

Apports atmosphériques des éléments traces métalliques dans la vallée d'Aspe et le tunnel du Somport (Pyrénées-Atlantiques, France) : niveau de contamination et évaluation des sources d'émissions

Import of atmospheric trace metal elements in the Aspe valley and Somport tunnel (Pyrénées Atlantiques, France): level of contamination and evaluation of emission sources

Sophie VESCHAMBRE*, Mariella MOLDOVAN*, David AMOUROUX*¹,
Jesus Miguel SANTAMARIA ULECIA**, Bruno BENECH***,
André ETCHÉLECOU****, Rémi LOSNO*****, Olivier F.-X. DONARD*, Pauline PINEL-RAFFAITIN*

* Laboratoire de chimie analytique bio-inorganique et environnement – IPREM CNRS UMR 5254 – Université de Pau et des Pays de l'Adour – Hélioparc Pau Pyrénées – 2, avenue du Président Angot – 64053 Pau Cedex 9 – France.

(1) david.amouroux@univ-pau.fr

** Laboratorio Integrado de Calidad Ambiental – Facultad de ciencias Universidad de Navarra – Irunlarrea – s/n 31080 Pamplona – Spain.

*** Laboratoire d'aérodologie/Centre de recherche atmosphérique – CNRS/UPS 5560 – Observatoire Midi-Pyrénées – Université Paul Sabatier – 8, route de Lannemezan – 65300 Campistrous.

**** Société Environnement Territoire – CNRS UMR 5603 – IRSAM – domaine universitaire – avenue du Doyen Poplawski – 64000 PAU.

***** Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques – UMR CNRS 7583 – Faculté des Sciences Universités Paris 7 et 12 – 61, av. du Gal de Gaulle – 94010 Créteil Cedex.

Résumé

L'objet de cette étude est d'établir un état de référence des contaminants métalliques pour le suivi des émissions du trafic routier dans une vallée pyrénéenne (vallée d'Aspe), lié à l'ouverture du tunnel du Somport. Les éléments traces métalliques (ETM) (Al, Na, Mg, Ca, K, V, Mn, Cr, Zn, Cu, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U) et les rapports isotopiques du plomb ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) ont été déterminés dans différents récepteurs atmosphériques (neige fraîche, dépôt total, particules atmosphériques et lichen corticole). La quantification des ETM a nécessité la mise en œuvre de protocoles de prélèvements et d'analyses ultra-traces. Les différents récepteurs atmosphériques étudiés ont permis d'intégrer les apports atmosphériques sur des échelles de temps allant de l'événement journalier (neige fraîche) à l'accumulation des apports pluriannuels (lichens) le long de l'axe nord-sud de la vallée et en fonction de l'altitude.

L'ensemble des résultats montre que la vallée d'Aspe présente un niveau de contamination spécifique des zones éloignées des émissions anthropiques. Les principaux contaminants métalliques identifiés sont Cd, Sb, Zn, Cu, Pb et Sn. En outre, la composition en ETM des récepteurs analysés montrent une contribution des contaminants: (i) liée aux émissions locales des combustions domestiques, à la pratique saisonnière de l'écobuage et au trafic routier, et (ii) aux sources anthropiques régionales de l'incinération des déchets ménagers, des industries et des centres urbains. La vallée est également soumise significativement à l'érosion éolienne et aux apports du transport à grande échelle de l'hémisphère Nord. La caractérisation des ETM et des rapports isotopiques du plomb dans le tunnel du Somport indique (i) que le trafic routier émet significativement de l'étain, du cuivre et du zinc, et (ii) bien que le plomb présente de faibles émissions, sa composition isotopique montre une source faiblement radiogénique du trafic routier. Toutefois, le faible niveau de circulation automobile dans la vallée d'Aspe ne permet pas de mettre évidence une contamination significative provenant des émissions du trafic routier.

Mots clés

Éléments traces métalliques. Rapports isotopiques du plomb. Vallée de montagne. Trafic routier. Transport à grande échelle.

Abstract

The objective of this study is to define a reference state of metallic contaminants for the monitoring of road traffic emissions since the opening of the Somport tunnel in the Aspe valley (Pyrenees). To establish air quality indicators, trace metal elements (TME) (Al, Na, Mg, K, Ca, V, Mn, Cr, Zn, Cu, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb and U) and lead isotopic ratios ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) were determined in various atmospheric receptors (fresh snow, bulk deposition, atmospheric particles and epiphytic lichen). Sampling and analyses with ultra clean procedures were employed for TME quantification. The different investigated atmospheric receptors allow the integration of the atmospheric inputs from daily to pluriannual temporal scales and along spatial scales through the North-South axis of the valley and as a function of the altitude.

The Aspe valley exhibits a contamination level characteristic of remote European areas and the major metallic contaminants identified are Cd, Sb, Zn, Cu, Pb and Sn. All the analyses of TME in atmospheric receptors point out a decrease of Pb and Cd emissions in the northern hemisphere. The comparison with previous studies demonstrates a significant change in lead isotope composition and both Cu and Sb increase concentrations in atmospheric receptors. These results suggest a significant contribution of both incinerators emissions and the new road traffic pollution. In addition, elementary ratios Zn/Sb vs Cu/Sb seems to discriminate the inputs from waste treatment industries in the Aspe valley.

The monitoring of wet deposition and atmospheric particles indicates an additional contribution from regional sources for Zn, Pb and Cd, in the low Aspe valley. The analysis of TME in atmospheric receptors allows thus to assess the contaminant contributions (i) from local emissions of domestic heat sources, from agricultural burning practices and road traffic, and (ii) from regional anthropogenic sources of waste incinerators, industries and urban area. Furthermore, the valley is significantly influenced by wind erosion and long range transport of TME in the Northern Hemisphere. The determination of TME and Pb isotopic ratios in the Somport tunnel indicate that local road traffic emissions are characterised (i) by a significant contribution of Sb, Zn and Cu, and (ii) by a slightly radiogenic Pb isotopic composition. Cu/Sb ratio that is used to trace brake wear emission is also well correlated with the road traffic in the Somport tunnel.

In summary, the actual low traffic intensity in the Aspe valley prevents from conclusive evidence of significant and widespread contamination from road traffic emissions. The spatial distribution of the TME enrichment factor in epiphytic lichen, from the main road (RN134), indicates however the dry particulate mobilisation and emission by vehicles close to the road.

Keywords

Trace metal elements. Lead isotopic ratios. Mountain valley. Road traffic. Long range transport.

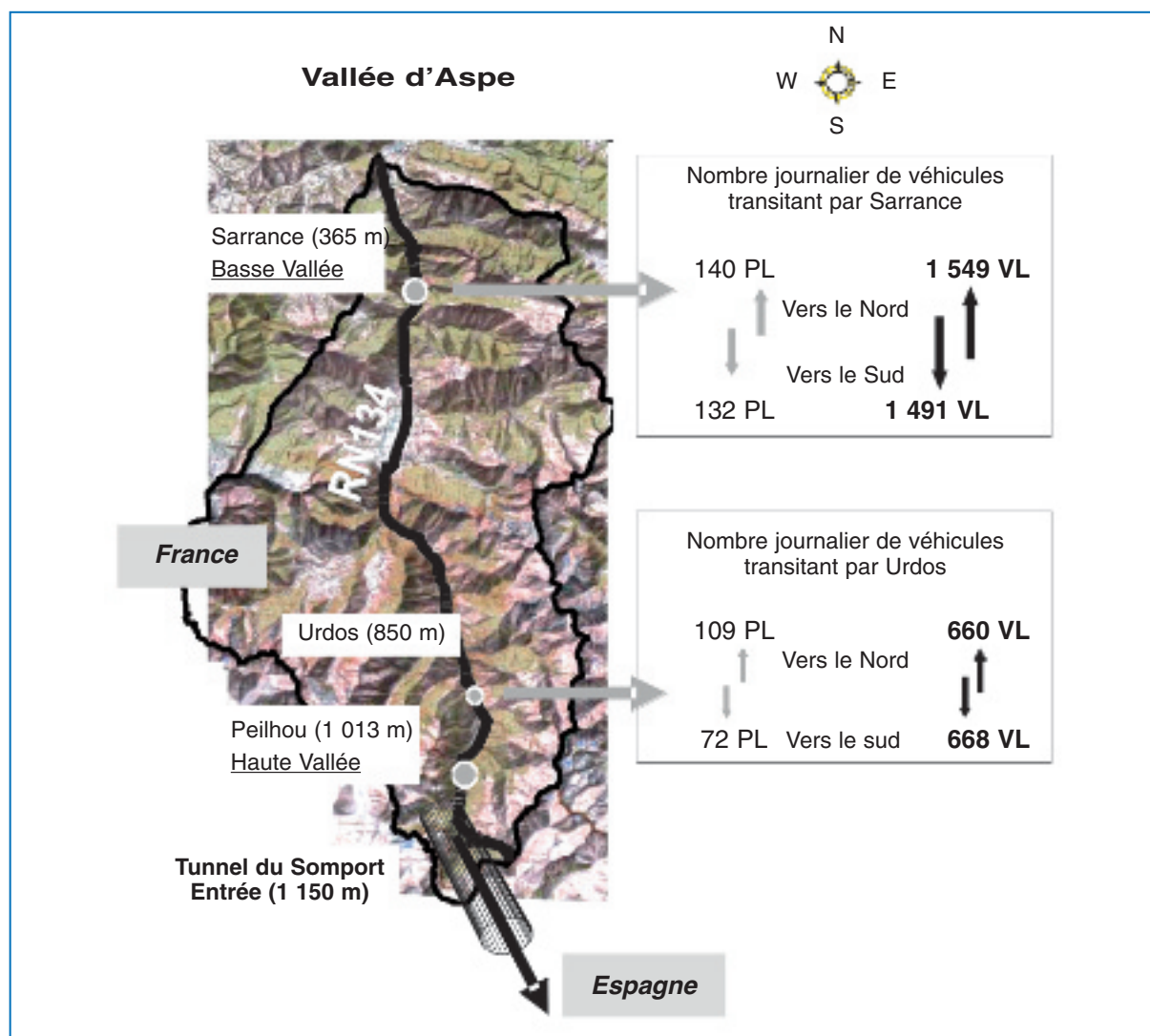


Figure 1.

Flux journalier moyen de véhicules légers (VL) et de poids lourds (PL) entrant et sortant dans la vallée d'Aspe par le Nord (tunnel du Somport) et par le Sud en 2003/2004.
Daily average flow of passenger cars (VL) and of heavy duty vehicles (PL) entering and going out the Aspe valley from north (Somport tunnel) and from south in 2003/2004.

1. Introduction

Le tunnel du Somport, situé dans le parc national des Pyrénées, est destiné au transport routier international depuis mars 2003. Ce nouvel axe prévoit une augmentation de la circulation sur le long terme dans la vallée d'Aspe en France et dans la vallée d'Aragon en Espagne. Les prévisions officielles misent sur un trafic de 2 342 véhicules par jour dont 468 camions empruntant le tunnel en 2013. Les chiffres enregistrés par la Direction départementale de l'équipement en 2003 et en 2004 font état d'une moyenne de 1 534 véhicules par jour dont 184 poids lourds dans la haute vallée d'Aspe, dans le village d'Urdos (Figure 1). Dans les zones à fort relief, et plus précisément dans une vallée de montagne étroite et encaissée comme la vallée d'Aspe, il est important de signaler que la

dispersion des polluants dans l'atmosphère est limitée, notamment en période hivernale. Du fait de la pente, les véhicules consomment plus de carburant, ils utilisent leur système de freinage et augmentent ainsi leurs rejets polluants [1, 2]. L'accroissement du trafic laisse envisager une augmentation des émissions et des retombées locales des contaminants dans cet écosystème de montagne, vulnérable à la pollution atmosphérique [1], fragile et présentant une résistance inégale face aux composés azotés (NO_x) [1, 2]. Dans les Pyrénées, à la pollution de fond, aux pollutions industrielles du Piémont, aux pollutions agricoles, s'ajoute désormais la pollution issue du trafic routier. À ce jour, nous disposons de peu d'informations sur la qualité de l'air dans les vallées pyrénéennes et aucun réseau de surveillance continue n'a été mis en place.

Les pollutions liées au trafic routier sont principalement étudiées dans des zones urbaines et moins fréquemment dans des zones rurales et dans les vallées de montagne. Des mesures dans les dépôts neigeux des zones polaires [3, 4], montrent néanmoins l'influence des émissions anthropiques mondiales. Des travaux récemment réalisés dans les Alpes ont montré la présence et la contamination de métaux lourds et métalloïdes dans les neiges [5-7]. De telles investigations demandent un matériel spécifique, un protocole ultra-propre et un contrôle qualité pour les procédures analytiques [7]. C'est pourquoi il est indispensable d'établir et de développer de nouvelles méthodes de suivi de la qualité de l'air et des retombées atmosphériques en zone de montagne dont les éléments traces métalliques (ETM) peuvent être un bon traceur.

Les véhicules génèrent à la sortie des pots d'échappements des fumées constituées d'ETM sous formes gazeuses et particulaires provenant de la combustion des essences, des additifs et des revêtements des pots catalytiques. Une autre source est due à la corrosion et à l'usure des pneus, aux systèmes de freinage et aux lubrifiants. Les ETM caractéristiques du trafic routier sont les suivants : le plomb (Pb), le baryum (Ba), le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le zinc (Zn), l'antimoine (Sb), le cérium (Ce), l'aluminium (Al), le manganèse (Mn), les platinoïdes (Pt, Pd, Rh), le fer (Fe), le vanadium (V), le chrome (Cr), l'étain (Sn), et l'uranium (U), [8-11].

Les rapports isotopiques du plomb [12, 13], les rapports de concentrations d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [14] et les éléments du groupe des platinoïdes [8, 15] sont des traceurs spécifiques du trafic routier. Les rapports isotopiques du plomb sont utilisés pour suivre le plomb émis par le trafic routier, les industries et les sources naturelles. Chaque gisement de minerai présente une abondance spécifique des isotopes du plomb (204, 206, 207 et 208) liée à l'âge de sa formation et à son origine géologique. Seul l'isotope 204 n'est pas radiogénique, ce qui signifie qu'il n'est pas formé par la désintégration radioactive. Les isotopes du plomb ont la propriété de ne pas se fractionner au cours des transformations chimiques, physiques (comme la combustion) et biologiques. Le plomb utilisé dans les procédés industriels garde donc ses abondances isotopiques liées au minerai dont il a été extrait. L'isotope 204 n'a pas été abordé dans cette étude du fait de sa faible abondance qui empêche une détermination suffisamment précise. La mesure des rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ permet de discriminer dans l'atmosphère les sources du plomb plus ou moins radiogéniques (donc issues d'un gisement de plomb plus ou moins récent). L'utilisation des essences plombées en France jusqu'en 2000 donnait des signatures automobiles dites « non radiogéniques » car l'additif en plomb était principalement issu des gisements australiens de Broken Hill, avec des rapports moyens $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ respectivement égaux à 1,04 et à 2,22 [12, 13]. En 1995, les carburants ont une signature

isotopique en $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,084 [12]. Entre 1993 et 2003, des mesures réalisées dans des essences sans plomb et diesel indiquent respectivement des signatures en $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ qui évoluent respectivement de 1,120 à 1,168 et de 1,100 à 1,120 [16-18] (Figure 2). Dans les villes françaises on observe, depuis les années 2000, des signatures isotopiques du plomb moins influencées par la source non radiogénique des additifs du plomb. Jusqu'en l'an 2000, les rapports isotopiques du plomb mesurés dans l'environnement se situent sur une droite entre le pôle naturel du plomb et le pôle anthropique des essences plombées (Figure 2). La diminution et l'arrêt de l'utilisation des additifs du plomb expliquent le changement des signatures isotopiques du plomb mesurées dans l'atmosphère des villes en France et l'impact majoritaire des sources industrielles dans l'air ambiant en Europe [16, 18, 19] (Figure 2). Durant ces années de transition (1999-2003), des mesures sur des sites éloignés des sources anthropiques montrent une composition isotopique du plomb plus homogène et particulièrement moins influencée par les additifs du plomb [13, 18]. Ces mesures « éloignées » permettent d'apprécier les émissions du plomb à l'échelle régionale ou globale. Rappelons que, même si l'essence plombée est interdite depuis le 1^{er} janvier 2000, la teneur en plomb des essences actuelles peut atteindre 13 mg/L (Décret 2005-1110). De plus, des émissions résiduelles de plomb dues aux traces susceptibles de subsister dans les cuves lors du passage du carburant plombé au sans plomb sont encore observées [20].

L'objectif principal de ce projet est de caractériser et de quantifier les éléments traces métalliques (ETM) en vallée d'Aspe, d'évaluer la contribution des différentes sources de pollution et, en particulier, l'impact des émissions du trafic routier sur la qualité de l'air. Cette étude porte donc sur les douze éléments traces métalliques (ETM) suivant : V, Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb, U, et sur les rapports isotopiques du plomb $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Une partie des travaux a été réalisée avant l'ouverture du tunnel et a pour but d'établir un état de référence de la pollution atmosphérique.

Pour quantifier et caractériser les retombées des émissions anthropiques, et plus particulièrement celles du trafic routier, les polluants sont étudiés dans trois récepteurs atmosphériques que sont les particules, les dépôts atmosphériques et les végétaux bioaccumulateurs. Les particules atmosphériques dans l'air ambiant sont des particules fines qui n'ont pas sédimenté [21]. Les dépôts humides contiennent des éléments solubles directement disponibles pour les environnements aquatiques, les sols et les écosystèmes [6, 7, 22, 23]. Le dépôt sec et humide des polluants est également caractérisé par l'étude des végétaux tels que les lichens [14, 16] et les mousses [24]. Ces divers récepteurs atmosphériques permettent d'intégrer l'étude des ETM à différentes échelles de temps et d'espace et constituent une indication sur la qualité de l'air.

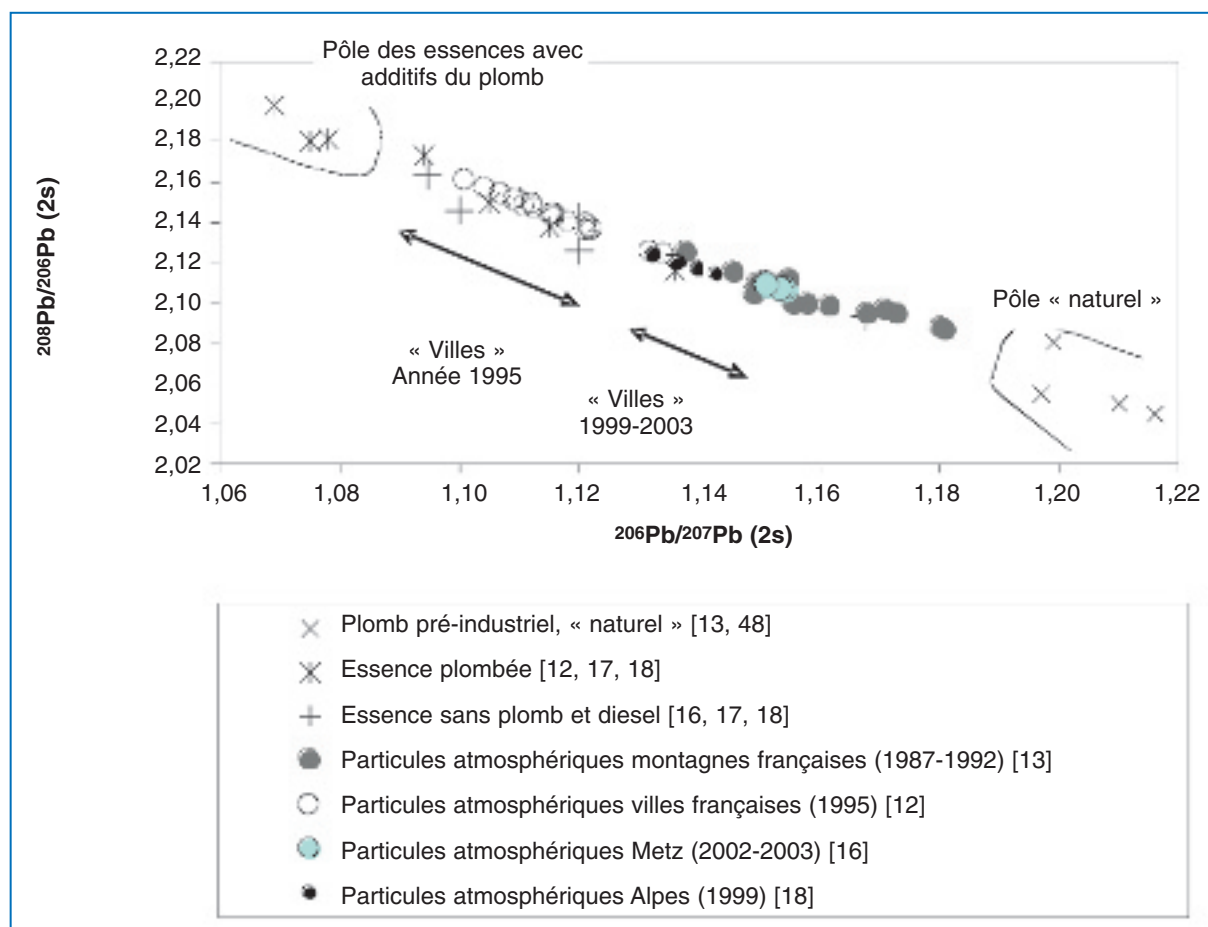


Figure 2.

Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en fonction du $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ d'échantillons pré-industriels (plomb « naturel »), des essences plombées, des essences diesel et sans plomb, de particules atmosphériques prélevées dans des villes et dans des zones montagneuses en France de 1987 à 2003.

Relation between isotopic $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of pre-industrial samples (natural lead), for leaded gasoline, unleaded gasoline and diesel fuel particulate and for atmospheric particles sampled in towns and in mountain zones in France from 1987 to 2003.

Cette étude s'articule autour de trois objectifs :

- mettre en place des indicateurs de la qualité de l'air en zone de montagne pour réaliser un suivi sur le long terme des ETM ;
- évaluer l'impact du transport routier sur les dépôts des ETM dans cet écosystème par le biais de système bio accumulateur tel que les lichens épiphytes ;
- définir la contribution des sources locales, régionales et du transport à grande échelle, naturelles et anthropiques des ETM dans la vallée d'Aspe.

2. Stratégie expérimentale

Le site d'étude est une vallée de montagne soumise à des sources de contaminations locales limitées (trafic routier, agriculture, écobuage et chauffages domestiques). Les niveaux de concentrations mesurés sur des sites ruraux ou de montagne [6, 21, 25], sont faibles et ils sont en dessous des seuils de concentrations établis par les normes d'échantillonnages et de mesures de la réglementation française

(AFNOR). Afin de s'adapter au milieu environnemental de la vallée d'Aspe un protocole trace et ultratrace de laboratoire et de terrain a été mis en œuvre. L'étude spatiale et temporelle des récepteurs atmosphériques permet de définir l'indicateur le plus pertinent pour suivre les émissions du transport routier et leur impact sur la qualité de l'air de la vallée d'Aspe. Les éléments traces métalliques (ETM) et les rapports isotopiques du plomb sont donc mesurés dans les différents récepteurs atmosphériques prélevés en vallée d'Aspe : neige, dépôts totaux, particules atmosphériques et lichens.

2.1. Stratégie

Suivant le récepteur atmosphérique considéré on peut évaluer les processus d'apports dissous et/ou particuliers des ETM dans la vallée d'Aspe. Les récepteurs atmosphériques sont révélateurs du transport et du dépôt des ETM et des contaminants. Ainsi, l'étude des particules atmosphériques, des dépôts totaux et des lichens, caractérise le dépôt sec (dépôt par gravitation, remise en suspension et

concentration ambiante) et le lessivage de l'atmosphère (apport des précipitations). Ces différents types d'apports sont caractéristiques du transport à l'échelle locale comme ceux issus du transport à grande échelle de l'hémisphère nord (Figure 3). Au contraire, les neiges fraîches, composées d'aérosols nuageux, sont représentatives des contaminants nuageux apportés principalement par le transport à grande échelle de l'hémisphère nord (Figure 3). Les lichens épiphytes ont des qualités bio-accumulatrices des formes solubles et sèches des ETM. Toutefois ces organismes ont un temps d'intégration du signal atmosphérique décalé dans le temps (Figure 3). Ce projet met donc en œuvre l'étude à différente échelle d'intégration temporelle (saisonnière, bimensuelle et événement journalier) et spatiale (locale, régionale et grande échelle) des récepteurs atmosphériques.

L'étude spatiotemporelle de ces récepteurs atmosphériques a nécessité un travail sur le long terme avec le prélèvement cumulé de particules atmosphériques et de dépôts totaux toutes les deux semaines du 14 mars 2003 au 30 juillet 2004 (16 mois). Étant donné les spécificités géographiques et la dynamique atmosphérique en vallée d'Aspe [26], les prélèvements bimensuels ont eu lieu sur deux sites distincts. Le premier est situé en basse vallée (à Sarrance) à 365 m d'altitude et il est classé « site rural ». Le second site est en haute vallée (à Peilhau) à 1 013 m d'altitude et il est classé « site de fond », ce qui signifie qu'il est éloigné des pollutions anthropiques locales et soumis aux apports atmosphériques du transport à grande échelle (Figure 1). Les dépôts atmosphériques ont également été mesurés sur le long terme selon un gradient altitudinal et latitudinal dans la vallée d'Aspe grâce à l'étude des lichens à deux années d'intervalle. Enfin, les neiges fraîches prélevées en hiver ont permis de caractériser et de réaliser une représentation spatiale du dépôt « humide » journalier. Pour caractériser la source du trafic routier dans la vallée d'Aspe, une campagne de prélèvement

de particules atmosphériques a été réalisée dans le tunnel du Somport en avril 2004 et les récepteurs atmosphériques ont été étudiés le long de l'axe routier (RN 134) et du gradient d'altitude perpendiculaire à cet axe routier.

2.2. Protocole d'échantillonnage

Les protocoles de prélèvement et d'analyses ultratracés ont été mis en œuvre et développés. La préparation de tout le matériel de prélèvement et d'analyse consiste en une procédure de nettoyage et de décontamination stricte, dans des bains successifs d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique de qualité pure à ultrapure et des rinçages à l'eau ultrapure (eau Milli-Q, < 18 mΩ, Millipore, France) qui sont réalisés en salle blanche de classe 10 000 suivi d'une étape de séchage sous hotte à flux laminaire de classe 100.

2.2.1. Dépôts neigeux

L'étude des neiges fraîches a été réalisée sur deux événements neigeux, le 13 février 2003 et le 3 mars 2004. La première campagne s'est déroulée un mois après l'ouverture du tunnel du Somport, alors que le trafic routier n'était pas installé et que la circulation précédant les jours de la campagne de prélèvement était interrompue. Les prélèvements ont eu lieu lors d'événements neigeux importants ce qui a permis de prélever des neiges fraîches dans la basse et dans la haute vallée d'Aspe. Vingt-huit échantillons ont été prélevés en fonction du gradient altitudinal et longitudinal par rapport à la RN 134, permettant d'évaluer l'impact des retombées neigeuses sur la vallée et ainsi de déterminer l'influence des apports du transport à grande échelle. Le protocole de prélèvement des neiges fraîches consiste à utiliser du matériel en LDPE (*Low Density PolyEthylene*) ultrapropre, à prélever sur site dans des conditions évitant tout apport de contamination [7] et de réaliser un contrôle qualité d'échantillons de références d'eau ultrapure dits blancs méthodes.

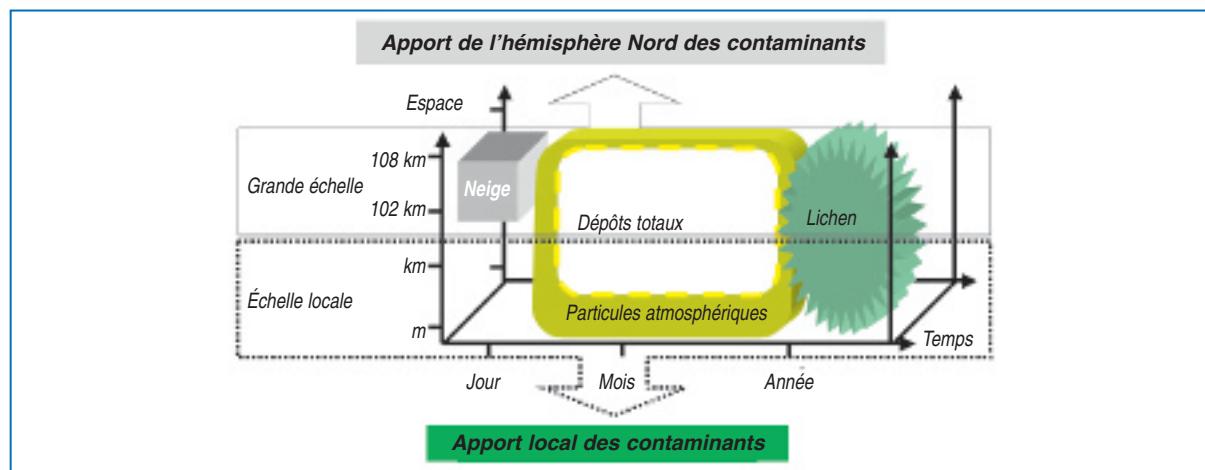


Figure 3.
Étude spatio-temporelle des récepteurs atmosphériques.
[Space/time assessment of atmospheric receptors.](#)

2.2.2. Dépôts totaux

L'étude des dépôts totaux s'est déroulée du 14 mars 2003 au 30 juillet 2004. Le terme « dépôt total » est employé pour des prélèvements de dépôts atmosphériques secs et humides [26]. Dans cette étude, les dépôts totaux sont représentatifs de la fraction acido-soluble (à pH = 2) des retombées humides et sèches ramenées au laboratoire. Le matériel et le protocole de prélèvement de ces dépôts sont conformes aux normes du manuel d'échantillonnage et d'analyse chimique du programme EMEP [27]. Le préleveur de retombées humides (LCABIE) a été installé sur site à 2 m de hauteur et son équivalence en eau a été comparée avec un pluviomètre normalisé du laboratoire d'Aérologie [51]. L'erreur de collecte du préleveur du LCABIE est estimée à 20 % pour des précipitations inférieures à 20 mm. Ce biais de mesure est en partie dû à l'évaporation en période estivale.

Au laboratoire, les échantillons de neige et les dépôts totaux sont transférés sous hotte à flux laminaire (classe 100) puis acidifiés à 0,5 % (v/v) de HNO₃ (Baker Ultrex 70 %). Les flacons sont ensuite placés au congélateur à -20 °C jusqu'à l'analyse [26].

2.2.3. Particules atmosphériques

L'étude des particules atmosphériques s'est déroulée du 14 mars 2003 au 30 juillet 2004 sur les mêmes sites et à la même fréquence que pour les dépôts totaux. Les particules atmosphériques sont prélevées à 2 m de hauteur avec un système réalisé au LCABIE [26]. Il est constitué de deux têtes de filtration en polyfluoroalkoxy (PFA) qui contiennent un filtre en polytétrafluoroéthylène (PTFE) (*Pall Gelmann*), de diamètre 45 mm et de maille 0,2 µm. Une calibration du débit, à l'aide d'un débitmètre massique, a été effectuée tous les mois [26]. Les erreurs de prélèvement d'air filtré sont de 4 % sur le site de Peillhou et de 8 % sur le site de Sarrance. Les débits moyens sur l'ensemble de l'étude sont de $18,5 \pm 2,5$ L/min à Peillhou et $23,5 \pm 7,8$ L/min à Sarrance [26]. Dans le but de valider les prélèvements des particules atmosphériques avec notre système, les résultats des concentrations en particules atmosphériques sur le site de Sarrance ont été comparés avec les données quart heures du préleveur TEOM 10 µm (*Tapered Electrode Oscillating Microbalance*, Laboratoire d'aérodologie) situé à environ 300 m du site à Sarrance durant quatre mois [26]. Le rapport des deux mesures varie de 1,0 à 2,2, et 50 % des mesures sont identiques ($1,1 \pm 0,1$). Les biais de mesures des deux systèmes sont attribués (i) aux différentes fractions des particules prélevées et (ii) à l'emplacement du TEOM à cinq mètres de la route. De retour au laboratoire, les filtres sont séchés sous hotte à flux laminaire puis pesés avant d'être mis en solution pour l'analyse.

2.2.4. Particules atmosphériques dans le tunnel du Somport

Le prélèvement de particules atmosphériques PM_{2,5} dans le tunnel du Somport a été effectué du 20 au 29 avril 2004 en collaboration avec le *Laboratorio*

Integrado de Calidad Ambiental (LICA, Pampelune, Espagne). Le préleveur CAV-A/M haut débit (20-80 m³/h) (MCV, ISO 14001) a comme support d'impaction un filtre quartz de diamètre 150 mm (QF20, MicroScience). Douze échantillons ont filtré un volume d'air de 70 à 180 m³ durant 2 heures à 14 heures. La moitié des échantillons a été prélevée la journée et l'autre moitié la nuit.

2.2.5. Les lichens

L'étude des lichens a été réalisée de manière à obtenir une répartition des échantillons le long de l'axe routier de la vallée d'Aspe et selon un gradient altitudinal avant l'ouverture du tunnel du Somport en 2002, puis après son ouverture en 2004. Quatre espèces de lichens ont été échantillonnées : *Parmelia sulcata* (PS), *Parmelia caperata* (PC), *Evernia prunastri* (EP) et *Ramalina farinacea* (RF). Trente-trois points de prélèvements ont été retenus dans la vallée d'Aspe. Quatre sites dans la ville de Pau ont été sélectionnés pour définir la contribution des ETM en milieu urbain et industriel. Sur site, des lichens représentatifs de la population présente sont prélevés à hauteur de 1,50 m-2 m sur les troncs d'arbres [26]. De retour au laboratoire, les lichens sont séchés sous hotte à flux laminaire. Chaque échantillon est séparé manuellement de son *substratum*, puis broyé à l'azote liquide dans un mortier en agate jusqu'à obtenir une poudre fine qui est ensuite mise en solution à l'aide d'un système micro-ondes fermé.

2.3. Analyse

2.3.1. Techniques analytiques

Les analyses ont été effectuées en salle blanche (classe 10 000). Les matrices liquides (neiges et dépôts totaux) ont été analysées directement. Les matrices solides (particules atmosphériques et lichens) ont été analysées après avoir été mises en solution avec un système micro-ondes fermé (Anton Paar 3000), dans un mélange de (6 : 2 : 1) respectivement de HNO₃ (INSTRAL Baker 70 %), de H₂O₂ (*Trace Select Fluka* 30 %) et d'HF (INSTRAL Baker 48-51 %). L'utilisation d'un ICP-MS (plasma à couplage induit et détection par spectrométrie de masse) a été requis pour la quantification des éléments traces métalliques (ETM) Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb et U, et la mesure des rapports isotopiques du plomb.

Dans les matrices liquides, la mesure des ETM a été réalisée avec un système USN (CETAC U-5000AT) -ICP-MS Elan Perkin Elmer 6000. Dans les matrices solides, l'analyse des ETM a été réalisée grâce à un ICP-MS Perkin Elmer Elan 6000. La mesure des éléments les plus abondants Al, Fe, K, Mg, Na, Ca, dans les particules atmosphériques a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X Philips PW 2404 (LISA). Dans les lichens, les éléments Al, Mg, Fe et Ca ont été analysés par spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES) sur un appareil Jobin-Yvon Panorama. Les conditions de mesures et

la stratégie d'analyse des éléments traces métalliques sont présentées dans les travaux de S. Veschambre [26, 28].

2.3.2. Contrôle qualité des « blancs »

Les faibles concentrations des éléments rencontrés dans les diverses matrices ont nécessité un travail important, sur les blancs d'analyses et les blancs méthodes, qui constitue le contrôle qualité de cette étude. Les procédures détaillées par Veschambre [26] sont validées à la fois par la mesure des blancs méthodes et de matériaux de références certifiés.

2.3.3. Contrôle qualité avec des matériaux de référence certifiés

Le contrôle des blancs méthodes révèle donc les contaminations, les erreurs et les biais de masse analytiques, et permet de déterminer la limite réelle de la procédure intitulée limite de détection de la méthode (LDm). Globalement, les valeurs des LDm sont très satisfaisantes pour cette étude et valident la quantification des ETM dans les récepteurs atmosphériques de la vallée d'Aspe [26].

Le contrôle et la validation analytique sont réalisés par la mesure de matériau de référence. Pour l'analyse des dépôts totaux et des neiges, deux matériaux de référence certifiés sont utilisés : une eau de pluie simulée (TMRain95) fournie par le *National Water Research Institute* (NWRI, Canada) et une eau du fleuve Saint-Laurent (SLRS-4) fournie par le Conseil national de recherches Canada (NRCC). Les procédures d'analyse des particules atmosphériques sont validées par la mesure du matériau de référence SRM 1648 constitué de particules atmosphériques collectées en milieu urbain fourni par le *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Enfin, les procédures d'analyses des lichens utilisent le matériau certifié CRM 482 (*Pseudevernia furfuracea*) fourni par l'*Institute for Reference Materials and Measurements* (IRMM).

Pour la détermination des rapports isotopes du plomb, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, dans les matrices liquides et les matrices solides, l'USN-ICP-MS Perkin Elmer Elan 6000 et l'ICP-MS Thermo Elemental X7 ont été utilisés. Les paramètres d'acquisition et les procédures d'analyses utilisés sont adaptés à partir de travaux antérieurs [29, 30]. Le matériau certifié en isotope du plomb 206, 207 et 208, NIST SRM 981, est utilisé pour valider les rapports isotopiques plomb.

3. Étude des niveaux de contamination en ETM dans les différents récepteurs atmosphériques

Concentrations des ETM :

Afin de caractériser la qualité de l'air de la vallée d'Aspe, les valeurs médianes des concentrations des éléments traces métalliques (ETM) dans les récepteurs atmosphériques de la vallée d'Aspe sont

comparées à des mesures rapportées de la littérature situées dans des zones polaires, de montagne, rurales et urbaines de l'hémisphère Nord. Les médianes des concentrations des éléments Al, Mn, Rb, Zn, Cu, Sb, Pb et Cd, qui caractérisent les apports des ETM dans la vallée d'Aspe sont rassemblées dans le Tableau 1 pour chaque récepteur atmosphérique étudié.

Des éléments tels que le zinc, le cuivre et l'antimoine, sont reconnus pour être des polluants métalliques typiques des pays industrialisés [31, 32]. Dans la vallée d'Aspe, les concentrations médianes de Zn, Cu et Sb, dans les lichens sont respectivement de $29 \mu\text{g.g}^{-1}$, $4 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $0,14 \mu\text{g.g}^{-1}$, dans les dépôts totaux les concentrations sont respectivement de $6\,000 \text{ ng.L}^{-1}$, 600 ng.L^{-1} et 61 ng.L^{-1} , dans les neiges elles sont respectivement de 760 pg.g^{-1} , 160 pg.g^{-1} et 13 pg.g^{-1} , et dans les particules atmosphériques elles sont respectivement de $8,4 \text{ ng.m}^{-3}$, $1,6 \text{ ng.m}^{-3}$ et $0,3 \text{ ng.m}^{-3}$. Ces concentrations de Zn, Cu et Sb sont strictement inférieures aux valeurs mesurées dans les zones urbaines et industrialisées (Tableau 1) [16, 17, 33, 34]. Les valeurs les plus faibles dans le Tableau 1 se situent sur les territoires de la Norvège [36] et du Groenland [3]. Elles indiquent une influence anthropique très éloignée avec des valeurs de Zn, Cu et Sb, inférieures à celles mesurées dans la vallée d'Aspe. D'une façon générale, dans la vallée d'Aspe, ces éléments présentent des valeurs de concentrations du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues dans des zones rurales (Tableau 1) [22, 33] et similaires aux zones montagneuses européennes (Tableau 1) [6, 21, 35]. Notre site d'étude est donc une zone faiblement anthropisée, témoin des apports atmosphériques du zinc, du cuivre et de l'antimoine, issus des activités anthropiques centralisées dans les zones urbaines européennes.

D'autres éléments tels que le cadmium et le plomb sont issus de diverses activités industrielles, du trafic routier et du chauffage domestique de l'hémisphère Nord [31, 34, 35, 36]. Dans les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe, le plomb et le cadmium ont respectivement des concentrations de $2,5 \text{ ng.m}^{-3}$ et de $0,06 \text{ ng.m}^{-3}$ avec des valeurs maximales (Tableau 1) qui n'excèdent jamais la norme de la qualité de l'air (décret 2004/107/CE 15 décembre 2004) dont les seuils annuels sont fixés à 500 ng.m^{-3} et 5 ng.m^{-3} respectivement. Les récepteurs atmosphériques dans la vallée d'Aspe présentent des valeurs de concentrations en plomb et en cadmium inférieures aux zones urbaines, rurales et montagneuses européennes (Tableau 1). Les prélèvements d'échantillons dans ces autres études ont eu lieu de 1990 à 2000. Ce résultat indique une évolution décroissante des teneurs en plomb et en cadmium dans l'atmosphère, et montre que la vallée d'Aspe est une zone témoin de la diminution des émissions anthropiques européennes et de l'hémisphère Nord. Cette diminution des concentrations du plomb a déjà été observée par de nombreux auteurs [12, 13, 16, 17, 19, 20, 21, 23, 31, 47] suite à l'arrêt

Tableau 1.

Médiane, minimum et maximum des concentrations des éléments traces métalliques (Al, Mn, Rb, Zn, Cu, Sb, Pb et Cd) et moyenne des rapports isotopiques du plomb ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) mesurés dans les récepteurs atmosphériques de l'hémisphère nord, dans la vallée d'Aspe, sur sites urbains et ruraux, dans des zones éloignées des pollutions anthropiques (pôle et montagne).

Median, minimum and maximum values of trace metal elements concentrations (Al, Rb, Zn, Cu, Sb, Pb et Cd) and average values of isotopic ratios of lead ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) measured in atmospheric receptors of northern hemisphere, in the Aspe valley, in urban and rural sites, in remote zones (poles and mountains).

Lichen en $\mu\text{g.g}^{-1}$									Mousse en $\mu\text{g.g}^{-1}$
Lieu et date échantillonnage	Vallée d'Aspe 2002 n = 24		Vallée d'Aspe 2004 n = 72		Pau 2004 (urbain) n = 4		Metz année 2000 (urbain) n = 50	Vosges et Alpes 1996 (montagne) n = 29	France 1995-2000 (urbain-rural) n = 528
Références	Cette étude		Cette étude		Cette étude		[16]	[35]	[24]
	Médiane	Min.-Max.	Médiane	Min.-Max.	Médiane	Min.-Max.	Médiane	Médiane	Médiane
Al	5 820	1 200 – 30 400	1 220	370 – 15 400	1 200	688 – 1 720	789	258	
Mn	66	23 – 302	47	6 – 308	26	23 – 33			
Rb	6	0,8 – 28	5	0,2 – 17	11	42 – 200			
Zn	29	0,7 – 113	28	1 – 206	54	39 – 71	59	38	40
Cu	5	1,4 – 11	4	0,3 – 11	17	16 – 26	6	4	6
Sb	0,2	0,1 – 1,5	0,1	0,006 – 0,4	1,5	1,3 – 4,4			
Pb	6	1,3 – 17	4	0,2 – 19	15	25 – 903	8	8	6
Cd	0,1	0,06 – 0,7	0,1	0,008 – 0,8	0,3	0,2 – 0,4	0,3	0,3	0,2
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2,115 $\pm$ 0,007		2,112 $\pm$ 0,008		2,141 $\pm$ 0,011		2,110 $\pm$ 0,008	2,118 $\pm$ 0,006	
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,149 $\pm$ 0,007		1,152 $\pm$ 0,009		1,122 $\pm$ 0,010		1,148 $\pm$ 0,007	1,141 $\pm$ 0,006	
Neige en pg.g^{-1}					Dépôt « humide » en ng.L^{-1}				
Lieu et date échantillonnage	Neige fraîche Vallée d'Aspe 2003-2004 n = 54		Neige fraîche Alpes 1998-99 montagne n = 28	Neige cumulée Groenland 90-95 (Zone polaire) n = 68	Dépôt « humide » Vallée d'Aspe 2003-2004 n = 67		Dépôt « humide » Paris 1993 (urbain) n = 5	Dépôt « humide » Massif central 1994-1995 (montagne) n = 16	Dépôt « humide » et neige Norvège 1989-90 (rural-éloigné) n = 98
Références	Cette étude		[6], [18]	[3]	Cette étude		[17]	[22]	[36]
	Médiane	Min.-Max.	Médiane	Médiane	Médiane	Min.-Max.	Médiane	Médiane	Médiane
Al	2 530	860 – 35 100	75 000		12 400	1 070 – 16 900	154 000		
Mn	180	56 – 6 450	567		2 760	80 – 40 030	5 220		370
Rb	17	6 – 113			190	40 – 3 740	400	315	80
Zn	760	140 – 3 070	650	30	6 000	2 200 – 166 200	18 600	8 700	1 200
Cu	160	50 – 1 170	98	3	600	200 – 12 840	3 450	2 100	160
Sb	13	28 – 580	16	0,7	61	5 – 925		100	20
Pb	180	60 – 4 410	250		350	50 – 5 180	2 310	14 000	290
Cd	5	38 – 991	16		19	3 – 210	310	240	50
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2,110 $\pm$ 0,011		2,11 $\pm$ 0,01		2,101 $\pm$ 0,012				
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,149 $\pm$ 0,010		1,145 $\pm$ 0,006		1,159 $\pm$ 0,009		1,144 $\pm$ 0,002	1,151 $\pm$ 1,222	
Particule atmosphérique en ng.m^{-3}									
Lieu et date échantillonnage	Vallée d'Aspe 2003-2004 n = 60		Liverpool 1992-96 (urbain) n = 60	Metz 2002-2003 (urbain) n = 6	Lisbonne banlieue 2001 (urbain) n = 104	Lancaster 1992-96 (rural) n = 45	Suisse 1998-1999 (rural-montagne) n = 104		
Références	Cette étude		[33]	[16]	[34]	[33]	[21]		
	Médiane	Min.-Max.	Médiane		Médiane	Médiane	Médiane		
Al	352	33 – 1 220	317		257	210	91		
Mn	3,0	0,6 – 8,5	36		6,5	25	2,4		
Rb	0,3	0,06 – 1,1							
Zn	8,4	2 – 35	36		36	25			
Cu	1,6	0,3 – 3,8	21		11	4,6	1,3		
Sb	0,3	0,07 – 1,3			2,6		0,2		
Pb	2,5	0,5 – 35	43		14,6	15	5,4		
Cd	0,06	0,02 – 0,4					0,11		
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2,110 $\pm$ 0,006			2,108 $\pm$ 0,001					
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,152 $\pm$ 0,006			1,153 $\pm$ 0,002					

n = Nombre.

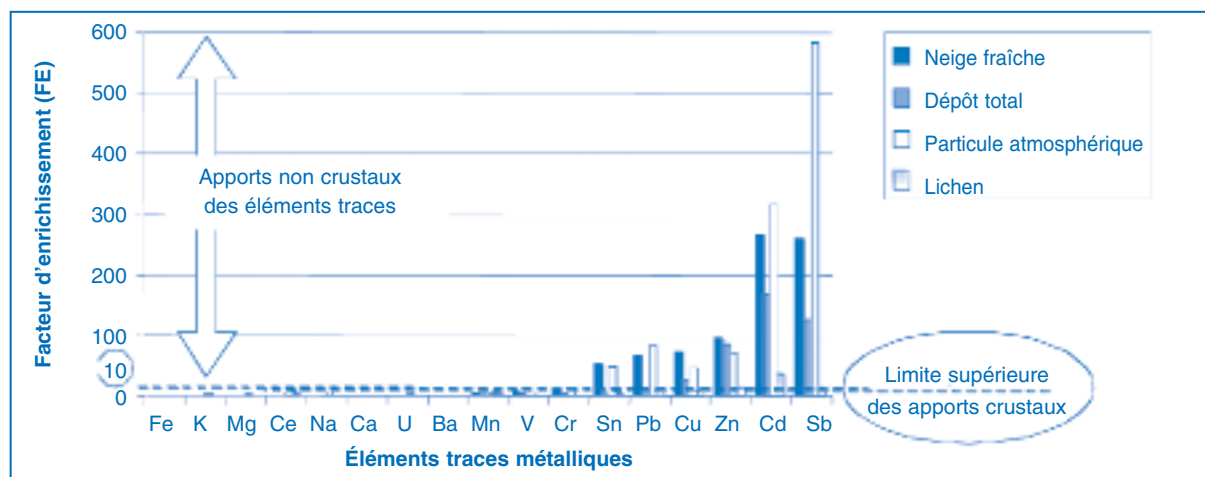


Figure 4.

Médiane des facteurs d'enrichissements des éléments traces métalliques par rapport à l'élément de référence rubidium (UCC, Wedepohl, 1995) dans les récepteurs atmosphériques de la vallée d'Aspe.

Median value of enrichment factors of trace metal elements compared to rubidium reference element (UCC, Wedepohl, 1995) in atmospheric receptors of the Aspe valley.

de l'utilisation des essences plombées dans l'hémisphère Nord. Dans la vallée d'Aspe, les flux de dépôt total sont de $36 \pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ pour Cd et de $435 \pm 8 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ pour Pb. Selon le modèle d'EMEP en 2002 [23], les flux de dépôts sont similaires de 20 à $50 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ pour Cd et de 500 à $1\,000 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ pour Pb. Ce résultat indique que la vallée d'Aspe est plutôt soumise à une pollution dite globale qu'à des émissions locales.

Des éléments dits crustaux, c'est-à-dire issus de la matière minérale, ont été mesurés dans les récepteurs atmosphériques afin de caractériser les processus atmosphériques naturels tels que l'érosion éolienne ou la remise en suspension de poussières. Ces éléments sont l'aluminium, le manganèse et le rubidium. Les propriétés physico-chimiques de ces éléments entraînent qu'ils sont peu abondants dans les dépôts totaux et les neiges car ce type de dépôt caractérise les apports solubles des ETM. Les concentrations de Al, Mn et Rb, sont élevées dans les zones urbaines (Tableau 1) où leurs sources d'émissions anthropiques sont importantes comme les industries manufacturières, les incinérateurs industrialisés et le transport routier [8, 11, 17, 31]. Dans les zones de montagne, et comme la vallée d'Aspe, leurs valeurs de concentrations sont également élevées dans les récepteurs atmosphériques car ces éléments présentent une abondance naturelle liée à la présence de la matière minérale (Tableau 1) [6, 21, 22, 35].

Facteur d'enrichissement des ETM :

Pour identifier les contaminants et les sources crustales des ETM dans les récepteurs atmosphériques on détermine leur facteur d'enrichissement (FE). Ce calcul :

$$FE_{ETM} = \left[\frac{ETM_{\text{échantillon}}}{Rb_{\text{échantillon}}} \right] \left[\frac{ETM_{\text{référence}}}{Rb_{\text{référence}}} \right]$$

consiste à normaliser le rapport de la concentration de l'ETM considéré dans l'échantillon ($ETM_{\text{échantillon}}$) sur celle de l'élément de référence crustale dans l'échantillon ($Rb_{\text{échantillon}}$), avec le rapport de la concentration crustale de l'ETM ($ETM_{\text{référence}}$) sur la concentration crustale de l'élément de référence crustale ($Rb_{\text{référence}}$). Le rubidium a été choisi comme élément crustal de référence traceur des processus naturels [22, 37]. Les valeurs de références crustales sont issues de la croûte continentale de surface [38]. Les facteurs d'enrichissements (FE) sont utilisés en estimant que les sources anthropiques d'un ETM sont supérieures à ses sources biogéniques et marines. Pour un ETM considéré, une valeur seuil d'un FE supérieure à 10 indique que cet élément a une origine anthropique et, plus son FE a une valeur proche de 1 plus son origine sera exclusivement crustale (Figure 4). Pour les dépôts atmosphériques, l'utilisation des facteurs d'enrichissements est justifiée par la masse négligeable des particules dans les échantillons de neiges fraîches de la vallée d'Aspe ($< 10^{-5} \text{ g}$). De plus, des études sur les dépôts humides et les dépôts neigeux [39-41] ont montré que la part des contaminants était quasiment exclusivement sous forme soluble dans les échantillons acidifiés à $\text{pH} = 2$.

Dans la Figure 4, les médianes des FE pour tous les ETM étudiés dans les récepteurs atmosphériques de la vallée d'Aspe sont représentées. Les contaminants atmosphériques dans la vallée d'Aspe sont dans l'ordre croissant Sn, Pb, Cu, Zn, Sb et Cd, avec des valeurs de FE comprises entre 11 et 584.

3.1. Apports atmosphériques annuels des éléments traces métalliques dans les dépôts et les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe

La spécificité de la dynamique atmosphérique et de la géomorphologie de la vallée d'Aspe implique que le village de Sarrance en basse vallée soit soumis principalement aux apports atmosphériques locaux et du Piémont des Pyrénées, tandis que le site de Peillhou est soumis principalement aux apports atmosphériques du transport à grande échelle. Dans le but d'estimer la contribution des sources locales, régionales et du transport à grande échelle des contaminants dans la vallée d'Aspe, les médianes des concentrations et des FE des ETM mesurées sur le site rural de la basse vallée (Sarrance) et sur le site de fond en haute vallée (Peillhou) sont comparées dans les dépôts totaux et les particules atmosphériques. En comparant les concentrations d'un ETM sur le site de Peillhou par rapport au site de Sarrance on montre l'abondance (%) prépondérante d'un ETM sur un site d'étude. L'abondance et la contribution anthropique (FE) d'un ETM dans un récepteur atmosphérique renseignent donc sur l'origine de ses apports atmosphériques.

L'abondance des éléments crustaux (Figure 4) Al, Mn et Rb, prépondérante à Peillhou par rapport à Sarrance dans les particules atmosphériques et les dépôts totaux, respectivement de 21 %, 6 % et 22 % et de 13 %, 9 % et 1 %, démontre l'importance de la contribution de la source lithologique locale dans la haute vallée engendrée par l'érosion éolienne.

Lorsqu'on compare les apports des contaminants dans la basse et la haute vallée on observe deux cas :

- Les éléments Zn, Pb et Cd, sont plus abondants de 15 % à 28 % dans les particules atmosphériques et de 9 % à 39 % dans les dépôts totaux à Sarrance. De plus, Zn, Pb et Cd présentent des FE et des valeurs de concentrations plus élevées dans la basse vallée. La contribution des sources anthropiques locales et régionales est donc plus importante dans la basse vallée d'Aspe (Figure 4).
- Pour les éléments Cu, Sb et Sn, les concentrations les plus élevées ne sont pas spécifiques à un site dans la vallée d'Aspe et leur contribution anthropique (FE) diffère suivant le processus atmosphérique considéré (Figure 5). En prenant comme exemple l'antimoine (Sb) on observe des concentrations et des

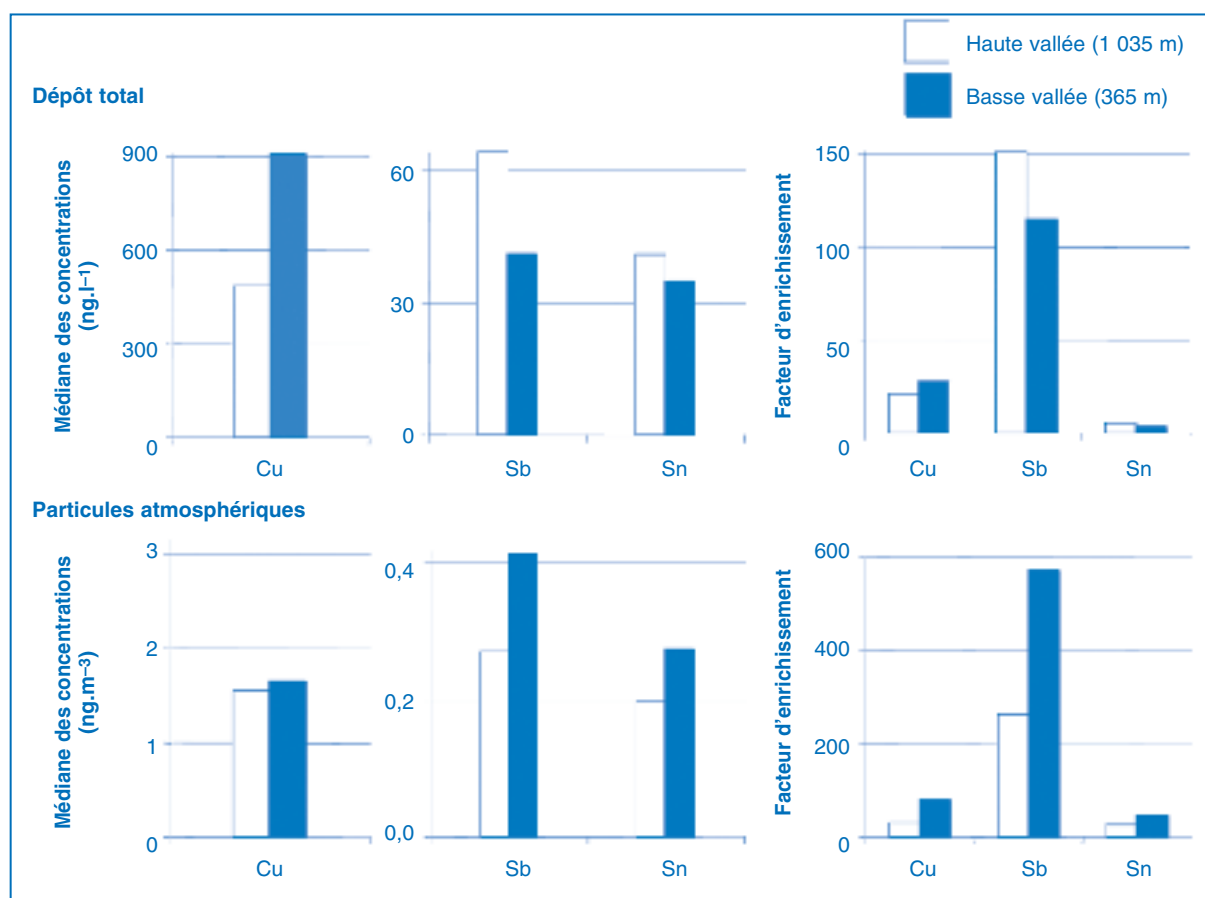


Figure 5.

Médiane des concentrations et des facteurs d'enrichissements (par rapport à l'élément de référence Rb) du cuivre, de l'antimoine et de l'étain dans les dépôts totaux et les particules atmosphériques de la basse et de la haute vallée d'Aspe.

Median value of concentrations and enrichment factors (compared to Rb reference element) of copper, antimony and tin in total deposition and suspended particulate in upper and lower part of the Aspe valley.

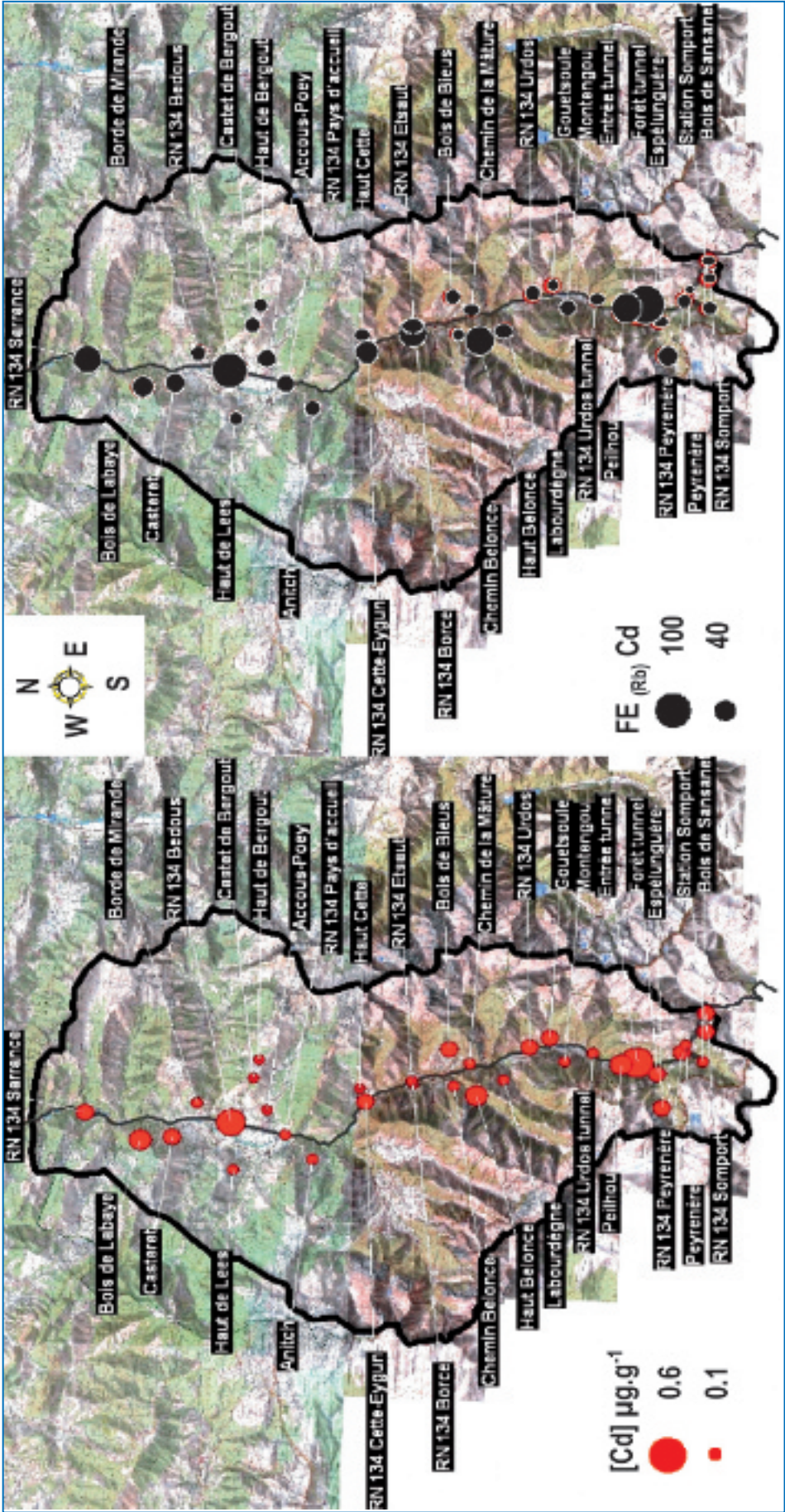


Figure 6.
Répartition spatiale des concentrations ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et des facteurs d'enrichissement $\text{FE}(\text{Rb})$ du cadmium dans *Parmelia sulcata* prélevée dans la vallée d'Aspe en 2004.
Space distribution of concentrations ($\mu\text{g/g}$) and enrichment factors $\text{FE}(\text{Rb})$ of cadmium in *Parmelia sulcata* sampled in the Aspe valley in 2004.

FE plus élevés dans les particules atmosphériques de la basse vallée et dans les dépôts totaux de la haute vallée d'Aspe. Dans la haute vallée, les FE de l'antimoine sont similaires dans les deux types de récepteurs atmosphériques ; ce résultat traduirait alors une source identique (Figure 5). Il est donc difficile de conclure sur l'origine locale ou plus lointaine de la contamination de la vallée d'Aspe en Cu, Sb, Sn.

3.2. Apports atmosphériques pluriannuels des éléments traces métalliques dans les lichens : état de référence de l'écosystème

Les lichens de la vallée d'Aspe prélevés en 2004 présentent des concentrations en ETM plus élevées que ceux de 2002 (Tableau 1), sans laisser apparaître d'évolution dans les facteurs d'enrichissement. Les différences de concentrations qui apparaissent dans le Tableau 1 sont consécutives à la période d'échantillonnage car seuls les rapports de concentration exprimés par exemple en terme de facteur d'enrichissement sont significatifs [42]. En 2002, les lichens ont été prélevés en août et en septembre, à la fin de la saison sèche. En 2004, les lichens ont été prélevés en mai, à la fin de la saison humide. En effet, le dépôt humide est une source d'apport des ETM et l'acidité relative des précipitations solubilise les ions métalliques et améliore les échanges intra et extra cellulaires [43]. Durant la saison sèche, l'origine majeure des ETM mesurés dans les lichens s'explique par la présence de poussières atmosphériques et issues du sol [26].

La cartographie des concentrations et des FE des ETM dans les lichens de la vallée d'Aspe est réalisée afin d'évaluer la répartition géographique des contaminants dans la vallée d'Aspe. Les espèces *Parmelia sulcata* et *Evernia prunasti* sont les plus représentées dans la vallée d'Aspe. *Parmelia sulcata* présente les

variabilités spatiales de concentrations et de FE les plus importantes [26]. Sur la Figure 6 est représentée la répartition spatiale des concentrations et des FE du cadmium dans l'espèce *Parmelia sulcata* prélevée dans la vallée d'Aspe. On observe d'une façon générale, que l'espèce *Parmelia sulcata* présente un gradient nord-sud des concentrations des ETM de la basse vallée vers la haute vallée avec des FE homogènes. Les concentrations des ETM plus élevées en fond de vallée et en bord de route s'expliquent par une source minérale abondante liée à l'érosion éolienne, à la remise en suspension de particules locales et au trafic routier.

3.3. Contribution et impact des émissions du trafic routier dans la vallée d'Aspe

L'étude des éléments traces métalliques (ETM) dans les particules atmosphériques et les dépôts totaux prélevés en continu entre 2003 et 2004 n'ont pas permis de mettre en évidence une relation entre l'intensité du trafic routier et l'évolution des concentrations des contaminants sur le site de la basse et de la haute vallée d'Aspe. Toutefois, l'étude des lichens montre des concentrations et des FE plus importants en bord de route (Figure 7). La distribution de l'enrichissement (FE) par rapport à l'axe routier (RN 134) dans les lichens montre l'impact direct (sortie d'échappement, usure abrasive...) et/ou indirect (remise en suspension des particules) du trafic routier pour les éléments Cd, Sb, Cu, puis Zn et Sn. Cette contribution anthropique a un impact limité, à une distance de la route d'environ 1 000 m (Figure 7), du fait de la géomorphologie de la vallée d'Aspe. Le faible niveau de contamination dans la vallée d'Aspe permet donc d'envisager un suivi sur le long terme de l'impact du trafic routier, vu le long temps d'intégration du signal atmosphérique par les lichens.

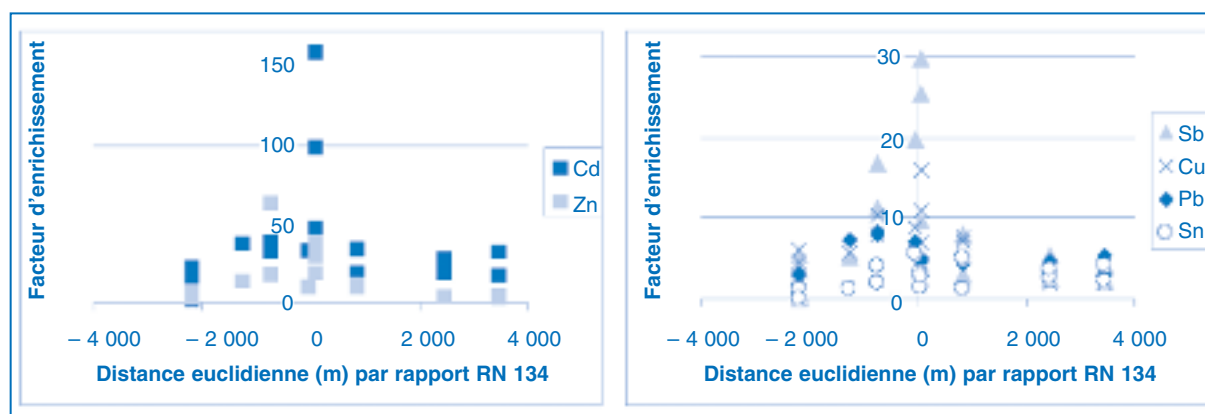


Figure 7.

Facteur d'enrichissement $FE_{(Rb)}$ des éléments traces Cd, Zn, Sb, Cu, Pb et Sn, en fonction de la distance euclidienne (m) par rapport à la RN 134, dans 16 échantillons de lichens (*Parmelia caperata*, *Parmelia sulcata* et *Evernia prunasti*) prélevés dans la vallée d'Aspe en 2004.

Enrichment factor $FE_{(Rb)}$ of Cd, Zn, Sb, Cu, Pb and Sn trace elements, according to distance (m) from RN 134, in 16 samples of lichens (*Parmelia caperata*, *Parmelia sulcata* and *Evernia prunasti*) sampled in the Aspe valley in 2004.

4. Évaluation des sources d'émissions des éléments traces métalliques dans la vallée d'Aspe

Pour identifier l'origine des contaminants dans la vallée d'Aspe, la composition isotopique du plomb et les rapports élémentaires des contaminants liés aux sources d'émissions anthropiques, dans les particules atmosphériques du tunnel du Somport et sur d'autres sites de la littérature, sont comparés avec les valeurs obtenues dans les récepteurs atmosphériques de la vallée d'Aspe.

4.1. Caractérisation des émissions du trafic routier dans le tunnel du Somport

La caractérisation des émissions du trafic routier a été réalisée à partir des prélèvements de particules

PM_{2,5} dans le tunnel du Somport. Les concentrations en PM_{2,5} dans les 12 échantillons varient de 19 µg.m⁻³ la nuit à 219 µg.m⁻³ le jour. Les valeurs élevées sont mesurées le jour et les valeurs les plus basses sont mesurées la nuit. Le nombre de véhicules légers (VL) et de poids lourds (PL), les concentrations en PM_{2,5} et les FE des contaminants dans la vallée d'Aspe, sont représentés respectivement dans les Figures 8a et 8b pour les quatre échantillons prélevés le jour et la nuit. Les concentrations en PM_{2,5} augmentent le jour quand le trafic routier s'intensifie (Figure 8a) ainsi que les FE des éléments Sb, Cu et Zn qui augmentent lorsque le trafic routier augmente (Figure 8b). Les éléments Sb, Cu et Zn caractérisent donc la contamination des émissions du trafic routier qui transite par le tunnel du Somport et la vallée d'Aspe.

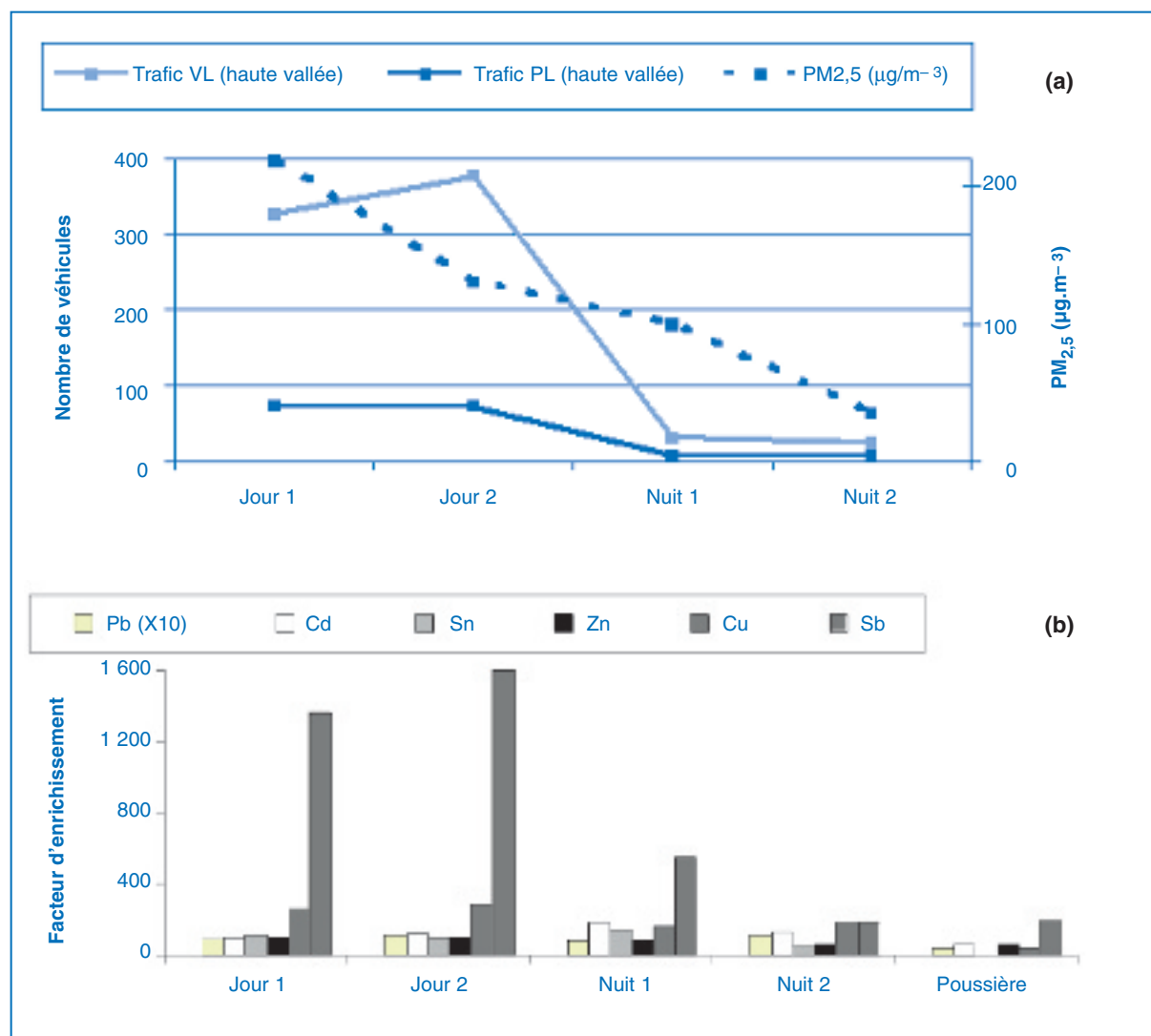


Figure 8.

Nombre de véhicules légers (VL) et de poids lourds (PL) transitant par Peilhou (1 500 m avant le tunnel du Somport), concentrations en particules atmosphériques PM_{2,5} (µg.m⁻³) (Figure 8a) et facteur d'enrichissement FE(Rb) de Sb, Cu, Zn, Sn, Cd, (Figure 8b) en fonction des périodes d'échantillonnages des PM_{2,5} le jour et la nuit dans le tunnel du Somport en avril 2004.

Number of passenger cars (VL) and of heavy duty vehicles (PL) crossing Peilhou (1500 m before the Somport tunnel), atmospheric particulate concentrations PM_{2,5} (µg.m⁻³) (Figure 8a) and enrichment factor FE(Rb) of Sb, Cu, Zn, Sn, Cd, (Figure 8b) according to sampling periods of PM_{2,5} (day and night) in the Somport tunnel in april 2004.

4.1.1. L'évolution des traceurs du trafic routier

Le rapport isotopique du plomb $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et le rapport élémentaire de Cu/Sb, ont été mesurés dans dix échantillons prélevés le jour et la nuit dans le tunnel du Somport et ils sont représentés dans la Figure 9 en fonction des concentrations du plomb. Dans ces échantillons, le plomb présente une évolution parallèle de ses signatures isotopiques et de ses concentrations (Figure 9). Les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ont des valeurs le jour de $1,138 \pm 0,017$ et la nuit de $1,191 \pm 0,016$. Les valeurs mesurées le jour montrent l'influence d'une source faiblement radiogénique qui correspond à l'augmentation des émissions du trafic routier. Les valeurs mesurées la nuit correspondraient à l'influence du bruit de fond crustal de la vallée d'Aspe. Le rapport élémentaire Cu/Sb a été mesuré dans des milieux confinés et en bord de route [9-11] ; ce rapport est utilisé pour caractériser les émissions de l'usure des systèmes de freinage qui diffère du rapport caractéristique des sols de $46,1$ [38] et du bruit de fond atmosphérique. Dans le tunnel du Somport, la journée et lorsque le trafic routier augmente, on observe une diminution des valeurs de ce rapport à $8,1$ et à $8,4$ (Figure 9). Ce résultat est en accord avec les valeurs de la littérature : $3,6 \pm 1,2$ [10], $4,9 \pm 1,7$ [9] et $9,1 \pm 1,8$ [11] qui montrent l'impact des émissions de Cu et de Sb des systèmes de freinage dans le tunnel du Somport.

Cette étude dans le tunnel du Somport révèle les caractéristiques des émissions du trafic routier. Ces résultats permettent d'envisager le suivi du trafic routier sur le long terme dans la vallée d'Aspe. Mais,

actuellement, la faible intensité du trafic routier dans ce milieu ouvert ne permet pas de mettre en évidence l'impact des émissions des véhicules légers et des poids lourds sur la qualité de l'air.

4.2. Rapports isotopiques du plomb. Caractérisation des sources des éléments traces métalliques

Les signatures isotopiques du plomb mesurées dans les récepteurs atmosphériques de la vallée d'Aspe sont représentées et comparées à d'autres études (Figure 10, Tableau 1) afin d'évaluer l'impact des apports anthropiques.

Les particules atmosphériques prélevées de 2003 à 2004 ont des rapports moyens en $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de $1,152 \pm 0,006$ et en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de $2,110 \pm 0,006$. En comparant avec les mesures réalisées dans les Alpes en 1999 [18], avec des valeurs de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ comprises entre $1,133$ et $1,143$, le site de la vallée d'Aspe est significativement moins soumis aux émissions anthropiques industrielles régionales que les Alpes (Figure 10a). Les signatures les plus radiogéniques mesurées sur notre site d'étude s'expliquent par la contribution de la source crustale minérale environnante. Les signatures dites peu radiogéniques dans la vallée peuvent correspondre aux chauffages domestiques et à la pratique de l'éco-buage [44, 45], ou encore à la remise en suspension des particules du sol qui contiennent des additifs du plomb des essences qui persistent dans l'environnement [16, 26]. On observe sur la Figure 10 que les récepteurs atmosphériques sont peu ou pas influ-

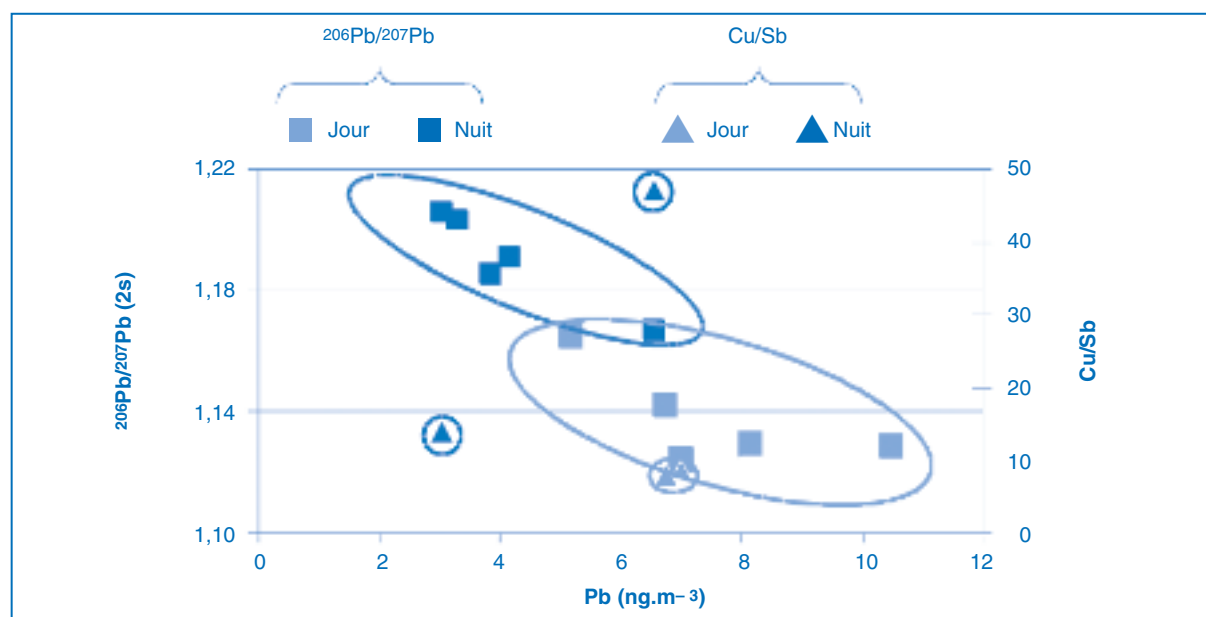


Figure 9.

Rapports isotopiques du plomb $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (2s) et rapports élémentaires Cu/Sb en fonction des concentrations du plomb (ng.m^{-3}) déterminés dans les $\text{PM}_{2,5}$ prélevées dans le tunnel du Somport le jour et la nuit.
Isotopic ratios of lead $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (2s) and element ratios Cu/Sb according to lead concentrations (ng/m^3) measured in $\text{PM}_{2,5}$ sampled in the Somport tunnel day and night.

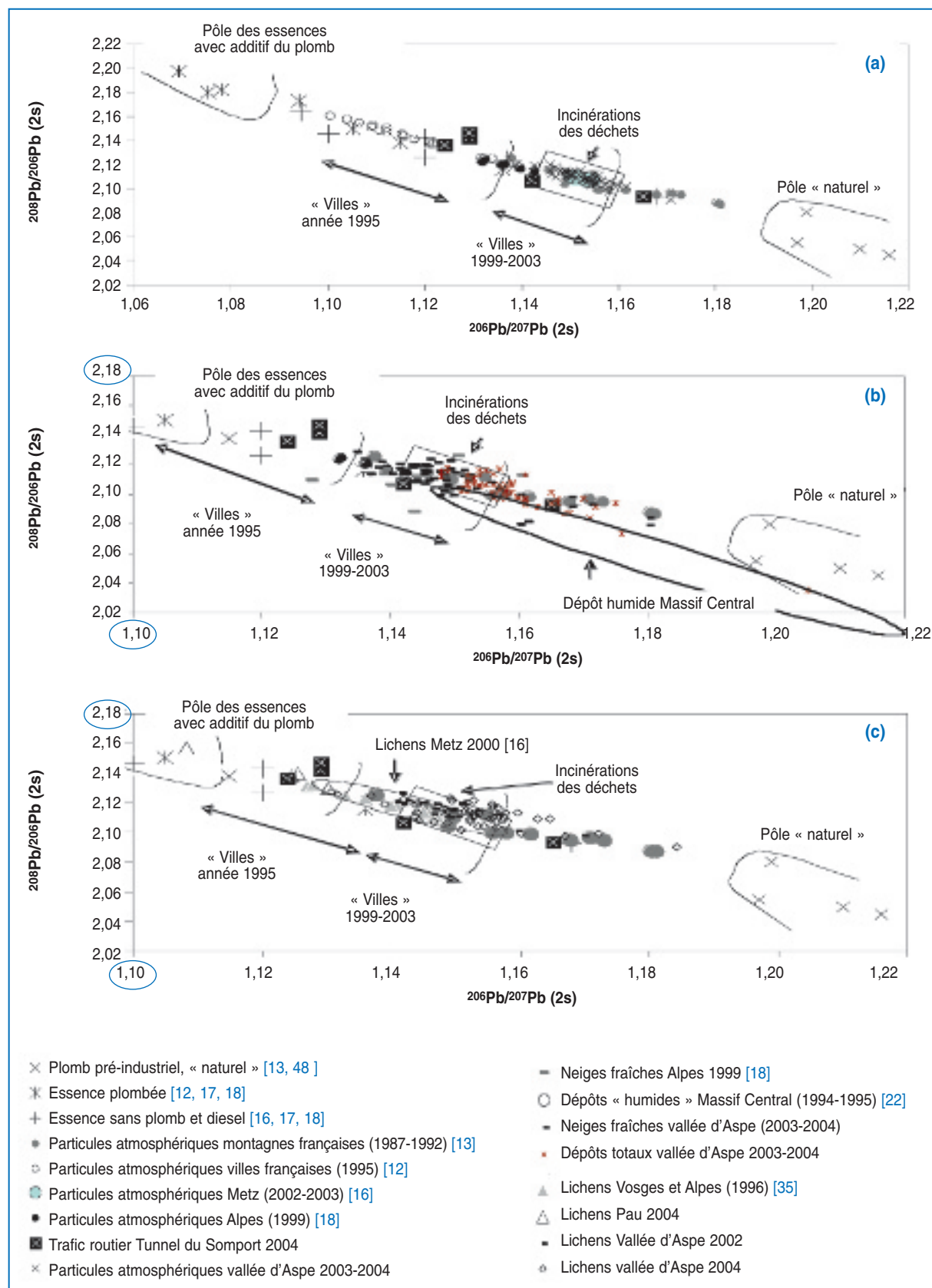


Figure 10.

Comparaison des rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en fonction du $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés dans les particules atmosphériques (a), dans les dépôts humides atmosphériques (neiges fraîches et dépôts totaux acido-solubles à pH = 2) (b) et les lichens (c) de la vallée d'Aspe et dans le tunnel du Somport avec les particules atmosphériques, les dépôts humides atmosphériques et les lichens, prélevés dans des villes et les zones montagneuses en France. Représentation du pôle « naturel » du plomb, des sources anthropiques des essences plombées, diesel et sans plomb et des mesures à la sortie d'incinérateurs [12, 46, 47].

Comparison of isotopic ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios measured in atmospheric particulate (a), in wet atmospheric depositions (new snow and total pH = 2 acid soluble depositions) (b) and in lichens (c) of the Aspe valley and in Somport tunnel with atmospheric particulate, atmospheric wet depositions and lichens sampled in towns and mountain places in France. Presentation of the "natural" pole of lead, of anthropic sources of leaded and unleaded gasolines and diesel fuel and waste incineration emission measurement [12,46,47].

encés par la source du trafic routier mesurée dans le tunnel du Somport. La composition isotopique moyenne en $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dans la vallée d'Aspe est similaire à celle mesurée dans des cendres d'incinérations respectivement égales à $1,154 \pm 0,003$ et $2,107 \pm 0,003$ [46]. Ce secteur d'activité est représentatif de la composante industrielle en France [12, 46]. Ces résultats confirment et permettent de conclure que les apports contaminants dans la vallée sont issus du mélange de la pollution globale industrielle et du trafic routier (actuel et ancien) ainsi que de la source locale naturelle minérale et des combustions biogènes.

Dans les neiges fraîches et les totaux de la vallée d'Aspe les signatures isotopiques en $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ sont respectivement de $1,149 \pm 0,010$ et de $1,159 \pm 0,009$ (Figure 10b). Au contraire des mesures réalisées dans les particules atmosphériques, les neiges fraîches ne montrent pas de différences significatives avec les résultats obtenus en 1999 dans les Alpes [18]. L'étude des neiges fraîches sur les sites d'altitudes permet de mesurer l'évolution globale de la haute troposphère et de caractériser le transport à grande échelle [7, 15, 18, 26]. En ce qui concerne les dépôts totaux, les valeurs dans la vallée d'Aspe sont plus homogènes et moins radiogéniques que celles mesurées dans le Massif Central en 1994-1995 (Figure 10b). Dans le Massif Central, ces résultats

seraient attribués aux fertilisants et additifs utilisés dans les produits agricoles [22]. Les valeurs obtenues dans la vallée d'Aspe indiquent un éloignement des sources d'émissions agricoles et également des sites urbains et industrialisés comme Paris et les Alpes (Tableau 1).

Pour conclure, les rapports isotopiques du plomb mesurés dans les dépôts et les particules atmosphériques indiquent que la vallée d'Aspe est principalement soumise aux apports anthropiques du transport à grande échelle qui se caractérise par le secteur de l'incinération des déchets et de l'industrie (Figure 10).

Les signatures isotopiques du plomb mesurées dans les lichens de la vallée d'Aspe en 2002 et en 2004 (Figure 10c, Tableau 1) montrent un apport atmosphérique du plomb qui n'est pas affecté significativement par l'évolution atmosphérique locale et globale durant cette période. Sur la Figure 10c, on observe que le plomb dans la vallée d'Aspe est influencé par une source plus radiogénique que dans les lichens des Vosges et des Alpes [35], ce qui montre la diminution des émissions anthropiques en France. Les résultats obtenus dans la ville de Pau avec un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de $1,122 \pm 0,010$ sont intéressants car ils illustrent le long temps d'intégration de ces organismes et leur déstructuration face à la pollution [43]. À Pau, en 2004, les lichens présentent les caractéristiques en

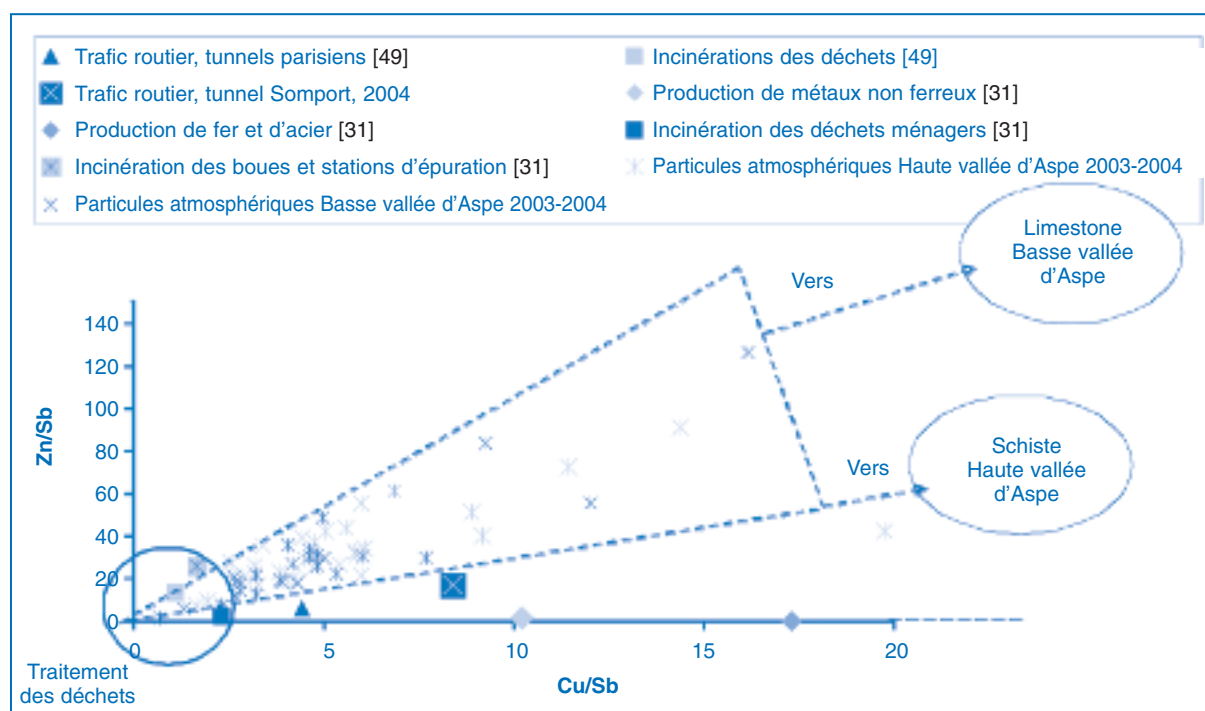


Figure 11.

Comparaison des rapports élémentaires de Zn/Sb en fonction de Cu/Sb dans les schistes et les calcaires [51] (bruit de fond géologique de la vallée d'Aspe), dans les particules atmosphériques prélevées dans la basse vallée et la haute vallée d'Aspe en 2003/2004, à proximité des centres d'incinérations des déchets et des boues [49], dans les tunnels parisiens [49] et le tunnel du Somport, ainsi que dans les rapports des émissions du zinc, de l'antimoine et du cuivre par activité anthropique européenne dans les années 1995 [31].

Comparison of element ratios of Zn/Sb according to Cu/Sb in shales and limestones [51] (geologic background of the Aspe valley), in atmospheric particulate sampled in the lower and upper part of the Aspe valley in 2003/2004, nearby waste and mud incineration plants [49], in Paris tunnels [49] and the Somport tunnel. Emission ratios of Zn, Sb and Cu from anthropic European activities in 1995 [31] are also shown.

concentration et en signatures isotopiques des émissions anciennes des essences (Tableau 1). À la différence de Metz, en 2000, le prélèvement de jeunes pousses de lichens permet de caractériser la pollution atmosphérique industrielle actuelle [16].

L'étude des isotopes du plomb permet de réaliser l'inventaire des apports atmosphériques des ETM mais également de caractériser le type de transport et de dépôt. L'étude de ce traceur isotopique dans l'environnement nécessite la mise en œuvre d'une stratégie qui dépend donc du but recherché.

4.3. Identification des émissions anthropiques atmosphériques. Rapports élémentaires (particules atmosphériques)

Les rapports élémentaires des éléments traces métalliques (ETM) sont utilisés pour caractériser et suivre les émissions anthropiques et naturelles dans l'environnement [9, 49, 50] en supposant que les ETM gardent ce rapport lié à la source. Le rapport Cu/Sb est caractéristique des émissions du trafic routier et des usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) [10]. Les rapports élémentaires des contaminants Sb, Cu et Zn, mesurés dans les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe et ceux caractéristiques des sources d'émissions du trafic routier, de l'incinération des déchets, des industries manufacturières et de la lithologie de la vallée d'Aspe (schiste et calcaire) sont représentés dans la Figure 11. Ces valeurs de Cu/Sb et de Zn/Sb sont rapportées ou calculées à partir de la littérature. Les signatures des rapports élémentaires dans la vallée d'Aspe montrent un mélange des influences anthropiques avec la matière minérale locale (Figure 11). On observe que les signatures se situent entre deux pôles : d'une part celui du traitement des déchets et d'autre part celui du bruit de fond géologique de la vallée d'Aspe. Comme l'étude des rapports isotopiques du plomb, les rapports élémentaires des contaminants indiquent que le secteur du traitement des déchets influencerait plus significativement la qualité de l'air de la vallée d'Aspe que le trafic routier.

5. Conclusion

L'ouverture du tunnel du Somport au transport routier international dans la vallée d'Aspe a entraîné des questions environnementales sur les émissions polluantes des automobiles en zone de montagne et sur la préservation des écosystèmes du parc national des Pyrénées. Le travail réalisé dans ce contexte a donc porté sur la qualité de l'air en vallée d'Aspe en caractérisant les facteurs prépondérants qui définissent sa composition en éléments traces métalliques (ETM). Pour cela, il a d'abord été nécessaire de développer des protocoles de prélèvement et d'analyses ultra-traces pour quantifier et suivre de façon fiable les ETM et les rapports isotopiques du plomb dans ce milieu montagnard.

La particularité et l'intérêt de cette étude reposent sur le nombre d'échantillons prélevés à différentes échelles d'espace et de temps, qui a permis d'établir un état de référence de la pollution des ETM en

vallée d'Aspe et dans les Pyrénées. Les ETM (Al, V, Mn, Cr, Cu, Zn, Cd, Sn, Ba, Sb, Ce, Pb et U) et les rapports isotopiques du plomb (traceurs des émissions naturelles et anthropiques) ont ainsi été déterminés dans des récepteurs atmosphériques représentatifs de la qualité de l'air de la vallée d'Aspe. Cette étude a révélé les récepteurs atmosphériques les plus pertinents et démontré que leur sélection dépend de l'objectif recherché : suivi et variabilité de la pollution du transport à grande échelle, suivi des émissions locales, suivi du trafic routier et variabilités temporelles (annuelle, saisonnière et journalière) et spatiales (basse et haute vallée, gradients altitudinaux). Par exemple, les neiges fraîches sur les sommets pyrénéens permettent de caractériser le dépôt humide journalier des contaminants issus de l'hémisphère Nord. En bord de route, la contamination des lichens en Cd, Cu, Sb, par les automobiles permet d'envisager le suivi du trafic routier sur le long terme dans la vallée d'Aspe. Cependant, les précipitations liées aux variations saisonnières et l'âge des lichens entraînent des différences de concentrations qu'il faut prendre en considération dans l'interprétation des résultats. Dans le tunnel du Somport, la composition isotopique du plomb permet de caractériser les émissions du trafic routier et de réaliser son suivi dans ce milieu confiné. Les émissions du trafic routier sont significativement concentrées pour le cuivre, le zinc et l'antimoine. Toutefois, la faible circulation des véhicules légers et des poids lourds dans la vallée d'Aspe n'engendre pas d'émissions « suffisantes » pour suivre actuellement l'impact des ETM sur la qualité de l'air de la vallée d'Aspe.

De façon générale, étant donné les faibles concentrations en ETM rencontrées, il s'avère que la vallée d'Aspe est un milieu faiblement influencé par la pollution atmosphérique. D'ailleurs, l'utilisation des différents indicateurs montre que la source minérale locale est prépondérante. Les rapports isotopiques du plomb et les concentrations élevées en antimoine et en cuivre correspondent aux émissions globales de l'hémisphère Nord du trafic routier et de l'incinération des déchets.

6. Remerciements

Les auteurs remercient le soutien de l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME, France) et le Conseil régional d'Aquitaine (projet ORQUE) pour la bourse de doctorat de S. Veschambre [26] ainsi que les fonds de coopération Aquitaine-Aragón (projet interrégional franco-espagnol) et la Communauté de travail des Pyrénées (projet Pyrénées Air Pollution). Christian Elichegaray, de l'ADEME, est remercié pour son soutien (conventions 0262018, 0562C0068). Les auteurs remercient la Commission européenne pour la bourse postdoctorale Marie Curie (contrat HPMF-CT-2002-02165) de Mariella Moldovan. Hervé Pinaly, Laura Rodríguez, Aurélie Barats, Klara Vidimov, Óscar Palacios, Amandine Mourthé et Emmanuel Tessier sont remerciés pour leur aide essentielle lors des prélèvements.

Références

1. Deletraz G. Géographie des risques environnementaux liés aux transports routiers en montagne. Incidence des émissions d'oxydes d'azote en vallées d'Aspe et de Bariatou (Pyrénées). Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour 2002 ; 560 p.
2. Etchelecou E, Deletraz G, Elichegaray C. Programme Écosystèmes Transports Pollutions 1998-2001, Rapport de synthèse ADEME – Université de Pau et des Pays de l'Adour, ADEME – PRÉDIT – Région Aquitaine, 2001 ; 77 p.
3. Barbante C, Bellomi T, Mezzadri G, *et al.* Direct determination of heavy metals at picogram per gram levels in Greenland and Antarctic snow by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal At Spectrom* 1997 ; 12 : 925-31.
4. Veyssere A, Van De Velde K, Ferrari C, Boutron C. Searching of manganese pollution from MMT anti-knock gasoline additives in snow from central Greenland. *Sci Tot Environ* 1998 ; 221 : 149-58.
5. Van De Velde K, Ferrari C, Barbante C, *et al.* A 200 year record of atmospheric cobalt, chromium, molybdenum and antimony in high altitude alpine firn and ice. *Environ Sci Technol* 1999 ; 33 : 3495-501.
6. Veyssere A, Moutard K, Ferrari C, *et al.* Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results. *Atmos Environ* 2001 ; 35 : 415-25.
7. Veyssere A. Dépôts de métaux lourds sur le manteau neigeux alpin français. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2000 ; 287 p.
8. Rauch S, Morrison GM, Motelica-Heino M, Donard OFX, Muris M. Elemental Association and Fingerprinting of Traffic-Related Metals in Road Sediments. *Environ Sci Technol* 2000 ; 34 : 3119-23.
9. Weckwerth G. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmos Environ* 2001 ; 35 : 5525-36.
10. Sternbeck J, Sjödin A, Andreasson K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension. Results from two tunnel studies. *Atmos Environ* 2002 ; 36 : 4735-44.
11. Lin CC, Chen SJ, Huang KL, Hwang WI, Chang-Chien GP, Lin WY. Characteristic of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road. *Environ Sci Technol* 2005 ; 39 : 8113-22.
12. Monna F, Lancelot J, Croudace IW, Cundy A, Lewis B. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ Sci Technol* 1997 ; 31 : 2277-86.
13. Grousset FE, Quétel CR, Thomas B, Buat-menard P, Donard OFX, Bucher A. Transient Pb isotopic signatures in the western European atmosphere. *Environ Sci Technol* 1994 ; 28 : 1605-8.
14. Blasco M, Domeno C, Nerin C. Use of lichens as pollution biomonitors in remote areas: Comparison of PAHs extracted from lichens and atmospheric particles sampled in and around the Somport tunnel (Pyrénées). *Environ Sci Technol* 2006 ; 40 : 6384-91.
15. Moldovan M, Veschambre S, Amouroux D, Bénech B, Donard OFX. Platinum, palladium and rhodium in fresh snow from the Aspe Valley, Pyrenees Mountains, France. *Environ Sci Technol* 2007 ; 41 : 66-73.
16. Cloquet C, Carignan J, Libourel G. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. *Atmos Environ* 2006 ; 40 : 574-87.
17. Roy S. Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du bassin de Paris. Thèse de doctorat de l'Université Denis Diderot – Paris 7, 1996 : 320 p.
18. Veyssere AM, Bollhofer AF, Rosman KJR, Ferrari C, Boutron CF. Tracing the origin of pollution in French Alpine snow and aerosols using lead isotopic ratios. *Environ Sci Technol* 2001 ; 35 : 4463-9.
19. Veron A, Flament P, Bertho ML, Alleman L, Flegall R, Hamelin B. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmos Environ* 1999 ; 33 : 3377-88.
20. Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique (CITEPA). Émissions dans l'air en France métropolitaine. Métaux lourds. 2005 : 28 p.
21. Hueglin C, Gehrig R, Baltensperger U, Gysel M, Monn C, Vonmont H. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmos Environ* 2005 ; 39 : 637-51.
22. Roy S, Negrel P. A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *Sci Tot Environ* 2001 ; 277 : 225-39.
23. EMEP. Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants. Heavy metals transboundary pollution of the environment. Status report, 2004 ; (2) : 51 p.
24. United Nations Economic Commission for Europe International Cooperative Programme on effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (UNECEP). Heavy metals in European mosses: 2000/2001 survey, 2003 : 48 p.
25. Bergamaschi L, Rizzio E, Valcuvia MG, Verza A, Profumo A, Gallorini M. Determination of trace elements and evaluation of their enrichment factors in Himalayan lichens. *Environ Pollut* 2002 ; 120 : 137-44.

26. Veschambre S. Caractérisation et quantification des éléments traces métalliques dans les dépôts et les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe (Pyrénées). Mise en place d'indicateurs de la qualité de l'air liés au trafic routier. Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour 2006 : 483 p.
27. EMEP. Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants. Manual for sampling and chemical analysis, 2001 : 303 p. www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html
28. Veschambre S, Amouroux D, Moldovan M, Etchelecou A, Asta J, Donard OFX. Determination of metallic pollutants in atmospheric particles, wet deposition and epiphytic lichens in the Pyrenees Mountains (Aspe Valley). *Journal de Physique IV Proceedings*, 2003 ; 107 : 1341-4.
29. Quétel CR, Thomas B, Donard OFX, Grousset FE. Factorial optimization of data acquisition factors for lead isotope ratio determination by inductively coupled plasma spectrometer. *Spectrochim Acta, Part B : At Spectrosc* 1997 ; 52 : 177-87.
30. Monna F, Loizeau JL, Thomas BA, Gueguen C, Favarger PY. Pb and Sr isotope measurements by inductively coupled plasma-mass spectrometer: Efficient time management for precision improvement. *Spectrochim Acta, Part B : At Spectrosc* 1998 ; 53 : 1317-33.
31. Pacyna JM, Pacyna EG. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ Rev* 2001 ; 9 : 269-98.
32. Krachler M, Zheng J, Koerner R, Zdanowicz C, Fisher D, Shotyk W. Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. *J Environ Monitor* 2005 ; 7 : 1169-76.
33. Chester R, Nimmo M, Fones GR, Keyse S, Zhang Z. Trace metal chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish Sea. *Atmos Environ* 2000 ; 34 : 949-58.
34. Almeida SM, Pio CA, Freitas MC, Reis MA, Trancoso MA. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the western European coast. *Atmos Environ* 2005 ; 39 : 3127-38.
35. Doucet FJ, Carignan J. Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens: An investigation related to two altitudinal sections in eastern France. *Atmos Environ* 2001 ; 35 : 3681-90.
36. Berg T, Royset O, Steinnes E. Trace element in atmospheric precipitation at norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS. *Atmos Environ* 1994 ; 28 : 3519-36.
37. Poissant L, Schmit JP, Béron P. Trace inorganic elements in rainfall in the Montreal Island. *Atmos Environ* 1994 ; 28 : 339-46.
38. Wedepohl KH. The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta* 1995 ; 59 : 217-1232.
39. Reimann C, Niskavaara H, De Caritat P, Finne TE, Ayras M, Chekushin V. Regional variation of snow-pack chemistry in the vicinity of Nikel and Zapoljarnnij, Russia, northern Finland and Norway. *Sci Tot Environ* 1996 ; 182 : 147-58.
40. Simonetti A, Gariépy C, Carignan J. Pb and Sr isotopic evidence for sources of atmospheric heavy metals and their deposition budgets in northeastern North America. *Geochim Cosmochim Acta* 2000 ; 64 : 3439-52.
41. Sandroni V, Migon C. Atmospheric deposition of metallic pollutants over the Ligurian Sea: Labile and residual inputs. *Chemosphere* 2002 ; 47 : 753-64.
42. Monna F, Poujol M, Losno R, Dominik J, Annegarn H, Coetzee H. Origin of atmospheric lead in Johannesburg – South Africa. *Atmos Environ* 2006 ; 40 : 6554-66.
43. Conti ME, Cecchetti G. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review. *Environ Pollut* 2001 ; 114 : 471-92.
44. Aberg G, Pacyna JM, Stray H, Skjelkvale BL. The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. *Atmos Environ* 1999 ; 33 : 3335-44.
45. Chiaradia M, Cupelin F. Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland): comparison of anthropogenic versus natural processes. *Atmos Environ* 2000 ; 34 : 959-71.
46. Carignan J, Libourel G, Cloquet C, Le Forestier L. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: implications for atmospheric lead source tracing. *Environ Sci Technol* 2005 ; 39 : 2018-24.
47. Hansmann W, Koppel V. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chem Geol* 2000 ; 171 : 123-44.
48. Elbaz-Poulichet F, Holliger P, Huang W, Martin JM. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde Estuary, France. *Nature* 1984 ; 308 : 409-14.
49. Azimi S. Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France. Thèse de Doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées 2004 ; 275 p.
50. Ooki A, Uematu M, Miura K, Nakae S. Sources of sodium in atmospheric fine particles. *Atmos Environ* 2002 ; 36 : 4367-74.
51. Reimann C, Caritat P. Chemical Elements in the Environment. Springer-Verlag Berlin 1998 : 398 p.