd	N.S.	1.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
Ba	XXX	1.S.	X	N.S.	N.S.	<	XX	<	N.S.	N.S.	X	<
Hg	XX	>	N.S.	N.S.	X	N.S.	XX	>>	N.S.	N.S.	N.S.	>>>
Pb	X	1.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.

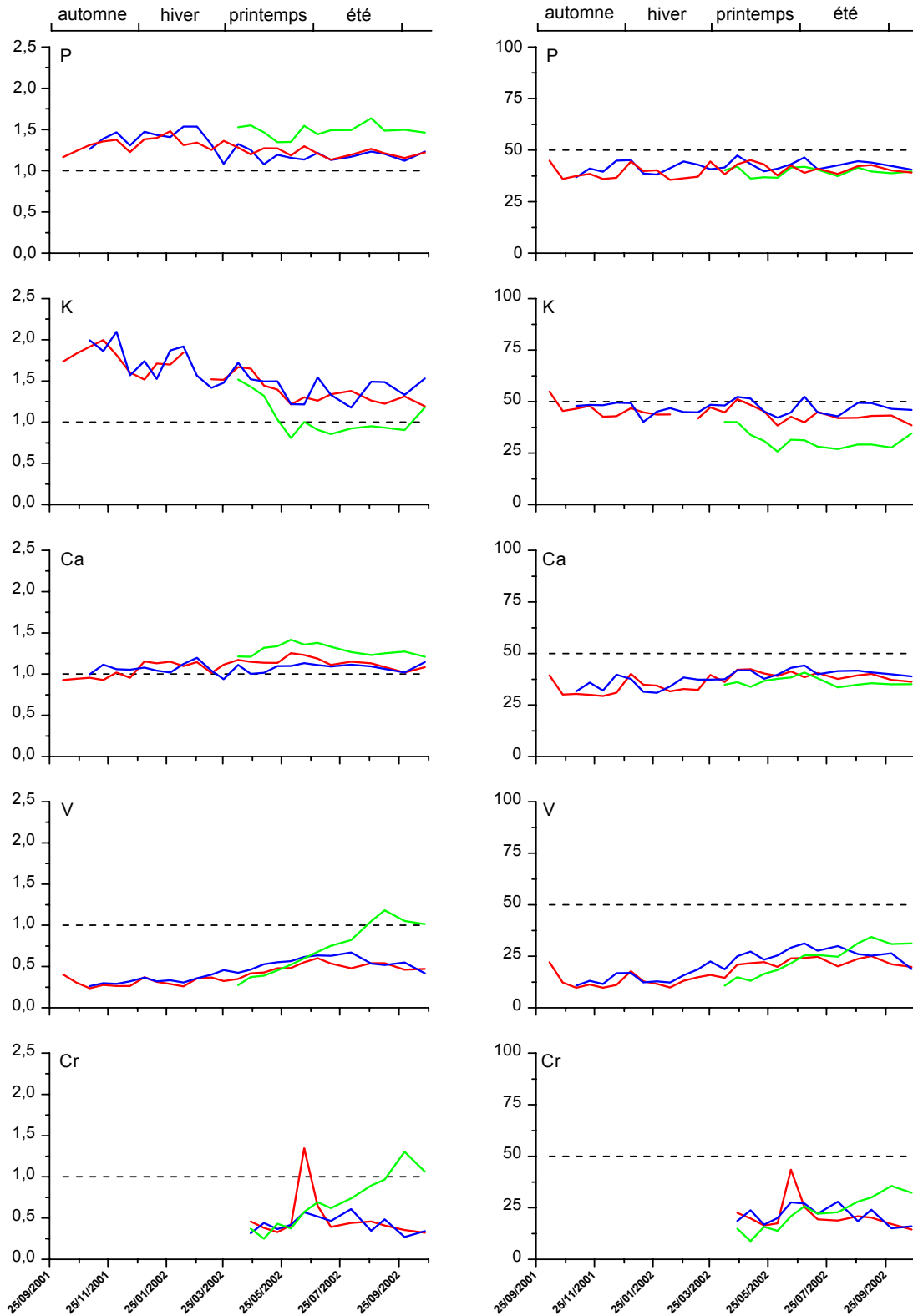
Annexe 13

Rapport des concentrations mesurées dans les différentes fractions du brin



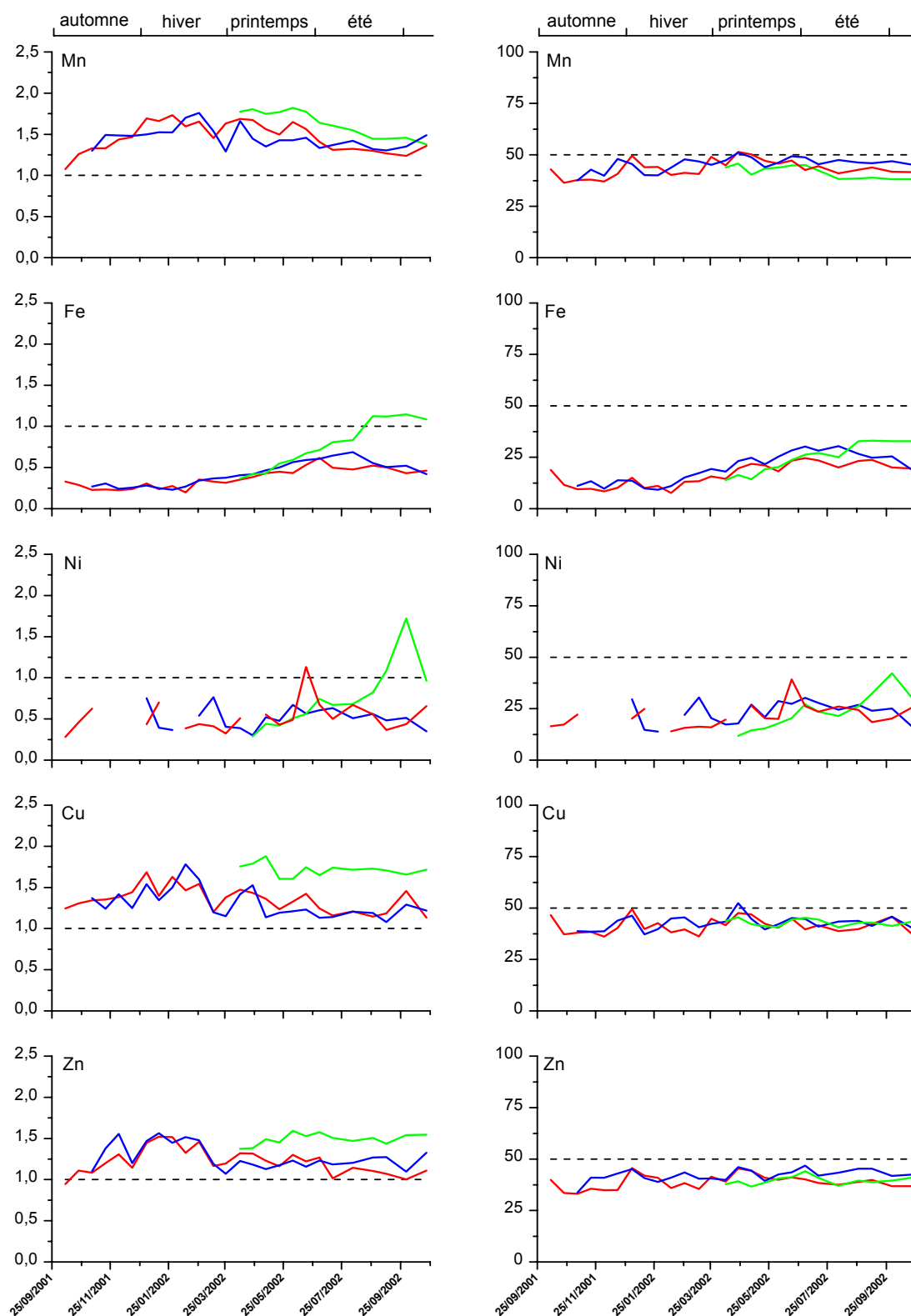
(Graphes de gauche) Suivi temporel du rapport entre la concentration de la fraction apicale et basale d'un échantillon de *S. purum* autochtone (—), transplanté sous couvert (—) et transplanté hors couvert (—) (Graphes de droite) Suivi temporel du rapport en pourcent entre les teneurs dans la fraction apicale et le brin entier d'un échantillon de *S. purum* autochtone (—), transplanté sous couvert (—) et transplanté hors couvert (—)

Annexe 13



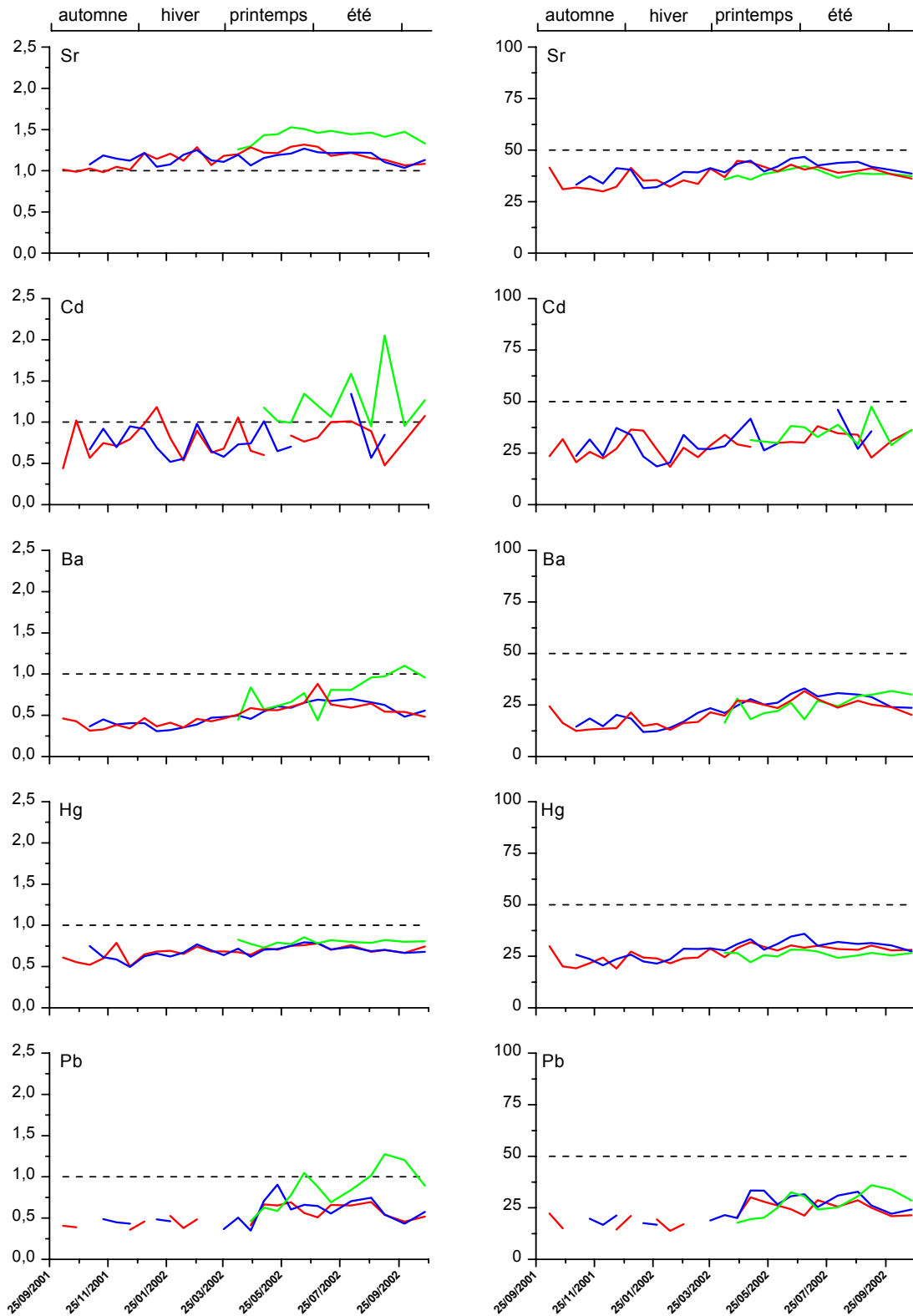
(Graphes de gauche) Suivi temporel du rapport entre la concentration de la fraction apicale et basale d'un échantillon de *S. purum* autochtone (—), transplanté sous couvert (—) et transplanté hors couvert (—) (Graphes de droite) Suivi temporel du rapport en pourcent entre les teneurs dans la fraction apicale et le brin entier d'un échantillon de *S. purum* autochtone (—), transplanté sous couvert (—) et transplanté hors couvert (—)

Annexe 13



(Graphes de gauche) Suivi temporel du rapport entre la concentration de la fraction apicale et basale d'un échantillon de *S. purum* autochtone (—), transplanté sous couvert (—) et transplanté hors couvert (—) (Graphes de droite) Suivi temporel du rapport en pourcent entre les teneurs dans la fraction apicale et le brin entier d'un échantillon de *S. purum* autochtone (—), transplanté sous couvert (—) et transplanté hors couvert (—)

Annexe 13



(Graphes de gauche) Suivi temporel du rapport entre la concentration de la fraction apicale et basale d'un échantillon de *S. purum* autochtone (—), transplanté sous couvert (—) et transplanté hors couvert (—) (Graphes de droite) Suivi temporel du rapport en pourcent entre les teneurs dans la fraction apicale et le brin entier d'un échantillon de *S. purum* autochtone (—), transplanté sous couvert (—) et transplanté hors couvert (—)

Annexe 15

Données météorologiques relevées sur le site de Vouzon

Prélèvements		Précipitation sur la période (mm)	Température sur la période (°C)			
Date début	Date fin		moyenne	médiane	maximale	minimale
11/12/2001	18/12/2001	0,2	-1,9	-1,3	4,6	-8,7
18/12/2001	25/12/2001	2	-2,0	-1,2	3,2	-10,6
25/12/2001	01/01/2002	42	1,7	0,6	10,1	-7,5
01/01/2002	08/01/2002	0	-0,2	-0,7	7,9	-6,2
08/01/2002	15/01/2002	9,4	4,1	4,6	9,1	-2,2
15/01/2002	22/01/2002	6,2	5,2	5,5	11,8	-1,4
22/01/2002	29/01/2002	12,8	9,0	9,5	14,4	3,6
29/01/2002	05/02/2002	5,6	9,7	9,8	17,4	4,0
05/02/2002	12/02/2002	12,8	8,0	8,6	15,4	-1,9
12/02/2002	19/02/2002	33,6	3,8	3,4	15,7	-2,9
19/02/2002	26/02/2002	23,8	6,8	7,2	12,6	-1,1
26/02/2002	05/03/2002	9,8	4,8	5,1	12,3	-4,1
05/03/2002	12/03/2002	1,2	7,9	8,0	18,7	-2,5
12/03/2002	19/03/2002	32,4	11,1	10,8	23,1	5,0
19/03/2002	26/03/2002	2,2	8,9	10,9	17,4	-3,4
26/03/2002	02/04/2002	0,2	9,2	8,4	22,4	-2,1
02/04/2002	09/04/2002	3,2	11,1	10,6	21,9	2,2
09/04/2002	16/04/2002	1,4	8,0	8,1	16,3	-1,1
16/04/2002	23/04/2002	1,2	11,3	10,6	23,9	-0,6
23/04/2002	30/04/2002	4,2	12,6	11,6	27,2	2,3
30/04/2002	07/05/2002	16,6	10,0	9,5	23,1	1,2
07/05/2002	14/05/2002	20,2	14,0	13,2	25,8	4,2
14/05/2002	21/05/2002	7,4	17,1	16,4	31,2	3,9
21/05/2002	28/05/2002	17	12,9	12,3	28,4	4,8
28/05/2002	04/06/2002	12	17,2	16,1	32,0	4,2
04/06/2002	11/06/2002	61,8	14,7	14,6	21,7	7,4
11/06/2002	18/06/2002	0,4	21,8	20,9	36,7	10,2
18/06/2002	25/06/2002	9,2	19,7	19,4	30,4	8,2
25/06/2002	02/07/2002	2	17,0	16,4	29,5	5,5
02/07/2002	09/07/2002	14	16,4	15,5	30,7	6,8
09/07/2002	16/07/2002	18,4	16,4	16,1	26,8	7,5
16/07/2002	23/07/2002	0	20,1	20,6	32,4	7,9
23/07/2002	30/07/2002	1,2	23,0	22,2	37,5	10,7
30/07/2002	06/08/2002	23	17,0	16,4	27,1	7,7
06/08/2002	13/08/2002	5,6	16,7	15,7	26,5	7,2
13/08/2002	20/08/2002	21,4	22,6	21,0	35,7	10,8
20/08/2002	27/08/2002	23,8	16,9	16,1	25,9	8,6
27/08/2002	03/09/2002	11	17,6	17,2	26,7	8,1
03/09/2002	10/09/2002	12,4	16,0	14,8	24,6	9,2
10/09/2002	17/09/2002	0	14,1	12,8	24,7	6,1
17/09/2002	24/09/2002	2	14,3	14,25	27,6	4,1
24/09/2002	01/10/2002	0,6	10,2	8,6	24,7	-0,1
01/10/2002	08/10/2002	4,2	12,0	12,6	24,5	1,2
08/10/2002	15/10/2002	3,8	11,4	11,8	21,7	1,9
15/10/2002	22/10/2002	24,6	10,3	11,4	19,6	0,6

Annexe 16

Flux de retombées atmosphériques totales mesurés sur le site de Vouzon

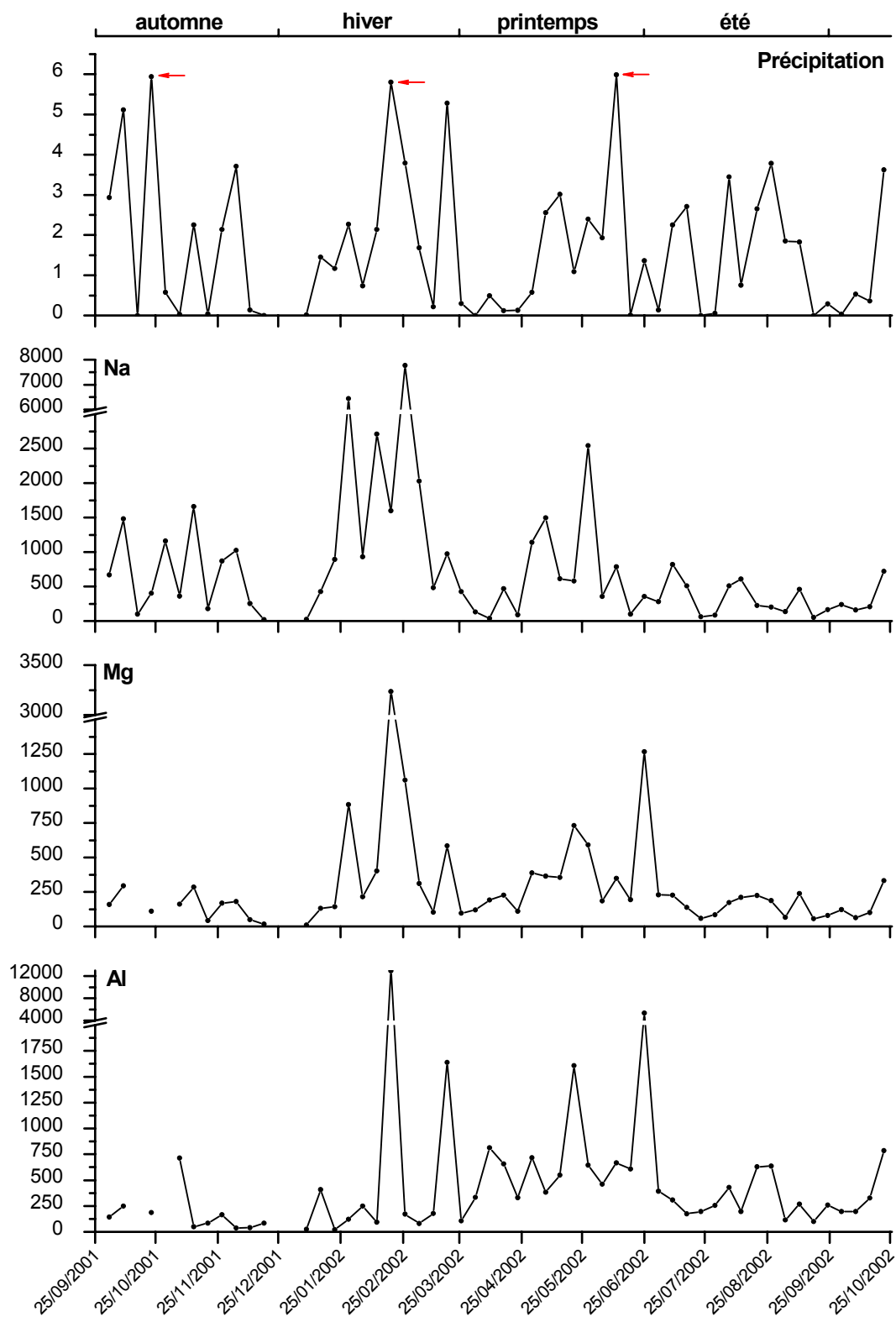
Prélèvements		Pluie mm.j ⁻¹	Na µg.m ⁻² .j ⁻¹	Mg µg.m ⁻² .j ⁻¹	Al µg.m ⁻² .j ⁻¹	Si µg.m ⁻² .j ⁻¹	P µg.m ⁻² .j ⁻¹	S µg.m ⁻² .j ⁻¹	K µg.m ⁻² .j ⁻¹	Ca µg.m ⁻² .j ⁻¹
Date début	Date fin									
25/09/2001	02/10/2001	2,93	670	159	142	474	38	1118	204	356
02/10/2001	09/10/2001	5,11	1482	295	248	822	50	1184	231	460
09/10/2001	16/10/2001	0,00	100					72		143
16/10/2001	23/10/2001	5,94	401	109	186	458	17	716	92	189
23/10/2001	30/10/2001	0,58	1160					281		119
30/10/2001	06/11/2001	0,03	360	162	714	2003	7	210	120	302
06/11/2001	13/11/2001	2,25	1657	285	49	72	17	1049	216	301
13/11/2001	20/11/2001	0,04	175	43	85	264		459	43	124
20/11/2001	27/11/2001	2,14	870	167	165	486	10	1047	112	147
27/11/2001	04/12/2001	3,71	1023	179	39	171	30	727	136	92
04/12/2001	11/12/2001	0,14	254	50	41	145		113	32	64
11/12/2001	18/12/2001	0,00	19	17	86	363		76	23	134
18/12/2001	02/01/2002	2,27	145	31	35	169	3	< 111	7	< 15
02/01/2002	08/01/2002	0,02	23	10	25	84		< 65	13	22
08/01/2002	15/01/2002	1,45	426	130	409	1078	32	416	101	102
15/01/2002	22/01/2002	1,17	893	143	22	116	19	451	77	83
22/01/2002	29/01/2002	2,27	6436	884	123	472	35	1135	528	426
29/01/2002	05/02/2002	0,74	932	214	248	981	55	761	260	363
05/02/2002	12/02/2002	2,14	2710	403	93	327	17	659	195	213
12/02/2002	19/02/2002	5,80	1600	3236	12956	36434	89	2570	1868	3751
19/02/2002	26/02/2002	3,79	7774	1061	173	757	30	1381	484	442
26/02/2002	05/03/2002	1,68	2029	311	80	347	27	510	168	196
05/03/2002	12/03/2002	0,22	483	103	179	800	10	351	78	154
12/03/2002	19/03/2002	5,28	972	583	1638	4558	69	1843	453	1356
19/03/2002	26/03/2002	0,30	427	95	107	505	60	343	141	141
26/03/2002	02/04/2002	0,00	130	119	335	1307	160	245	332	406
02/04/2002	09/04/2002	0,49	37	192	813	3855	169	329	441	816
09/04/2002	16/04/2002	0,12	466	227	658	3493	160	744	410	990
16/04/2002	23/04/2002	0,13	88	109	329	1806	196	237	390	266
23/04/2002	30/04/2002	0,58	1141	387	716	3461	397	561	1191	699
30/04/2002	07/05/2002	2,56	1495	365	382	1356	229	750	655	391
07/05/2002	14/05/2002	3,01	611	356	548	2212	517	1677	1847	499
14/05/2002	21/05/2002	1,09	581	731	1607	4602	1162	921	2052	1257
21/05/2002	28/05/2002	2,40	2544	592	645	2126	296	1488	805	771
28/05/2002	04/06/2002	1,93	356	183	460	1509	103	902	329	367
04/06/2002	11/06/2002	5,99	784	349	666	1809	63	1450	299	583
11/06/2002	18/06/2002	0,01	97	195	606	1956	138	297	434	653
18/06/2002	25/06/2002	1,36	356	1267	5314	14589	168	1787	1173	3067
25/06/2002	02/07/2002	0,14	280	229	391	2116	455	258	1161	624
02/07/2002	09/07/2002	2,25	820	227	310	1286	134	1290	462	426
09/07/2002	16/07/2002	2,71	510	139	175	725	119	771	295	242
16/07/2002	23/07/2002	0,00	59	59	195	1432	138	119	307	279
23/07/2002	30/07/2002	0,06	85	83	257	1598	219	198	528	299
30/07/2002	06/08/2002	3,45	509	173	430	1626	96	1239	313	349
06/08/2002	12/08/2002	0,75	609	209	197	1122	604	920	1457	246
12/08/2002	20/08/2002	2,65	225	224	630	2123	608	1092	1223	401
20/08/2002	27/08/2002	3,78	202	188	637	2122	64	1406	261	437
27/08/2002	03/09/2002	1,85	137	67	117	487	127	1027	256	108
03/09/2002	10/09/2002	1,83	457	238	266	1134	239	675	1183	676
10/09/2002	17/09/2002	0,00	51	56	100	525	115	80	182	196
17/09/2002	24/09/2002	0,29	162	79	258	1237	28	226	155	323
24/09/2002	01/10/2002	0,03	239	122	196	1250	428	466	554	277
01/10/2002	08/10/2002	0,53	161	62	197	1066	25	591	117	181
08/10/2002	15/10/2002	0,36	206	101	326	1420	116	263	224	228
15/10/2002	22/10/2002	3,62	722	333	785	2433	147	1032	450	491

Annexe 16

Prélèvements		Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Ba	Hg	Pb
Date début	Date fin	µg.m ⁻² .j ⁻¹	µg.m ⁻² .j ⁻¹	µg.m ⁻² .j ⁻¹	µg.m ⁻² .j ⁻¹	µg.m ⁻² .j ⁻¹	µg.m ⁻² .j ⁻¹	µg.m ⁻² .j ⁻¹	µg.m ⁻² .j ⁻¹	ng.m ⁻² .j ⁻¹	µg.m ⁻² .j ⁻¹
25/09/2001	02/10/2001	4	1,28	7,3	59	1,4	15	1,3	1,9		2,01
02/10/2001	09/10/2001	5	1,37	8,7	74	< 1,1	32	2,1	1,5		1,53
09/10/2001	16/10/2001		0,09	2,3		0,3	4	0,5	0,6		0,05
16/10/2001	23/10/2001		1,01	4,1	46	< 1,1	< 16	0,8	0,9		1,09
23/10/2001	30/10/2001		0,23	1,3		0,6	5	1,0	0,5		0,07
30/10/2001	06/11/2001	17	0,41	3,8	150	0,7	5	1,5	1,6		0,59
06/11/2001	13/11/2001		1,25	11,0	30	1,7	17	2,1	1,8		1,75
13/11/2001	20/11/2001		0,38	2,3	44	0,9	17	0,6	0,9		1,96
20/11/2001	27/11/2001	5	1,55	3,0	51	1,6	14	1,0	1,2		2,27
27/11/2001	04/12/2001		0,79	2,1	17	< 0,8	< 12	0,9	0,3		1,06
04/12/2001	11/12/2001		0,13	1,0	14	0,3	< 4	0,3	0,5		0,30
11/12/2001	18/12/2001	3	0,16	1,5	32	0,2	< 3	0,3	0,4		0,34
18/12/2001	02/01/2002	1	< 0,1	0,3	8	< 0,5	< 7	0,1	< 0,1		0,09
02/01/2002	08/01/2002		0,06	0,3		< 0,3	< 4	0,1	0,2		0,13
08/01/2002	15/01/2002	8	0,42	2,0	72	1,4	< 7	0,8	1,2		0,48
15/01/2002	22/01/2002		0,29	1,4	10	< 0,4	< 6	0,7	0,7		0,32
22/01/2002	29/01/2002	4	0,90	20,5	43	0,9	< 9	4,3	0,9		0,33
29/01/2002	05/02/2002	9	0,60	14,7	74	0,9	6	1,4	1,7		0,69
05/02/2002	12/02/2002	2	0,75	2,9	30	0,8	< 9	2,1	0,6		0,14
12/02/2002	19/02/2002	281	3,83	34,7	2569	2,0	22	17,4	24,9		3,80
19/02/2002	26/02/2002	7	0,96	5,2	75	1,6	< 12	5,2	1,0		0,33
26/02/2002	05/03/2002	3	0,30	2,2	30	0,9	< 7	1,8	0,6		0,34
05/03/2002	12/03/2002	7	0,26	1,7	43	0,5	< 4	0,7	0,6		0,43
12/03/2002	19/03/2002	42	1,88	13,9	420	1,3	18	4,8	7,6	20,75	2,08
19/03/2002	26/03/2002	3	0,36	2,8	36	0,4	< 4	0,6	0,5	4,84	0,39
26/03/2002	02/04/2002	12	0,18	25,4	87	0,8	5	0,9	1,1	3,85	0,37
02/04/2002	09/04/2002	36	0,39	14,5	238	1,2	7	1,5	2,3	6,50	0,87
09/04/2002	16/04/2002	34	0,86	11,1	224	1,8	11	2,2	2,2	5,73	1,33
16/04/2002	23/04/2002	17	0,19	8,1	105	0,9	5	0,5	0,8	7,15	0,38
23/04/2002	30/04/2002	38	0,50	31,7	269	1,8	11	2,2	2,1	5,81	0,80
30/04/2002	07/05/2002	12	0,35	17,1	115	1,0	< 10	2,1	2,4	7,46	0,56
07/05/2002	14/05/2002	24	1,67	49,5	192	3,8	19	2,0	3,2	23,00	2,62
14/05/2002	21/05/2002	48	0,83	36,8	471	4,7	41	5,3	4,8	7,66	0,56
21/05/2002	28/05/2002	20	1,45	16,6	173	3,7	16	3,4	2,6	23,03	0,81
28/05/2002	04/06/2002	12	0,72	8,2	118	2,3	16	1,5	2,5		1,38
04/06/2002	11/06/2002	15	1,96	11,1	204	< 1,5	< 18	2,7	3,1	5,23	2,19
11/06/2002	18/06/2002	18	0,24	12,4	144	0,7	4	2,0	1,6	3,80	0,29
18/06/2002	25/06/2002	134	2,74	37,6	1266	3,8	18	10,5	12,5	11,57	2,21
25/06/2002	02/07/2002	20	0,23	26,9	122	2,1	15	1,0	1,3	3,53	0,76
02/07/2002	09/07/2002	11	0,91	21,1	101	2,0	11	1,4	1,9	11,98	2,16
09/07/2002	16/07/2002	6	0,49	11,3	68	2,8	< 11	0,8	1,1	5,07	1,59
16/07/2002	23/07/2002	11	0,09	7,0	70	0,9	6	0,5	1,0	3,13	0,45
23/07/2002	30/07/2002	14	0,25	7,6	78	0,9	7	0,5	0,8	4,23	0,65
30/07/2002	06/08/2002	11	0,87	6,8	93	2,3	< 13	1,1	1,1	15,82	2,52
06/08/2002	12/08/2002	10	0,23	8,0	64	2,6	15	0,6	0,9	10,82	0,66
12/08/2002	20/08/2002	16	0,54	15,8	128	2,5	14	1,1	1,8	26,84	1,83
20/08/2002	27/08/2002	18	1,75	7,6	174	2,9	18	1,4	2,4	15,32	4,90
27/08/2002	03/09/2002	4	1,08	6,1	47	1,8	12	0,3	0,9	9,21	2,60
03/09/2002	10/09/2002	11	0,37	700,1	86	1,9	18	2,2	3,2	12,63	0,79
10/09/2002	17/09/2002	4	0,07	11,8	39	0,5	4	0,3	0,5	6,05	0,20
17/09/2002	24/09/2002	12	0,27	11,1	83	0,7	< 4	0,7	1,0	4,30	0,63
24/09/2002	01/10/2002	13	0,19	9,9	71	1,9	10	0,6	0,7	6,37	0,42
01/10/2002	08/10/2002	9	0,53	3,8	60	0,8	< 5	0,6	0,9		1,80
08/10/2002	15/10/2002	13	0,25	7,5	88	1,8	< 5	0,8	0,8		0,52
15/10/2002	22/10/2002	20	0,91	13,7	174	2,1	< 13	2,2	2,7		1,35

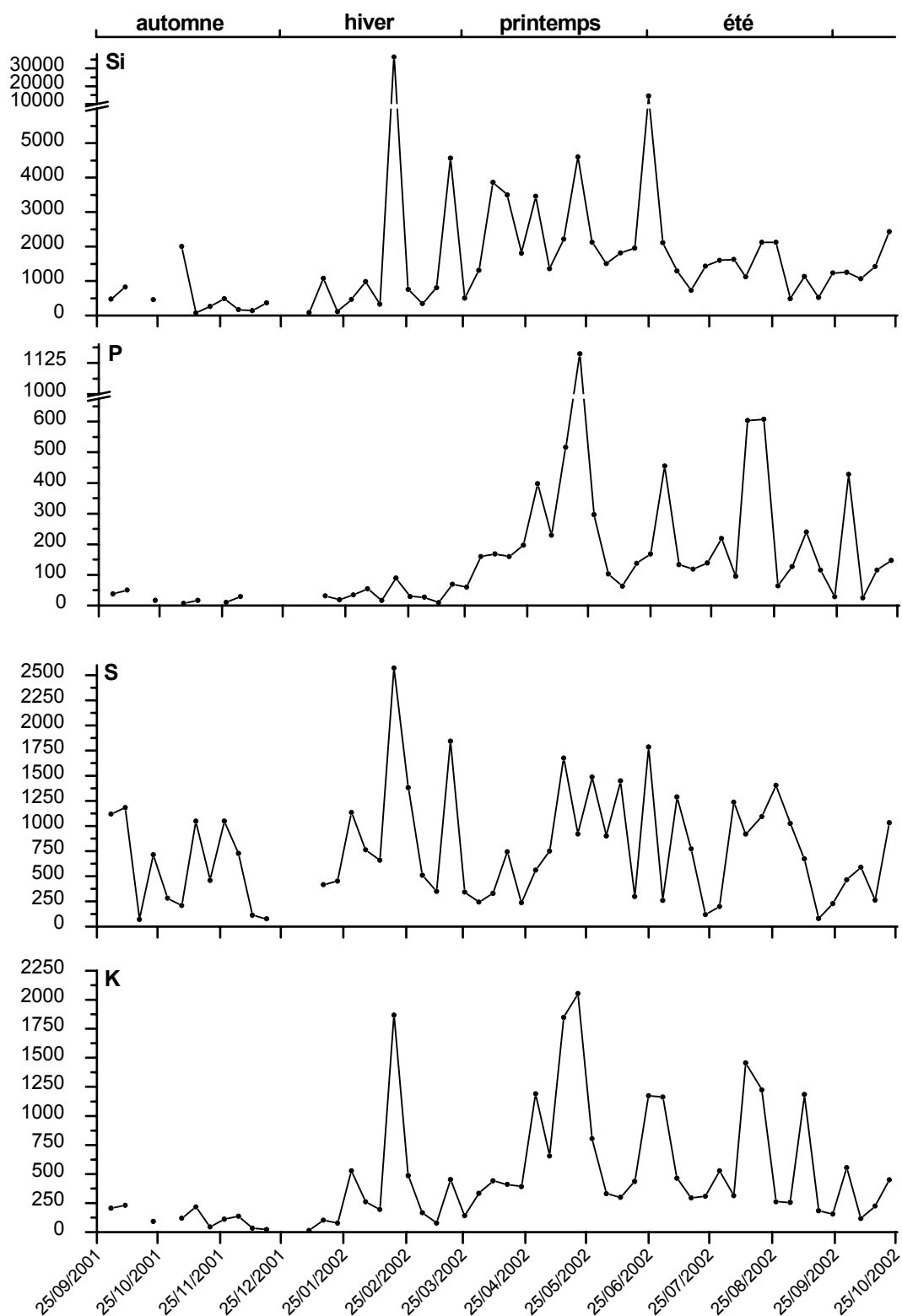
Annexe 17

Evolution temporelle des flux de retombées atmosphériques totales mesurés sur le site de Vouzon



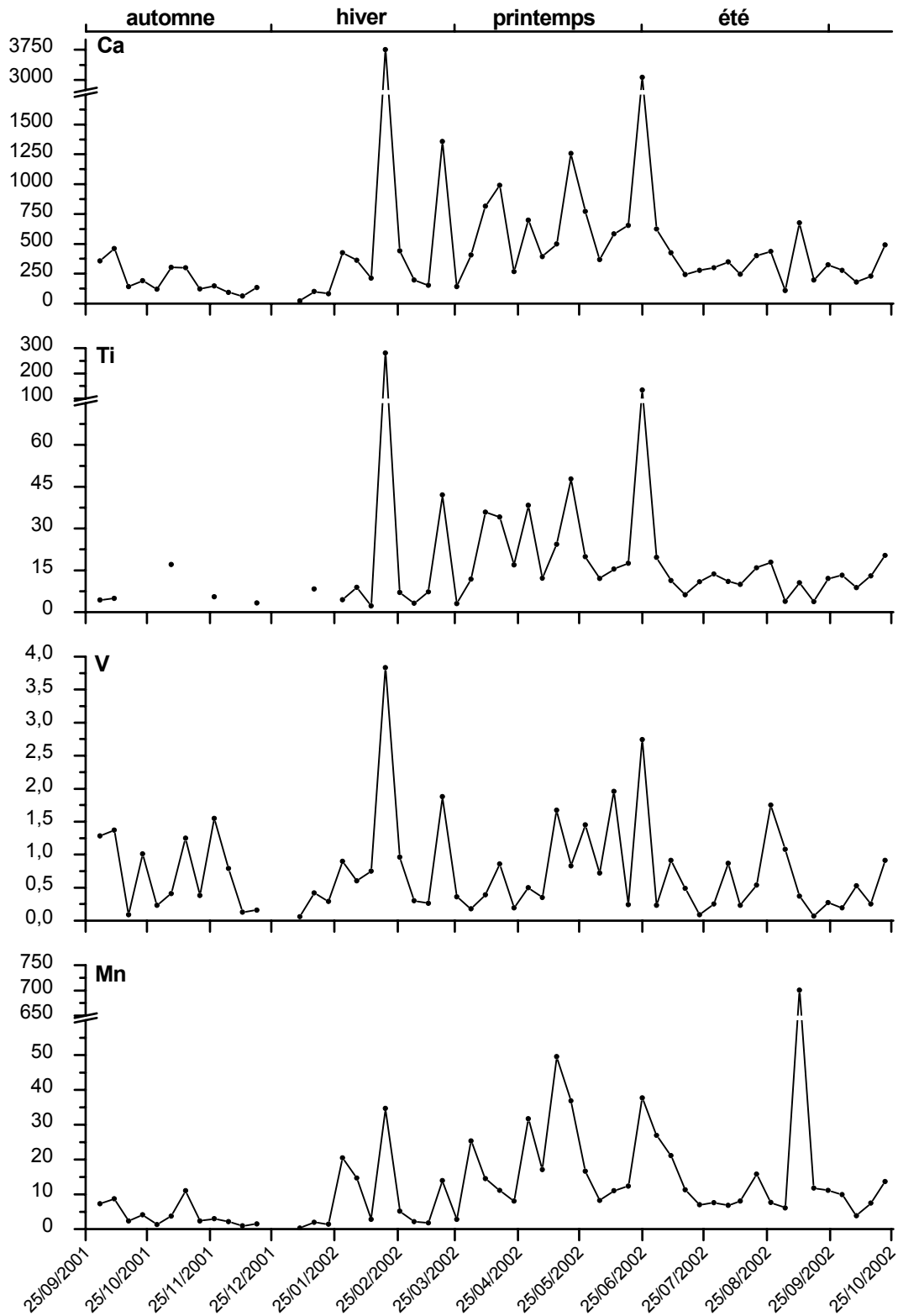
Evolution temporelle du flux de précipitation (mm.j⁻¹) et des teneurs atmosphériques en sodium, magnésium et aluminium (µg.m⁻².j⁻¹). Les flèches rouges indiquent les épisodes où le flacon collecteur a débordé.

Annexe 17



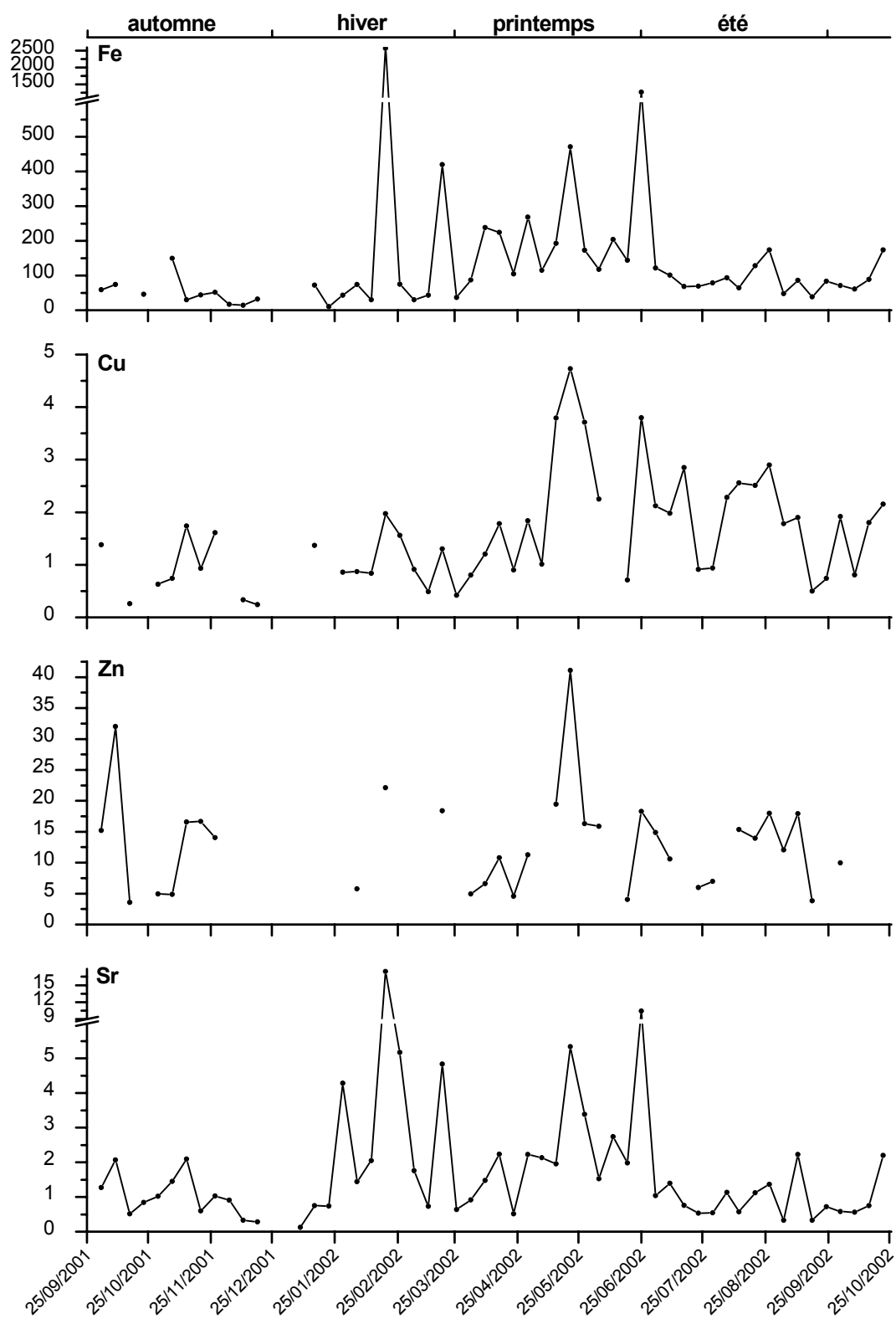
Evolution temporelle du flux atmosphérique ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) en silicium, phosphore, soufre et potassium

Annexe 17



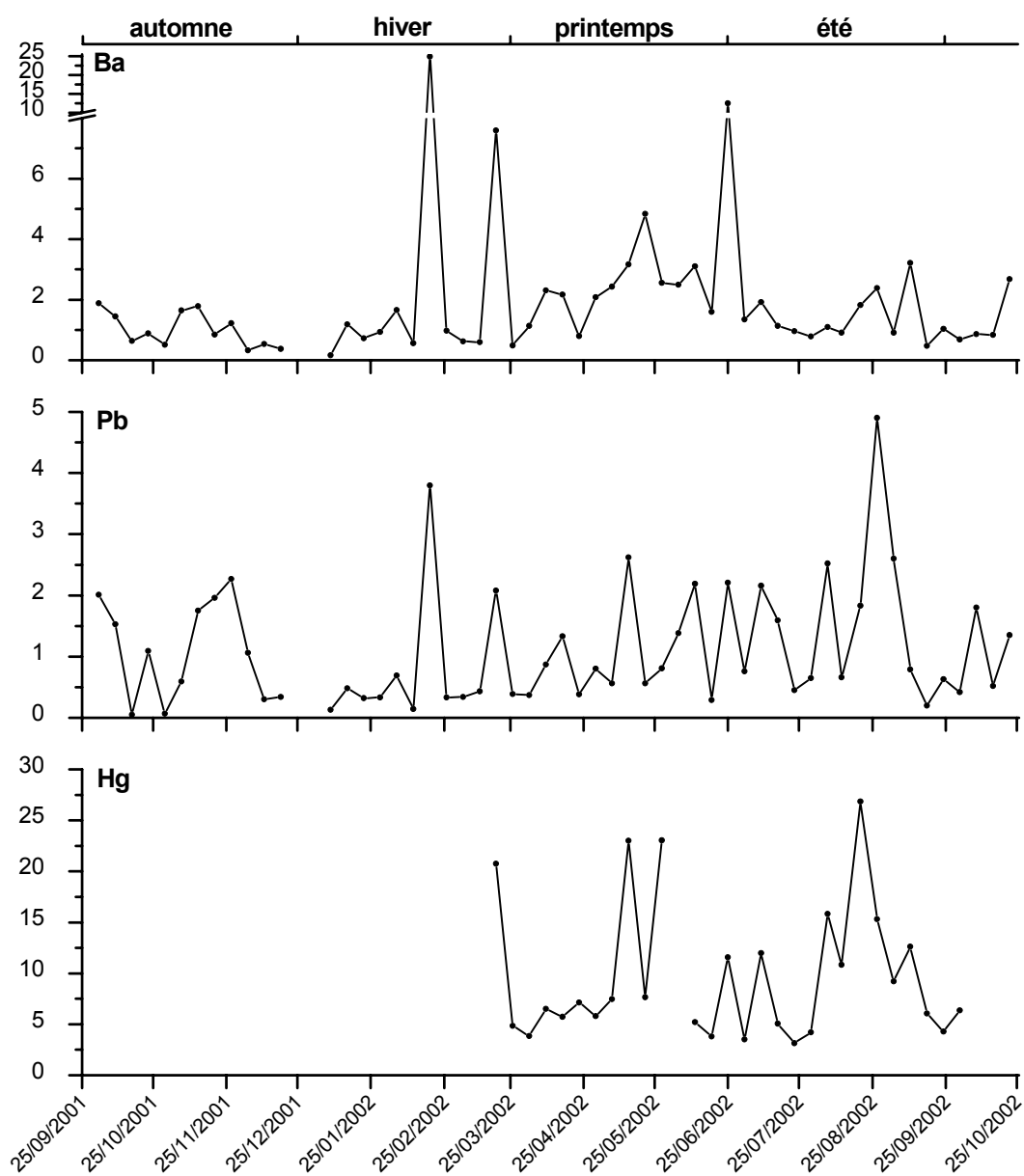
Evolution temporelle du flux atmosphérique ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) en calcium, titane, vanadium et manganèse

Annexe 17



Evolution temporelle du flux atmosphérique ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) en fer, cuivre, zinc et strontium

Annexe 17



Evolution temporelle du flux atmosphérique en baryum ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$), plomb ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) et mercure ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$)

Annexe 19

Concentrations élémentaires ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) mesurées dans les mousses suite à l'aspersion de solutions contaminées

Echantillon témoin ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Type d'échantillon	Date	Masse fraction (g)	Na	Mg	Ca	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Pb
F. apicale	25/06/02	2,3	179	1644	2597	0,75	0,32	145	0,17	0,4	9,4	38,0	5,9	< 0,03	4,8	0,6
F. apicale	25/06/02	2,3	179	1644	2597	0,75	0,32	145	0,17	0,4	9,4	38,0	5,9	< 0,03	4,8	0,6
F. apicale	27/06/02	2,4	171	1616	2503	0,75	0,35	144	0,22	0,5	7,5	37,6	5,6	0,04	4,9	0,8
F. apicale	02/07/02	1,9	200	1625	2571	0,78	0,35	153	0,20	0,5	6,9	43,1	5,9	0,05	5,3	0,5
F. apicale	09/07/02	2,1	172	1740	2864	0,86	0,34	165	0,26	0,6	9,5	44,9	6,2	0,03	5,2	0,7
F. apicale	23/07/02	1,9	162	1697	2715	0,72	0,33	138	0,24	0,6	8,1	39,7	5,8	0,03	5,0	0,8
F. apicale	06/08/02	2,1	162	1671	2724	0,81	0,37	156	0,20	0,7	7,6	42,2	5,8	0,05	5,3	0,7
F. apicale	10/09/02	2,1	220	1601	2737	0,81	0,30	150	0,27	0,4	9,9	45,8	5,9	0,06	5,2	0,6
F. apicale	22/10/02	2,1	460	1493	2442	0,69	0,21	127	0,16	0,5	7,1	40,9	5,0	0,03	4,1	0,7
F. apicale	28/01/03	1,6	776	1745	2603	0,29	< 0,09	52	< 0,09	0,3	6,3	54,7	4,7	< 0,02	19,4	0,5
F. basale	25/06/02	4,4	176	902	2110	1,41	0,70	280	0,32	0,9	7,0	33,2	4,4	0,04	8,0	1,9
F. basale	25/06/02	4,4	176	902	2110	1,41	0,70	280	0,32	0,9	7,0	33,2	4,4	0,04	8,0	1,9
F. basale	27/06/02	4,5	194	900	2093	1,41	0,68	276	0,33	1,0	5,8	32,2	4,4	0,05	7,8	1,8
F. basale	02/07/02	3,6	213	890	2095	1,33	0,64	254	0,35	1,2	5,6	33,2	4,5	0,05	7,6	1,4
F. basale	09/07/02	4,2	181	954	2346	1,55	0,67	291	0,41	1,1	7,6	38,0	4,8	0,04	8,1	1,9
F. basale	23/07/02	3,3	176	962	2346	1,42	0,60	273	0,29	1,1	6,6	37,2	4,7	0,06	8,0	1,7
F. basale	06/08/02	4,0	157	942	2380	1,53	0,69	287	0,41	1,1	6,2	37,0	4,8	0,06	8,3	1,9
F. basale	10/09/02	3,4	136	940	2495	1,56	0,67	291	0,32	1,0	8,6	41,7	5,2	0,07	9,6	2,1
F. basale	22/10/02	4,0	248	868	2276	1,55	0,78	314	0,36	1,1	6,3	36,7	4,7	0,05	8,9	1,8
F. basale	28/01/03	4,3	308	697	2391	1,41	0,61	262	0,40	1,1	4,0	36,9	4,3	0,05	12,8	1,9
Brin entier	25/06/02	6,7	177	1157	2277	1,19	0,57	234	0,27	0,7	7,9	34,8	4,9	0,03	6,9	1,5
Brin entier	25/06/02	6,7	177	1157	2277	1,19	0,57	234	0,27	0,7	7,9	34,8	4,9	0,03	6,9	1,5
Brin entier	27/06/02	6,9	186	1149	2236	1,18	0,56	230	0,29	0,8	6,4	34,1	4,8	0,04	6,8	1,4
Brin entier	02/07/02	5,5	208	1144	2259	1,14	0,54	219	0,30	1,0	6,0	36,6	5,0	0,05	6,8	1,1
Brin entier	09/07/02	6,3	178	1216	2519	1,32	0,56	249	0,36	0,9	8,2	40,3	5,3	0,04	7,2	1,5
Brin entier	23/07/02	5,2	171	1231	2481	1,17	0,51	224	0,27	0,9	7,1	38,1	5,1	0,05	6,9	1,4
Brin entier	06/08/02	6,1	159	1193	2499	1,28	0,58	242	0,34	0,9	6,7	38,8	5,2	0,06	7,3	1,5
Brin entier	10/09/02	5,5	168	1192	2588	1,27	0,53	237	0,30	0,8	9,1	43,2	5,4	0,07	7,9	1,5
Brin entier	22/10/02	6,1	321	1083	2333	1,26	0,58	249	0,29	0,9	6,6	38,2	4,8	0,04	7,3	1,4
Brin entier	28/01/03	5,9	435	981	2448	1,11	0,46	205	0,30	0,9	4,6	41,7	4,4	0,04	14,6	1,5

Annexe 19

Placette aspergée 1 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Type d'échantillon	Date	Masse fraction (g)	Na	Mg	Ca	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Pb
F. apicale	25/06/02	1,3	187	1703	2514	0,68	0,27	121	0,19	0,5	7,3	35,8	6,5	< 0,03	5,4	0,5
F. apicale	25/06/02	0,9	546	1790	2693	1,29	0,52	171	0,40	1,3	9,9	62,8	9,5	0,09	7,6	2,6
F. apicale	27/06/02	1,1	608	1900	2858	1,22	0,44	154	0,38	1,2	10,5	58,3	9,7	0,12	7,3	3,4
F. apicale	02/07/02	0,9	578	1814	2742	1,19	0,46	154	0,37	1,3	10,4	63,3	9,2	0,08	6,9	3,2
F. apicale	09/07/02	1,2	262	1760	2908	1,27	0,42	168	0,31	1,1	11,7	58,1	9,2	0,13	7,5	3,0
F. apicale	23/07/02	1,0	195	1673	2684	1,11	0,34	150	0,31	1,1	9,9	55,3	8,6	0,09	7,2	2,7
F. apicale	06/08/02	0,8	156	1593	2789	1,28	0,37	165	0,37	1,2	10,6	57,3	9,0	0,08	8,1	3,5
F. apicale	10/09/02	0,9	253	1584	2771	1,15	0,31	148	0,37	1,1	11,9	57,5	8,4	0,11	7,1	2,2
F. apicale	22/10/02	0,8	546	1535	2589	1,04	0,30	146	0,19	0,9	9,1	55,2	7,8	0,06	7,1	2,1
F. apicale	28/01/03	0,9	995	1739	2644	0,39	< 0,09	64	0,10	0,5	6,0	52,8	6,4	0,05	4,1	1,0
F. basale	25/06/02	2,3	334	948	2151	1,12	0,48	205	0,22	0,7	6,7	31,8	5,0	0,05	7,7	1,5
F. basale	25/06/02	2,0	372	916	2007	1,12	0,44	188	0,19	0,8	6,3	31,2	5,1	0,04	7,2	1,3
F. basale	27/06/02	2,4	377	960	2156	1,16	0,50	201	0,28	0,7	5,5	33,1	5,3	0,05	7,9	1,5
F. basale	02/07/02	2,2	416	878	1999	1,04	0,38	172	0,22	0,7	4,8	30,4	4,9	0,04	6,9	1,5
F. basale	09/07/02	2,5	357	984	2390	1,24	0,48	201	0,29	0,8	7,2	34,2	5,7	0,06	8,4	1,8
F. basale	23/07/02	2,1	366	1022	2284	1,22	0,48	210	0,22	0,8	6,4	34,5	5,4	0,05	7,8	1,5
F. basale	06/08/02	1,9	303	977	2275	1,28	0,52	226	0,26	1,1	6,5	34,5	5,6	0,04	8,1	1,7
F. basale	10/09/02	1,9	222	1039	2509	1,29	0,43	218	0,30	1,1	8,2	39,4	5,9	0,06	7,9	1,2
F. basale	22/10/02	1,8	301	974	2366	1,50	0,59	263	0,41	1,3	7,7	39,0	6,0	0,06	9,5	1,8
F. basale	28/01/03	2,1	366	694	2455	1,63	0,61	254	0,31	1,2	4,9	37,7	5,6	0,07	9,6	2,1
Brin entier	25/06/02	3,6	281	1221	2282	0,96	0,40	175	0,21	0,6	6,9	33,3	5,6	0,04	6,9	1,1
Brin entier	25/06/02	2,9	426	1188	2220	1,18	0,47	182	0,26	1,0	7,4	41,0	6,5	0,06	7,3	1,7
Brin entier	27/06/02	3,5	450	1256	2376	1,18	0,48	186	0,31	0,9	7,1	41,0	6,7	0,08	7,7	2,1
Brin entier	02/07/02	3,1	463	1149	2215	1,08	0,40	167	0,26	0,9	6,4	39,9	6,1	0,05	6,9	2,0
Brin entier	09/07/02	3,7	326	1236	2558	1,25	0,46	190	0,30	0,9	8,7	42,0	6,9	0,08	8,1	2,2
Brin entier	23/07/02	3,1	310	1232	2413	1,18	0,43	190	0,25	0,9	7,6	41,2	6,5	0,06	7,6	1,8
Brin entier	06/08/02	2,7	259	1160	2427	1,28	0,47	208	0,29	1,2	7,7	41,3	6,6	0,05	8,1	2,2
Brin entier	10/09/02	2,8	232	1214	2593	1,25	0,39	196	0,32	1,1	9,4	45,2	6,7	0,08	7,6	1,5
Brin entier	22/10/02	2,6	377	1146	2435	1,36	0,50	227	0,34	1,2	8,1	44,0	6,6	0,06	8,7	1,9
Brin entier	28/01/03	3,0	555	1008	2512	1,26	0,44	197	0,25	1,0	5,2	42,2	5,8	0,07	7,9	1,8

Annexe 19

Placette aspergée 2 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Type d'échantillon	Date	Masse fraction (g)	Na	Mg	Ca	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Pb
F. apicale	25/06/02	1,2	178	1613	2437	0,65	0,28	121	0,13	0,5	7,4	36,4	6,0	0,03	5,4	0,6
F. apicale	25/06/02	1,1	1032	1845	3090	1,40	0,51	181	0,39	1,4	12,0	70,4	9,9	0,06	8,1	3,2
F. apicale	27/06/02	1,2	919	1788	3018	1,22	0,43	164	0,28	1,1	10,9	61,1	9,3	0,06	7,3	2,9
F. apicale	02/07/02	1,0	1059	1858	2994	1,27	0,49	167	0,37	1,1	11,7	66,5	9,3	0,13	7,7	3,9
F. apicale	09/07/02	0,9	380	1783	3140	1,32	0,46	177	0,35	1,2	12,9	64,9	9,6	0,13	8,1	3,6
F. apicale	23/07/02	0,7	164	1696	3146	1,15	0,33	153	0,28	1,0	11,8	59,4	8,9	0,10	7,6	2,5
F. apicale	06/08/02	0,8	174	1633	3100	1,28	0,43	171	0,32	1,1	12,5	63,5	8,8	0,09	8,4	3,0
F. apicale	10/09/02	0,9	238	1520	2960	1,21	0,37	170	0,23	1,1	12,3	60,9	8,3	0,12	7,7	3,1
F. apicale	22/10/02	0,9	502	1409	2819	1,15	0,37	169	0,33	1,0	10,5	58,6	7,5	0,04	7,8	2,3
F. apicale	28/01/03	0,8	813	1667	2695	0,45	< 0,09	70	< 0,09	0,4	6,7	55,2	5,9	0,07	4,3	0,8
F. basale	25/06/02	1,8	295	999	2214	1,15	0,53	218	0,26	0,9	6,4	34,2	5,2	0,05	8,6	1,4
F. basale	25/06/02	1,7	448	1083	2598	1,44	0,67	262	0,24	1,1	7,4	44,0	6,3	0,09	9,7	2,8
F. basale	27/06/02	1,6	321	996	2431	1,17	0,45	205	0,18	0,9	5,6	37,1	5,5	0,05	8,1	1,5
F. basale	02/07/02	1,5	353	1008	2457	1,31	0,62	244	0,25	0,9	6,8	39,3	5,6	0,06	8,9	1,8
F. basale	09/07/02	1,6	304	1077	2587	1,44	0,61	261	0,29	1,1	7,5	39,8	6,1	0,08	9,6	1,9
F. basale	23/07/02	1,2	221	1114	2731	1,23	0,50	213	0,30	0,9	6,8	42,6	6,1	0,07	9,1	1,5
F. basale	06/08/02	1,4	191	1106	2706	1,38	0,56	241	0,28	1,2	7,7	46,6	6,2	0,05	9,6	2,1
F. basale	10/09/02	1,7	141	1039	2737	1,50	0,59	253	0,36	1,1	8,5	46,7	6,5	0,12	10,0	2,9
F. basale	22/10/02	1,6	252	941	2615	1,80	0,84	325	0,40	1,2	8,0	46,4	6,2	0,09	11,2	3,2
F. basale	28/01/03	1,7	344	759	2596	1,63	0,63	269	0,21	1,2	5,7	44,1	5,7	0,07	10,5	3,0
Brin entier	25/06/02	3,0	248	1245	2303	0,95	0,43	179	0,21	0,7	6,8	35,1	5,5	0,04	7,3	1,1
Brin entier	25/06/02	2,8	678	1383	2792	1,43	0,61	230	0,30	1,2	9,2	54,4	7,7	0,08	9,0	3,0
Brin entier	27/06/02	2,8	578	1336	2682	1,19	0,44	187	0,22	1,0	7,9	47,4	7,1	0,05	7,7	2,1
Brin entier	02/07/02	2,5	635	1348	2672	1,29	0,57	213	0,30	1,0	8,8	50,2	7,1	0,09	8,4	2,6
Brin entier	09/07/02	2,5	331	1331	2786	1,39	0,56	231	0,31	1,1	9,4	48,8	7,4	0,10	9,0	2,5
Brin entier	23/07/02	1,9	200	1328	2884	1,20	0,43	191	0,29	0,9	8,6	48,8	7,1	0,08	8,5	1,8
Brin entier	06/08/02	2,2	185	1298	2849	1,34	0,52	215	0,29	1,1	9,4	52,8	7,2	0,06	9,2	2,4
Brin entier	10/09/02	2,6	175	1206	2815	1,40	0,52	224	0,31	1,1	9,8	51,6	7,1	0,12	9,2	2,9
Brin entier	22/10/02	2,5	342	1110	2688	1,56	0,67	269	0,38	1,1	8,9	50,8	6,7	0,07	10,0	2,9
Brin entier	28/01/03	2,5	494	1050	2628	1,25	0,45	205	0,16	1,0	6,0	47,6	5,8	0,07	8,5	2,3

Annexe 19

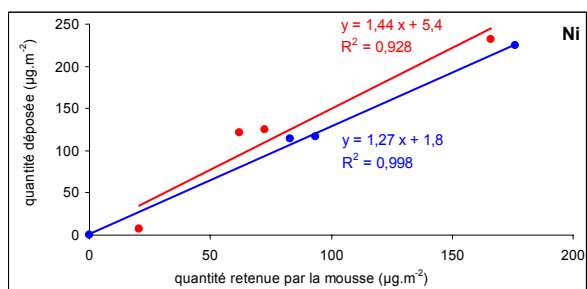
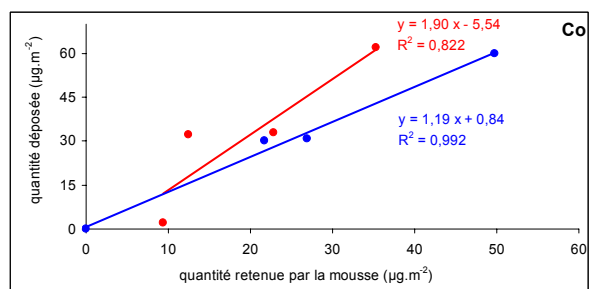
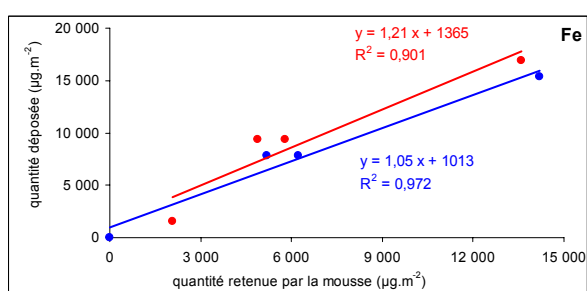
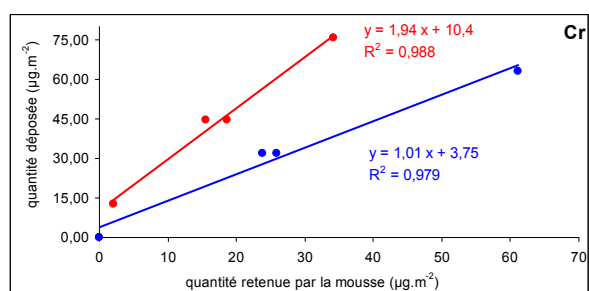
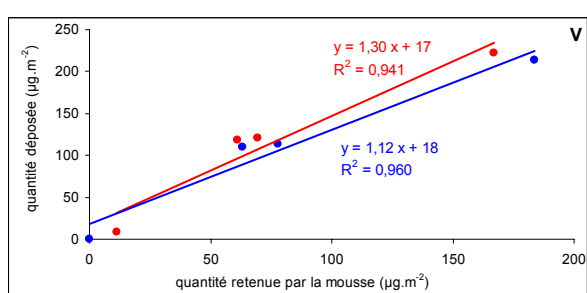
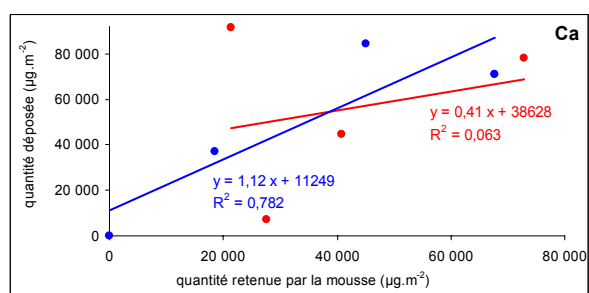
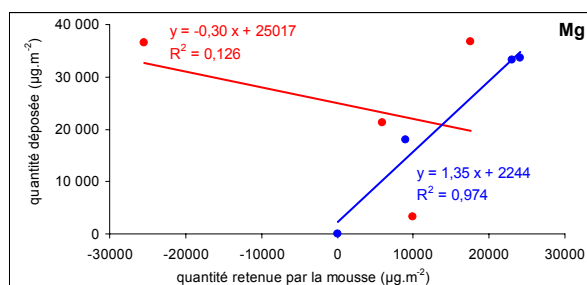
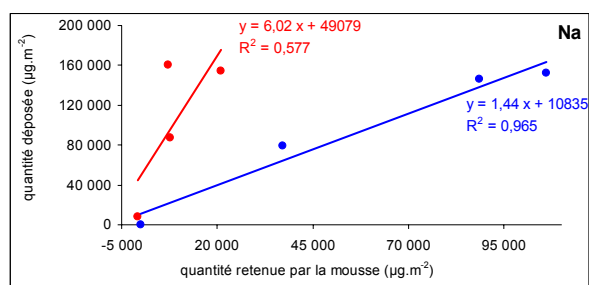
Placette aspergée 3 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Type d'échantillon	Date	Masse fraction (g)	Na	Mg	Ca	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Pb
F. apicale	25/06/02	1,1	181	1673	2495	0,60	0,25	104	0,16	0,4	8,0	36,5	6,4	0,03	4,8	0,5
F. apicale	25/06/02	1,0	1204	1895	2930	2,37	0,84	241	0,64	2,1	19,9	102,8	13,7	0,22	9,9	9,2
F. apicale	27/06/02	1,0	1218	1856	2993	2,08	0,71	214	0,57	2,0	18,0	92,2	12,9	0,26	10,7	7,9
F. apicale	02/07/02	1,1	1311	1870	3059	2,36	0,76	241	0,65	2,2	19,9	101,2	14,0	0,28	10,0	9,4
F. apicale	09/07/02	1,0	251	1427	2701	2,21	0,58	235	0,50	2,0	18,1	81,4	11,0	0,16	9,2	7,3
F. apicale	23/07/02	0,9	128	1432	2701	2,15	0,66	240	0,51	1,9	18,7	79,1	10,8	0,21	10,3	8,0
F. apicale	06/08/02	1,0	113	1394	2637	2,05	0,64	239	0,40	1,8	17,4	78,0	10,3	0,15	9,8	6,9
F. apicale	10/09/02	1,0	151	1389	2880	2,07	0,71	230	0,45	1,8	17,7	84,9	10,4	0,19	10,1	7,1
F. apicale	22/10/02	0,9	350	1277	2786	1,84	0,64	221	0,51	1,8	15,5	74,8	9,4	0,13	10,5	6,7
F. apicale	28/01/03	0,6	808	1661	2753	0,41	< 0,08	61	0,20	0,5	6,9	60,9	6,5	0,08	4,0	1,2
F. basale	25/06/02	2,4	219	847	2129	1,13	0,47	198	0,26	0,8	6,3	32,6	4,8	0,05	7,4	1,2
F. basale	25/06/02	2,0	326	969	2320	1,47	0,65	257	0,30	1,0	7,6	41,6	6,4	0,06	8,8	2,3
F. basale	27/06/02	2,0	322	925	2393	1,45	0,72	248	0,29	1,2	7,1	40,8	6,0	0,06	8,8	2,6
F. basale	02/07/02	2,1	363	908	2232	1,55	0,68	265	0,34	1,3	8,0	41,5	6,3	0,07	8,7	2,1
F. basale	09/07/02	1,9	239	941	2414	1,51	0,56	262	0,28	1,1	8,0	41,4	6,1	0,04	9,0	1,6
F. basale	23/07/02	1,9	211	982	2453	1,48	0,52	247	0,31	1,1	8,1	41,8	6,2	0,06	8,9	1,8
F. basale	06/08/02	1,8	157	904	2433	1,45	0,48	251	0,21	1,1	7,5	40,9	6,0	0,05	9,2	1,6
F. basale	10/09/02	1,9	106	955	2665	1,66	0,62	275	0,18	1,0	9,3	48,3	6,8	0,09	9,7	2,4
F. basale	22/10/02	1,8	180	874	2656	1,88	0,85	328	0,34	1,1	8,6	46,9	6,8	0,06	10,7	3,3
F. basale	28/01/03	1,5	252	681	2707	1,76	0,65	265	0,17	1,2	6,5	48,7	5,8	0,05	10,5	3,6
Brin entier	25/06/02	3,5	207	1107	2244	0,96	0,40	169	0,23	0,7	6,8	33,8	5,3	0,04	6,6	1,0
Brin entier	25/06/02	3,0	619	1278	2523	1,77	0,72	251	0,41	1,4	11,7	62,0	8,8	0,11	9,1	4,6
Brin entier	27/06/02	3,0	621	1236	2593	1,66	0,72	237	0,39	1,5	10,7	57,9	8,3	0,13	9,4	4,3
Brin entier	02/07/02	3,2	689	1239	2517	1,83	0,71	257	0,45	1,6	12,1	62,0	9,0	0,14	9,1	4,6
Brin entier	09/07/02	2,9	243	1108	2513	1,75	0,57	253	0,35	1,4	11,5	55,2	7,8	0,08	9,1	3,6
Brin entier	23/07/02	2,8	184	1127	2533	1,69	0,57	245	0,37	1,3	11,5	53,8	7,7	0,11	9,4	3,8
Brin entier	06/08/02	2,8	141	1079	2505	1,67	0,54	247	0,28	1,3	11,1	54,1	7,5	0,09	9,4	3,5
Brin entier	10/09/02	2,9	122	1105	2739	1,80	0,65	259	0,27	1,2	12,2	60,9	8,1	0,12	9,9	4,0
Brin entier	22/10/02	2,7	237	1008	2699	1,86	0,78	292	0,39	1,3	10,9	56,2	7,7	0,09	10,6	4,4
Brin entier	28/01/03	2,1	411	961	2720	1,37	0,48	207	0,18	1,0	6,6	52,2	6,0	0,06	8,7	2,9

Annexe 20

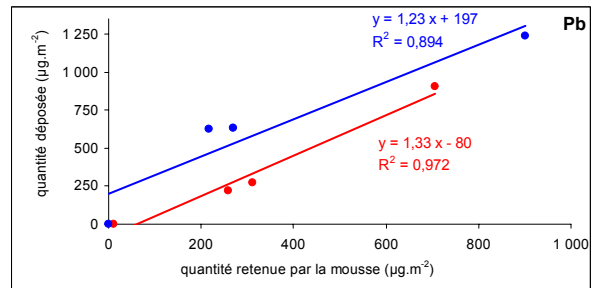
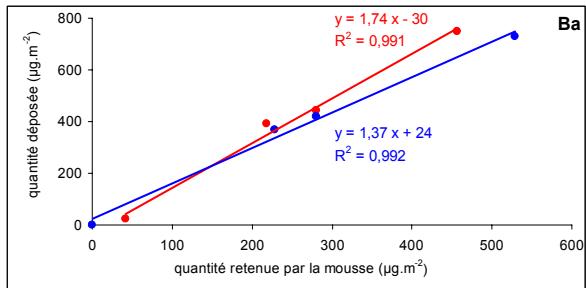
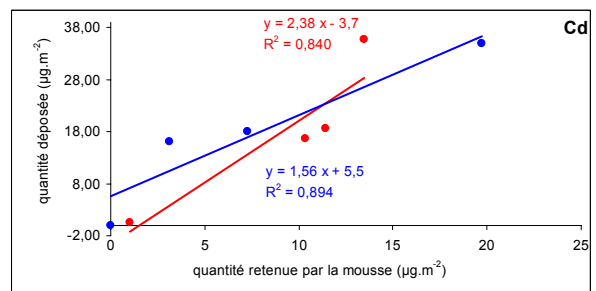
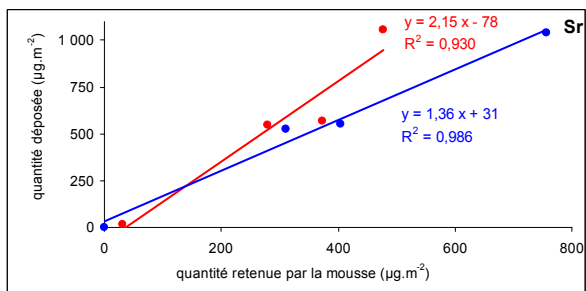
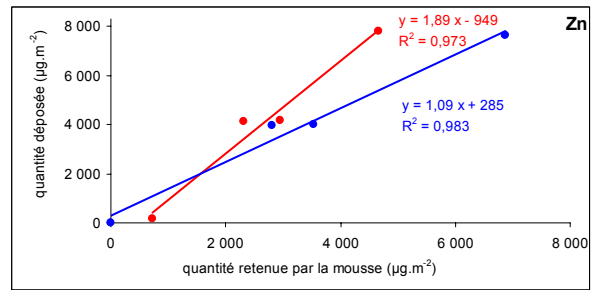
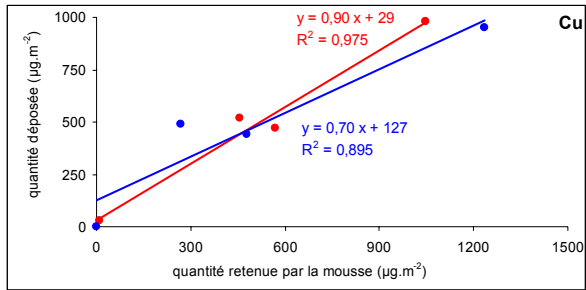
Relation entre la quantité d'élément aspergée et retenue par la mousse par unité de surface

Données mesurées juste après l'aspersion, le 25/06/2002 (—) et suite aux premières précipitations, le 09/07/2002 (—)



Annexe 20

Données mesurées juste après l'aspersion, le 25/06/2002 (—) et suite aux premières précipitations, le 09/07/2002 (—)



Annexe 21

Part de la contamination visible dans le brin entier de mousse, 7 mois après l'aspersion

Brin entier			
Equation 5 (A' / A)			
%	Placette 1	Placette 2	Placette 3
Na	> 100	57	50
Mg	< 0	< 0	< 0
Ca	> 100	66	> 100
V	> 100	63	51
Cr	57	11	25
Fe	> 100	51	46
Co	80	< 0	< 0
Ni	100	60	43
Cu	< 0	< 0	< 0
Zn	> 100	65	65
Sr	22	14	20
Cd	> 100	75	29
Ba	> 100	71	84
Pb	> 100	63	53

Les valeurs, exprimées en pourcent, sont calculées à partir de l'équation 5 (cf. paragraphe V.1.6 -). La valeur < 0 indique un pourcentage négatif et > 100 un pourcentage supérieur à 100 %.

Multi-disciplinary study on the transfer of metals from the atmosphere to mosses (*Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr.) : monitoring in a rural area (Vouzon, France)

Owing to their morphological and physiological properties, mosses are widely used as sentinels of atmospheric metallic pollution (their lack of root system and their lack of well developed vascular system mean that atmospheric deposition is their main source of water and nutrients). However, the real value of atmospheric deposition cannot be estimated directly from moss analysis. In order to convert moss concentrations into bulk deposition rates, several parameters have to be studied (uptake and retention efficiency of an element in moss, annual increase of biomass); such was the goal of my research.

This processes' study is carried out (1) in a rural area (Vouzon, in the centre of France), far away from any pollution sources, (2) during one annual cycle (October 2001 - 2002) and (3) focuses on one moss species only: *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr.

At the species level, a temporal monitoring of the morphological (shoot elongation and biomass production) and physiological (chlorophyll degradation) development of the plant provided additional knowledge about *Scleropodium's* biology. A mean elongation of 2.2 cm.year⁻¹ of the main stem, and a biomass production per area of 103.7 ± 29.5 g.m⁻².year⁻¹ were measured.

A characterization of the various sources of error (from sampling to analysis) has shown a low variability of moss sampling, thus validating the protocol used.

Regular monitoring of the total bulk deposition and of the element concentrations in mosses made it possible to compare the annual deposition rate with the value estimated from the mosses. For each element, a relative uptake and retention efficiency in moss has been calculated and is arranged in the following order: Mn > K > P > Ca > Hg > Mg = Zn > Cu > Li > Sr > Ba > V > Pb > Fe > Na = Al > Si, where Mn deposition is overestimated, whereas Si deposition is underestimated when using mosses.

Various mechanisms came to light during the study, which have an influence on metal concentrations in moss plants and could therefore explain the differences observed between real and estimated deposition.

(1) A specific bio-concentration of "nutrients" (Na, Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr) is observed in the youngest tissues of the plant. Internal redistribution of elements between moss segments may explain this distribution pattern.

(2) The physico-chemical state (dissolved, particulate) of an element could influence its capture by, and retention within the moss. It appears that particulate deposition is not captured as efficiently as soluble input.

(3) Temporal variations, and particularly seasonal differences, of bulk deposition rates and element concentrations in moss are significantly correlated. This means that this moss species does not integrate atmospheric deposition but rather reflects a state of equilibrium with its surrounding environment.

KEY WORDS: Bryophyte, Moss, Trace elements, Bioaccumulation, Remote pollution, Atmospheric deposition, Rural area, Growth, Stress

Etude pluridisciplinaire du transfert des métaux de l'atmosphère vers les mousses (*Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr.) : Suivi sur un site rural (Vouzon, France)

De par leurs propriétés morphologiques et physiologiques (l'absence de système racinaire et de tissus conducteurs développés faisant du dépôt atmosphérique la principale source en eau et éléments nutritifs), les mousses sont couramment utilisées comme sentinelles de la pollution métallique atmosphérique. Cependant, l'analyse des mousses ne permet pas d'estimer directement la valeur réelle du dépôt atmosphérique. Afin de convertir les concentrations mesurées dans les mousses en flux de retombées atmosphériques, divers paramètres doivent être renseignés (efficacité de capture et de rétention des métaux par la mousse, production annuelle de biomasse) ; tel fut l'objet de ce travail de recherche.

Cette étude de processus est menée (1) sur un site atelier en milieu rural, loin de sources ponctuelles de pollution (Vouzon, forêt domaniale de Lamotte Beuvron, Loir et cher), (2) sur un cycle annuel (octobre 2001 - 2002) et (3) s'intéresse à une espèce de mousse : *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr.

Au niveau de l'organisme, le suivi temporel du développement morphologique (allongement du brin et production de biomasse) et physiologique (dégradation de la chlorophylle) a contribué à mieux renseigner la biologie de l'espèce échantillonnée. Un allongement moyen de $2,2 \text{ cm.an}^{-1}$ du brin principal et un accroissement de biomasse de $103,7 \pm 29,5 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ont ainsi été mesurés.

Une caractérisation des diverses sources d'erreur (du prélèvement à l'analyse) a montré la faible variabilité associée à l'échantillonnage des mousses, validant ainsi le protocole utilisé.

Le suivi régulier des retombées atmosphériques totales et des concentrations élémentaires mesurées dans les mousses a permis de confronter la valeur réelle du flux de dépôt annuel à la valeur estimée à partir des mousses. Pour chaque élément, un pourcentage d'efficacité de capture et de rétention par la mousse a ainsi pu être calculé. Le classement des éléments, en fonction de la valeur du pourcentage d'efficacité, conduit à la séquence suivante : $\text{Mn} > \text{K} > \text{P} > \text{Ca} > \text{Hg} > \text{Mg} = \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Li} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{V} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Na} = \text{Al} > \text{Si}$, où le flux de dépôt annuel réel est surestimé pour Mn et sous-estimé pour Si en utilisant les mousses.

Divers phénomènes mis en évidence au cours de cette étude peuvent influencer sur l'efficacité de capture et de rétention des éléments par le brin de mousse et ainsi expliciter les différences relevées entre le dépôt réel et estimé par les mousses.

(1) Une bioaccumulation préférentielle d'éléments "nutritifs" (Na, Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr) est observée dans les parties jeunes du brin, dont l'origine a pour hypothèse l'existence d'une redistribution interne des éléments.

(2) La capture et la rétention des éléments par la mousse est fonction de leurs formes physico-chimiques (soluble, particulaire). L'apport particulaire apparaît moins bien capté par le brin que l'apport sous forme soluble.

(3) Les variations temporelles, notamment saisonnières, du flux de dépôt et des concentrations élémentaires de la fraction apicale du brin sont corrélées. Cette relation tendrait à prouver que la mousse est en équilibre avec les conditions environnementales et ne peut être assimilée à un enregistreur historique du dépôt atmosphérique passé.

MOTS CLES : Bryophyte, Mousse, Eléments traces, Bioaccumulation, Pollution de fond, Dépôt atmosphérique, Site rural, Croissance, Stress