

N° d'ordre : 41123

MINES DOUAI



UNIVERSITE LILLE1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES



THESE

présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Spécialité : Optique et Laser, Physicochimie, Atmosphère

par

Aude PASCAUD

DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT
PAR MINES DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1

Déterminants des évolutions spatio-temporelles des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes en France et élaboration d'un modèle de projection

Soutenue le 14 juin 2013 devant le jury d'examen :

Président	<i>Jean-François, PAUWELS, Pr, PC2A, Lille 1</i>
Rapporteur	<i>Pierre CELLIER, DR, EGC, INRA-Grignon</i>
Rapporteur	<i>Corinne GALY-LACAUX, HDR, LA, Toulouse 3</i>
Membre	<i>Luc CROISÉ, Dr, Office National des Forêts Fontainebleau</i>
Membre	<i>Anne PROBST, DR CNRS, ECOLAB, Toulouse 3</i>
Membre	<i>Olivier ROUSTANT, HDR, DEMO, Mines Saint-Etienne</i>
Directeur de thèse	<i>Patrice CODDEVILLE, Pr, DCE, Mines Douai</i>
Encadrant de thèse	<i>Stéphane SAUVAGE, Dr, DCE, Mines Douai</i>

Laboratoire d'accueil : Département Chimie et Environnement de Mines Douai
Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille 1)

Remerciements

Je remercie tout d'abord Messieurs Jean-Claude Gallo et Patrice Coddeville pour m'avoir accueillie au département Chimie et Environnement de l'École Nationale Supérieure des Mines de Douai et pour m'avoir permis d'intégrer leur équipe de recherche sur la qualité de l'air extérieur et la pollution longue-distance. Je remercie également le programme PRIMEQUAL/PREDIT longue distance, financé par le ministère en charge de l'Environnement et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, et l'École des Mines de Douai pour avoir financé ma thèse.

Je remercie les rapporteurs, Monsieur Pierre Cellier et Madame Corinne Galy-Lacaux, ainsi que les autres membres du jury, dont Monsieur Jean-François Pauwels, Monsieur Luc Croisé, Madame Anne Probst et Monsieur Olivier Roustant pour avoir évalué mon travail. Je remercie également Madame Laurence Galsomiès, Madame Souad Bouallala, Madame Nathalie Poisson, Monsieur Abdelkrim Mezdour et Monsieur Christian Seigneur pour leurs expertises lors des réunions de comité de pilotage du projet SESAME.

Cette étude n'aurait pas été possible sans l'existence et la pérennisation des réseaux d'observations de retombées atmosphériques BAPMoN/VAG, CATAENAT/RENECOFOR et MERA/EMEP. Je souhaite souligner ici l'implication et la qualité du travail de l'ensemble des personnes qui a opéré sur les sites de mesures et aux laboratoires d'analyses. Je remercie le personnel de Météo-France, de l'Office National des Forêts et de l'École des Mines de Douai, ils ont été d'une aide extrêmement précieuse pour comprendre les données, dont l'historique remonte au début des années 1990. Merci à Messieurs Manuel Nicolas, Marc Lanier et Sébastien Cecchini de l'ONF, Melle Isabelle Fronval, Messieurs Daniel Lardillier, Benoit Herbin et Emmanuel Tison de Mines Douai.

Messieurs Patrice Coddeville et Stéphane Sauvage, c'est avec un grand respect que je vous témoigne ici toute ma reconnaissance et ma sympathie. Bien que Patrice ait pris la direction du département en cours de thèse, j'ai apprécié que sa porte reste ouverte et je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée. Je remercie Stéphane pour les nombreux conseils et discussions scientifiques qui m'ont permis de prendre en main, et à cœur, le sujet des retombées atmosphériques en France. Je tiens à souligner ses grandes qualités humaines et son excellente aptitude à la communication qui m'ont permis d'être suffisamment libre pour mener à bien ce travail de thèse.

Je tiens à remercier une seconde fois Monsieur Olivier Roustant et Madame Anne Probst pour m'avoir accueillie à plusieurs reprises dans les locaux de l'École des Mines de Saint-Etienne et de l'École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse. J'ai apprécié notre travail collaboratif sur des thématiques plus ou moins éloignées de la chimie atmosphérique. Je remercie également Monsieur

Arnaud Mansat de l'ENSAT pour son travail sur les charges critiques et Monsieur André Wroblewski de l'École des Mines de Douai pour son travail sur la géostatistique.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du département pour la qualité de l'environnement de travail, les conseils avisés et la convivialité indispensable pour des pause-café ou des repas-barbecue réussis. Une attention particulière et des remerciements vont à Magalie et Véronique. Je n'oublie pas les anciens thésards (Anaïs, Alodie, Joëlle, Trinh, Olivier, Florent, Marius, Moktar, Stéphanie, Nourredine, Zaher) et les plus jeunes (Siva, Saliou, Nabil, Hichem, Tristan, Guillaume, Thérèse, Malak et Shouwen) à qui je souhaite de belles réussites ! Une mention très spéciale pour Kevin et Warda, mes anciens acolytes de bureau : « I'm gonna be 500 miles » ! Marie et Vincent, je vous remercie tout particulièrement pour votre soutien, qui fut fidèle jusque dans les derniers mois de rédaction.

Un petit clin d'œil à Alexandra Coynel, sans qui, ces années de thèse 2009-2013 et les années de licence-master 2004-2009 n'auraient pas eu la même finalité car c'est aussi grâce à elle que je suis arrivée là !

J'en viens à mes proches qui ont eu le courage de vivre au plus près de ce séisme doctoral. Je reconnais qu'il a fallu une bonne dose de patience et d'indulgence dans les moments les plus difficiles. Je tiens à remercier François, ma mère, ma sœur et toute ma famille, pour m'avoir toujours soutenue et encouragée.

Résumé

Les polluants atmosphériques, qu'ils soient de sources naturelles ou anthropiques, peuvent être transformés et transportés sur de longues distances. Les retombées atmosphériques constituent des puits définitifs pour ces polluants atmosphériques. Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre du projet SESAME du programme PRIMEQUAL « Pollution longue distance ». Les objectifs sont d'identifier les déterminants de l'évolution des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes et d'évaluer l'efficacité des politiques de réduction en vigueur. Les méthodologies reposent sur des approches statistiques appliquées à une compilation de bases de données issues de trois observatoires MERA, CATAENAT et BAPMoN. L'utilisation de procédures de consolidation et de comparaison a permis d'optimiser la base de données pour envisager des analyses descriptives en toute objectivité. La détermination de la composition chimique des espèces ioniques majeures a permis de distinguer les déterminants des contrastes géographiques et saisonniers de la chimie des retombées atmosphériques. L'étude des changements temporels annuels et saisonniers par la méthode de Sen Mann Kendall a mis en évidence des liens pouvant être linéaires ou non linéaires entre les évolutions de la composition chimique des retombées atmosphériques et leurs déterminants. L'expertise des déterminants a contribué à la création pas à pas d'un modèle statistique en vue de proposer des prévisions des retombées atmosphériques au site de mesure à l'horizon de quelques années (suivant différents scénarios climatiques). Des valeurs ponctuelles de dépassement de charges critiques et leur évolution face aux dépôts mesurés et projetés ont été évaluées. Enfin, la densité de sites a permis d'obtenir une spatialisée des retombées atmosphériques, qui a pu être comparée aux cartes de dépôts modélisées par le modèle EMEP.

Abstract

Atmospheric pollutants emitted by both natural and anthropogenic sources are precursors of secondary compounds such as acidic gases and aerosols, which can be transported over long distances. Atmospheric deposition is the ultimate sink for these pollutants and can lead to acidification and eutrophication issues. This research was conducted within the SESAME project as part of the PRIMEQUAL long distance pollution program. The objectives seek to identify determinants of atmospheric deposition changes and to evaluate policies of pollutant reductions. Statistical approaches were applied to measurement databases of three French networks: MERA, CATAENAT and BAPMoN. Several procedures were developed to consolidate and to compare the datasets for a descriptive analysis. Geographical and seasonal determinants were identified based on the chemistry of concentrations and deposition fluxes. The trends resulting from Sen Mann Kendall tests highlighted that the changes in chemical compositions of atmospheric deposition can be either linear or nonlinear with the identified determinants. The findings were used to develop a predictive model to forecast the deposition fluxes of sulfur and nitrogen species under different climate scenarios and over several decades. The exceedances of critical loads and their changes were evaluated from current and forecasted deposition fluxes. Finally, the density of measurement sites over the French area was strong enough to create maps of deposition fluxes, which were then compared to the EMEP model outputs.

Sommaire

Remerciements.....	3
Résumé.....	5
Abstract	5
Sommaire.....	7
Introduction générale.....	11
Chapitre 1. Les retombées atmosphériques.....	15
1 Sources, devenir et déterminants	17
1.1 Sources primaires	17
1.1.1 Inventaires des sources d'émissions.....	17
1.1.2 Sources naturelles	18
1.1.3 Sources anthropiques	20
1.1.4 Politiques de réductions	25
1.2 Processus de transformation, de transport et de déposition	26
1.2.1 Chimie atmosphérique	26
1.2.2 Transport longue-distance	29
1.2.3 Mécanismes de déposition	30
1.2.3.1 Les retombées humides.....	30
1.2.3.2 Les retombées sèches.....	32
2 Impacts sur les écosystèmes terrestres et aquatiques.....	34
2.1 Potentiel acidifiant des retombées	34
2.1.1 Concept d'électroneutralité	34
2.1.2 Formulation initiale et reformulations.....	34
2.1.3 Notion sur le rôle de l'azote	36
2.2 Sensibilité des écosystèmes forestiers	38
2.2.1 Acidification et eutrophisation	38
2.2.2 Dépassements des charges critiques.....	38
2.2.3 États des lieux de l'acidification et de l'eutrophisation.....	41
2.2.4 Rétablissement d'un écosystème suite aux perturbations.....	44
3 Observations et modélisations.....	45
3.1 Mesures des retombées atmosphériques	45
3.2 Programmes de surveillance	46
3.3 Techniques d'observations	48
3.3.1 Échantillonnage des retombées atmosphériques humides - wet-only.....	48
3.3.2 Échantillonnage des retombées atmosphériques totales - bulk.....	48
3.3.3 Comparaison des techniques wet-only et bulk	49
3.3.4 Analyse des échantillons.....	49
3.4 Modélisation des dépôts atmosphériques.....	50
4 Conclusion et objectifs des travaux.....	52
Chapitre 2. Consolidation et comparabilité des données d'observations de retombées atmosphériques en France	55
1 Observatoires français de surveillance des retombées atmosphériques.....	57
1.1 Objectifs et fonctionnement des observatoires	57
1.2 Descriptif technique et localisation des sites	58
1.3 Analyses chimiques	64
1.4 Programme d'assurance qualité	66
1.5 Espèces ioniques issues des retombées atmosphériques.....	67
1.5.1. Calcul des dépôts	67

1.5.2 Correction de la fraction marine.....	67
2 Consolidation de la base de données.....	68
2.1 Identification des valeurs extrêmes et censurées	68
2.1.1 Présentation de la base et caractérisation des données	69
2.1.2 Description du modèle	72
2.1.3 Remplacement : procédés et recommandations.....	72
2.1.4 Analyse des valeurs extrêmes et résultats du remplacement	72
2.2 Estimation des incertitudes	76
2.2.1 Analyse des sources d'influence	76
2.2.1.1 Incertitude-type de reproductibilité ($u_{\text{reproductibilité}}$)	77
2.2.1.2 Incertitude liée à l'efficacité du détecteur ($u_{\text{détecteur}}$) pour les collecteurs de retombées humides.....	78
2.2.1.3 Incertitude due à la conservation des échantillons ($u_{\text{conservation}}$)	79
2.2.1.4 Incertitude-type liée à l'analyse (u_{analyse}).....	81
2.2.2 Expression de l'incertitude sur la concentration en espèces ioniques	82
2.2.3 Analyse des contributions des différentes composantes d'incertitudes	83
2.2.4 Incertitude sur la pluviométrie	85
2.2.4.1 Pluviomètres à augets	85
2.2.4.2 Pluviomètre à lecture directe.....	85
3. Cohérence entre les sites suivant leurs profils chimiques.....	86
3.1 Description des données et élaboration des profils chimiques.....	86
3.2 Identification de sites atypiques.....	87
3.3 Liens entre la localisation géographique et les profils chimiques.....	87
3.4 Comparaison des mesures de retombées totales et humides.....	92
3.4.1 Ratio des compositions chimiques	92
3.4.2 Contribution des retombées gazeuses et particulaires	93
4. Conclusion du chapitre	95

Chapitre 3. Déterminants des évolutions temporelles de la chimie des retombées atmosphériques **97**

1 Caractérisation de la pluviométrie sur le territoire français.....	99
1.1 Régimes pluviométriques et influences climatologiques sur les sites des observatoires	100
1.1.1 Sites sous influence de flux de Sud.....	101
1.1.2 Sites sous influence atlantique	106
1.1.3 Sites sous influence de flux Nord-est.....	108
1.2 Comparaison des hauteurs de précipitations mesurées : observatoires / Météo-France / Safran	110
1.2.1 Localisation géographique	110
1.2.2 Variabilité annuelle.....	111
1.2.3 Variabilité mensuelle	112
2 Analyses descriptives de la composition chimique des retombées atmosphériques humides et totales et de leurs impacts	116
2.1 L'acidité libre : le pH.....	117
2.1.1 Comparaison des valeurs de pH annuel.....	117
2.1.2 Répartition géographique	119
2.1.3 Saisonnalité.....	120
2.2 Les composés acidifiants : les ions nssSO_4^{2-} et NO_3^-	121
2.2.1 Comparaison des concentrations annuelles.....	121
2.2.2 Répartition géographique des dépôts annuels	122
2.2.3 Variabilité saisonnière de la contribution des composés acidifiants.....	124
2.3 Les composés neutralisants, les ions Ca^{2+} et NH_4^+	126
2.3.1 Facteurs de neutralisation.....	126
2.3.2 Répartition géographique.....	128
2.3.3 Variabilités saisonnières.....	131
2.4 Potentiel d'acidité des retombées atmosphériques et excès de charges critiques	132
2.4.1 Potentiel d'acidité	133
2.4.2 Dépassements de charges critiques d'acidification	136
2.4.2.1 Estimation des dépôts sous couverts forestiers	136
2.4.2.2 Calcul des charges critiques d'acidification et des dépassements.....	139
3 Conclusion du chapitre	143

Chapitre 4. Évolutions temporelles de la chimie des retombées atmosphériques..... 145

1 Tendances à long terme sur la pluviométrie et la composition chimique des retombées atmosphériques..... 147

1.1 Techniques de détection et d'estimation des tendances.....	147
1.2 Évaluation des tendances à long terme de la hauteur de précipitations	148
1.2.1 Évolutions annuelles	148
1.2.2 Évolutions saisonnières.....	149
1.3 Evaluation des tendances à long terme de la composition chimique	152
1.3.1 Acidité libre : le pH.....	152
1.3.1.1 Répartition géographique des évolutions annuelles	152
1.3.1.2 Saisonnalité des évolutions	153
1.3.2 Composés acidifiants : les ions SO_4^{2-} et NO_3^-	154
1.3.2.1 Evolutions annuelles.....	154
1.3.2.2 Evolutions saisonnières.....	159
1.3.3 Composés neutralisants : les ions NH_4^+ et Ca^{2+}	162
1.3.3.1 Evolutions annuelles.....	162
1.3.3.2 Evolutions saisonnières.....	164
1.3.4 Evolutions du potentiel d'acidité et des excès de charges critiques d'acidité.....	167
1.3.4.1 Potentiel d'acidité	167
1.3.4.2 Dépassement des charges critiques d'acidité	169

2 Évolutions futures possibles des hauteurs de précipitations et de la composition soufrée et azotée des dépôts atmosphériques..... 171

2.1 Simulations de l'évolution possible du climat	171
2.2 Évaluation des évolutions possibles futures de la pluviométrie.....	173
2.2.1 Ecart multi-modèles.....	173
2.2.2 Répartitions géographiques et saisonnières.....	175
2.3 Modélisation statistique des dépôts	177
2.3.1 Forme générale du modèle.....	178
2.3.2 Ajustement sur les données	178
2.3.3 Méthodes de validation des modèles	184
2.3.4 Compréhension du modèle.....	186
2.3.5 Analyse des modèles prédictifs	188
2.4 Évaluation des évolutions possibles futures de la composition chimique	191
2.4.1 Données d'entrée du modèle de prévision.....	191
2.4.2 Projections annuelles.....	193
2.4.3 Projections saisonnières	196
2.4.4 Influence des changements attendus dans les dépôts sur les excès de charges critiques	197

3 Conclusion du chapitre 198

Chapitre 5. Cartographies des mesures de retombées atmosphériques à partir des trois observatoires 203

1. Estimation des retombées totales à partir des retombées humides..... 205

1.1 Sites CATAENAT de référence	205
1.1.1 Classification hiérarchique ascendante	205
1.1.2 Profils chimiques	206
1.1.3 Associations des sites MERA et BAPMoN aux sites CATAENAT.....	207
1.2 Fonctions de transfert des dépôts humides en dépôts totaux	208
1.2.1 Liens entre les quantités des dépôts et les pluviométries.....	208
1.2.2 Types et précisions des modèles	209
1.3 Calibration des dépôts totaux MERA et BAPMoN	211

2. Spatialisation des retombées totales sur le territoire 213

2.1 Méthodologie.....	213
2.1.1 Variogrammes expérimental et modélisé.....	213
2.1.2 Krigeage.....	214
2.2 Modélisations des variogrammes et cartographies par krigeage.....	215
2.2.1 Effet du type de krigeage	215
2.2.2 Krigeage avec dérive externe et validation croisée	216

2.3 Comparaison des dépôts mesurés aux dépôts modélisés	218
2.3.1. Spatialisation des dépôts mesurés	218
2.3.2. Spatialisation des dépôts modélisés	222
2.3.3 Analyse croisée des dépôts modélisés et mesurés	223
2.3.3.1 Effet de la taille de la maille	223
2.3.3.2 Effet de la paramétrisation	225
3. Conclusion du chapitre	227
<u>Conclusion générale et perspectives</u>	<u>229</u>
<u>Références bibliographiques</u>	<u>235</u>
<u>Liste des figures</u>	<u>257</u>
<u>Liste des tableaux</u>	<u>263</u>
<u>Annexes.....</u>	<u>265</u>

Introduction générale

La pollution atmosphérique ne connaît pas de frontière et il est bien établi que le transport des polluants par les vents contribue à dégrader la qualité de l'air jusque dans des zones ou des régions parfois très éloignées des sources de pollution. A l'échelle locale des agglomérations urbaines et/ou industrielles et à proximité des sources, lorsque les conditions météorologiques ne sont pas favorables à la dispersion, la pollution atmosphérique peut conduire à des épisodes aigus impliquant de lourdes conséquences sur le plan sanitaire. En l'occurrence, dans la capitale londonienne, le nombre d'épisodes de « smog » meurtrier était devenu important au cours du XXe siècle (1952, pour le plus important). Des problèmes écologiques apparurent dans un second temps et plus loin des sources suite aux processus physico-chimiques et au transport atmosphérique des polluants (Odèn, 1968 ; Dillon et al., 1978). A distance des sources d'émissions et à plus long terme, les effets secondaires de la pollution atmosphérique se manifestent par l'apparition d'un certain nombre d'effets négatifs sur les écosystèmes aquatiques et terrestres (Wamelink et al., 2009 ; Bobbink et al., 2010 ; de Vries and Posch, 2011 ; Pardo et al., 2011).

Une fois émis dans l'atmosphère, les polluants peuvent être transformés et transportés sur de longues distances. Les acides forts (essentiellement l'acide sulfurique H_2SO_4 et l'acide nitrique HNO_3) vont se dissocier dans la phase aqueuse de l'atmosphère pour ainsi augmenter l'acidité des précipitations. Les acides peuvent aussi réagir avec les bases présentes, et notamment avec l'ammoniac NH_3 ou les particules de carbonate de calcium $CaCO_3$, pour donner une variété de sels neutralisés qui constituent une part importante des aérosols atmosphériques. Ces processus conduisent potentiellement aux retombées atmosphériques sous formes humides, sèches ou totales pouvant avoir des propriétés acidifiantes et eutrophisantes pour les systèmes récepteurs.

L'acidification, provoquée par le soufre et l'azote, est un problème environnemental très étudié dans l'hémisphère nord, en particulier aux Etats-Unis (Hedin et al., 1987 ; Holland et al., 1998 ; Lehmann et al., 2007) mais aussi en Europe (Nilsson and Bergkvist, 1983 ; de Vries, 1993 ; Sverdrup and De Vries, 1994 ; de Vries and Posch, 2011) et notamment dans le massif vosgien dans le N-E de la France (Massabuau et al., 1995 ; Maitat et al., 2000 ; Party et al., 2001a ; Moncoulon et al., 2007). Il a été montré qu'en plus de l'acidification, les dépôts excessifs de composés azotés peuvent conduire à une modification et une dégradation de l'écosystème, par le phénomène d'eutrophisation (van Breemen and van Dijk, 1988 ; Bouwman and van Vuuren, 1999 ; Loubet et al., 2009).

Compte tenu de ses effets sur la santé humaine et sur les écosystèmes, la qualité de l'air est un enjeu géopolitique majeur qui a notamment conduit à l'adoption d'actions réglementaires par l'ensemble de la communauté internationale. En 1979, la Convention de Genève sur le transport à longue distance

des polluants (CLRTAP¹) fut mise en place sous l'égide des Nations-Unies. Les protocoles, associés à cette convention, portent sur la surveillance et la réduction des flux transfrontaliers de polluants s'agissant notamment des composés soufrés et azotés, des composés organiques volatils, et des métaux lourds. Au niveau européen, plusieurs directives ont également été adoptées en vue de satisfaire ces obligations et de les renforcer (directive sur les plafonds nationaux d'émissions, directives sur l'air ambiant, etc.).

Tous les écosystèmes n'ont pas le même degré de sensibilité aux retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes et il est nécessaire de pouvoir le déterminer et d'être en mesure de recommander les niveaux d'émissions adaptés aux particularités de chacun. Dans ce cadre, le concept de charge critique² permet de fournir une appréciation scientifique des risques et des impacts sur les écosystèmes, pour définir les politiques de réduction sur la pollution atmosphérique telles que celles négociées dans le cadre de la convention de Genève (Hettelingh et al., 1995) en Europe ou celles évaluées dans le cadre de la mise en place du plan d'action sur la pluie acide par la Conférence des gouverneurs de la Nouvelle-Angleterre et des premiers ministres de l'Est du Canada (GNA/PMEC) (Ouimet et al., 2006). Le développement des concepts de charges critiques d'acidification et d'eutrophisation est le résultat d'une coopération entre le Centre de coordination (Coordination Center for Effects) du Programme International Concerté de Cartographie et Modélisation (PIC M&M) et la communauté scientifique impliquée, notamment au sein des Points Focal Nationaux (National Focal Centre). Les dépassements de charges critiques peuvent être évalués ponctuellement à partir de la mesure des retombées atmosphériques soufrés et azotés sur un écosystème donné. Pour avoir une couverture spatiale uniforme, les dépôts sont le plus souvent simulés par des modèles atmosphériques régionaux.

Pour améliorer la connaissance de la pollution atmosphérique à longue distance et de ces effets, plusieurs observatoires, tels que VAG/BAPMON³ (Cénac and Zéphoris, 1992), MERA⁴ (Plaisance et al., 1996a) ou CATAENAT⁵ (Croisé et al., 2005) ont été mis en place sur le territoire national. Ils permettent de suivre et d'évaluer l'efficacité des mesures de réduction des émissions fixées dans le cadre des Nations Unies ou de l'Europe et de disposer d'une base de données de surveillance à long terme de la pollution atmosphérique. Ces dispositifs sont constitués de stations équipées pour le suivi de la composition chimique des retombées atmosphériques (eaux de pluies et divers polluants gazeux ou particuliers caractéristiques). Mis en place dans les années 1990, ils permettent aujourd'hui de

¹ Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution

² « Estimation quantitative de l'exposition à un ou plusieurs polluants en dessous de laquelle des effets nocifs significatifs sur des éléments sensibles spécifiés de l'environnement n'apparaissent pas dans l'état actuel des connaissances » Nilsson, J. and P. Grennfelt (1988). Critical loads for sulfur and nitrogen, Miljørapport (Environmental report) 1998,15, Nordic Council of Minister, Copenhagen: 418 p.

³ Veille Atmosphérique Globale/ Background Air Pollution Monitoring Network

⁴ Mesure et Evaluation en sites Ruraux de la pollution Atmosphérique à longue distance

⁵ Charge Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes Naturels Terrestres

disposer d'une base de données conséquente de près de vingt ans de mesures de retombées atmosphériques.

Le thème de la pollution longue distance est considéré comme un thème d'actualité et prioritaire, tant en terme d'élaboration des connaissances sur les processus et les impacts qu'en terme d'élaboration des politiques publiques. C'est pourquoi le ministère en charge de l'Environnement et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) animent et financent le Programme de Recherche Interorganisme pour une Meilleure Qualité de l'Air à l'Echelle Locale (PRIMEQUAL2-PREDIT), programme pour lequel un appel à proposition de recherche "Pollution longue distance" a été lancé en 2009. Dans ce cadre, le projet de recherche SESAME « 20 ans de mesures des retombées atmosphériques en France » a été retenu. Il est coordonné par les Mines Douai-DCE et regroupe plusieurs partenaires : l'Institut Henri Fayol de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, le laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle de l'université de Toulouse 3, Météo France et l'Office National des Forêts. Ce projet a pour ambition d'étudier les liens et leurs évolutions entre les sources de polluants et les retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes.

C'est dans ce cadre que s'inscrivent ces travaux de thèse qui ont pour but d'identifier les déterminants de l'évolution des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes et d'évaluer l'efficacité des politiques de réduction en vigueur. En regroupant les bases de données de trois observatoires MERA, CATAENAT et BAPMoN, il s'agira de déterminer et analyser les évolutions spatio-temporelles de la chimie des retombées atmosphériques sur le territoire français pour envisager une approche prédictive par modélisation statistique.

L'originalité de ce sujet tient tout d'abord dans la consistance de la base de données étudiée qui permet d'envisager des approches statistiques objectives. Les travaux de recherche dans le cadre de cette thèse présentent un caractère pluridisciplinaire regroupant la métrologie des polluants atmosphériques, l'analyse statistique avancée et la biogéochimie des écosystèmes.

Ce manuscrit se découpe en plusieurs chapitres.

- ▶ Le premier chapitre regroupe des éléments bibliographiques sur le thème des retombées atmosphériques visant à consolider les bases scientifiques de la chaîne de processus émissions / transport longue distance / transformations chimiques / dépôt, permettant ainsi une évaluation de l'impact du transport à longue distance sur les concentrations de fond et les dépôts des polluants.
- ▶ La compilation de plusieurs bases de données nécessite de s'intéresser à la comparabilité des mesures. Après avoir présenté les observatoires, le deuxième chapitre présentera la démarche de consolidation de la base de travail et l'évaluation de la qualité des mesures. Il s'agira également d'évaluer la cohérence des observatoires

- ▶ Le troisième chapitre va permettre de définir les déterminants de la chimie des retombées atmosphériques par l'identification de contrastes régionaux et saisonniers.
- ▶ Le quatrième chapitre s'attache d'une part à déterminer les évolutions temporelles de la chimie des retombées atmosphériques et, d'autre part, à appréhender la chimie des retombées atmosphériques futures par l'estimation de dépôts prédictifs au regard des scénarios d'émissions futures.
- ▶ Le dernier chapitre a pour objectif de compiler les trois observatoires pour envisager une spatialisation des dépôts sur le territoire français et la comparer aux modèles déterministes.

Nous concluons en rappelant les principaux résultats obtenus, en soulignant l'utilité des bases de données établies au cours de cette thèse, et en commentant les différentes perspectives pour poursuivre ce travail.

Chapitre 1. Les retombées atmosphériques

Ce premier chapitre présente une synthèse des connaissances acquises sur la caractérisation des espèces inorganiques dans les retombées atmosphériques en milieu rural. Après avoir présenté les sources de polluants primaires, qui sont d'intérêt dans les retombées atmosphériques et suivies dans le cadre de conventions internationales, nous introduirons les processus de transformation et de transport en insistant sur les mécanismes de déposition sèche et humide intervenant dans les retombées atmosphériques. Les impacts des retombées atmosphériques seront ensuite décrits notamment en détaillant les concepts d'acidification et d'eutrophisation. Il s'agira ensuite de présenter les outils d'évaluation de la sensibilité de l'écosystème définis en particulier pour l'écosystème forestier. Une troisième partie présentera les observations et la modélisation des retombées atmosphériques incluant, pour les éléments inorganiques, les descriptions des mesures, des programmes de surveillance, des techniques de collecte, et des modèles numériques utilisés pour la simulation des retombées atmosphériques. Cet inventaire bibliographique nous permettra d'amener, dans la quatrième partie, la problématique de ces travaux ainsi que la démarche adoptée.

1 Sources, devenir et déterminants

Les espèces chimiques majeures contenues dans les retombées atmosphériques sont issues de substances, dites primaires ou secondaires, émises dans l'atmosphère par des sources d'émission variées à caractère naturelle ou anthropique. Les substances primaires sont émises directement par les sources puis des formes secondaires peuvent apparaître ensuite, issues de différents processus physiques ou chimiques. Ces deux formes peuvent être transportées sur de plus ou moins longues distances, pour finalement être déposées sous forme de retombées sèches ou humides.

1.1 Sources primaires

Les polluants primaires, quantifiés dans les inventaires d'émissions, sont émis par de nombreuses sources. Deux grandes familles se distinguent, les sources anthropiques et les sources naturelles. Cette distinction est cependant controversée car certaines sources, dites naturelles, émettent des substances dont les variations peuvent être influencées par les activités anthropiques comme l'exploitation forestière par exemple. La réglementation, concernant les quantités émises par les sources anthropiques, est définie temporellement selon les quantités maximales d'émission à ne pas dépasser. Elle s'applique aux pays signataires de conventions ou protocoles internationaux.

1.1.1 Inventaires des sources d'émissions

Les inventaires d'émissions sont des estimations de la quantité de substance émise dans l'atmosphère par un secteur d'activité, une zone géographique et une période donnés. Pour être complets, les inventaires d'émissions doivent : (i) prendre en compte tous les types de sources ; (ii) être réalisés selon une méthodologie harmonisée et documentée pour permettre la comparabilité des résultats. Ils peuvent être réalisés à l'échelle mondiale (EDGAR⁶, GAINS⁷), régionale (EMEP⁸, USEPA⁹, REAS¹⁰) ou nationale (CITEPA¹¹).

En France, un organisme est chargé de réaliser ces inventaires d'émissions, il s'agit du CITEPA. Le format de restitution des émissions est de type « Secteurs Économiques et Énergie » (SECTEN). Le format SECTEN permet une identification aisée des acteurs socio-économiques, sur les évolutions des émissions dans le temps et par secteur d'activité. Au niveau européen, le format « Nomenclature Spécifique pour la Pollution de l'Air » (Selected Nomenclature for Air Pollution - SNAP, en anglais) constitue une référence européenne pour le Programme concerté de surveillance continue et d'évaluation du transport à longue distance des polluants atmosphériques en Europe (EMEP, en

⁶ Emissions Database for Global Atmospheric Research

⁷ Greenhouse Gas and Air Pollution Interactions and Synergies

⁸ European Monitoring and Evaluation Programme

⁹ United States Environmental Protection Agency

¹⁰ Regional Emission Inventory in Asia

¹¹ Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique

anglais). En parallèle, un format de restitution différent est utilisé dans les rapports de la Commission Économique pour l'Europe, le Nouveau Format de Restitution, (NFR).

Les méthodes utilisées pour quantifier les rejets de substance dans l'atmosphère reposent sur la détermination des activités émettrices et l'utilisation de facteurs d'émission spécifiques. Les substances étudiées sont nombreuses. Elles sont notamment relatives à l'acidification et l'eutrophisation, respectivement excès de protons H_3O^+ et de nutriments oxydes d'azote- NO_x et l'ammoniac- NH_3 dans les milieux récepteurs. Les substances peuvent être relatives à la pollution photochimique (le monoxyde de carbone - CO, les composés organiques volatils non méthaniques - COVNM et NO_x) ou liée à la problématique des particules (le dioxyde de soufre- SO_2 , NO_x , NH_3 , les particules totales en suspension, les particules ultra fines, les métaux lourds,...).

Les incertitudes sur la quantification des rejets d'émissions sont définies comme des estimations de la dispersion des valeurs de quantification. Dans le cadre des substances relatives à l'acidification et l'eutrophisation, les plus faibles incertitudes sont estimées pour le SO_2 (~ 5 %). Les quantifications des rejets sont peu variables lorsque les calculs peuvent être recouverts par des bilans de matière et lorsque les sources sont considérées comme ponctuelles. Ces incertitudes sont relativement fortes pour NH_3 , de l'ordre de 25 % (CITEPA, 2012), associées à des sources diffuses et à des connaissances insuffisantes des systèmes de production agricole. De plus, les activités maritimes et aériennes internationales, qui sont émettrices de NO_x et de SO_2 , sont difficilement quantifiables selon des données nationales officielles. D'autres sources pertinentes pour la problématique de la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, comme les émissions de poussières terrigènes ou volcaniques ou celles de NO_x par les éclairs, ne sont pas encore bien prises en compte mais des travaux sont en cours pour une meilleure estimation. De nouveaux outils sont apparus pour améliorer la finesse des inventaires d'émissions comme les observations satellitaires qui peuvent être utilisées pour déterminer la qualité des quantifications (Akimoto et al., 2006 ; Clarisse et al., 2010).

1.1.2 Sources naturelles

Ces sources non-anthropiques, dites naturelles, regroupent les apports biogéniques, marins, terrigènes, volcaniques et dus à la foudre. Le bilan à l'échelle globale de l'importance de ces sources est présenté en première partie du Tableau 1-1.

Simpson et al. (1999) distinguent différents groupes de sources biogéniques. Les sols engendrent des émissions de gaz azotés tels que NO, N_2 et N_2O (Levine et al., 1996 ; Galy-Lacaux et al., 2009) et soufrés (SO_2 , $H_2S...$) via des processus microbiens (Williams et al., 1992 ; Bouwman et al., 1995). Les cours d'eau et les océans engendrent des émissions de gaz soufrés, principalement sous forme de diméthylsulfure (Bates et al., 1992) et des émissions d'ammoniac (Jung et al., 2011). Les apports biologiques concernent aussi les ions utilisés dans les processus physiologiques, en particulier les ions K^+ et Mg^{2+} (Artaxo and Hansson, 1995).

Tableau 1-1: Bilan des sources majeures en soufre, en oxydes d'azote et en ammoniac à l'échelle globale

	S^a	NO_x^b	NH₃^c
	TgS an⁻¹	TgN an⁻¹	TgN an⁻¹
Sources naturelles			
Océans	15,4		8,2
Sols	0,4	5,4	2,4
Éclairs		5	
Volcans	9,3		
Sources anthropiques			
Combustibles fossiles / Industries	76,8	22	0,3
Combustion de biomasse	2,2	7,9	5,9
Sols cultivés (fertilisation)		5,5	9
Cultures (plantes)			3,6
Élevage			21,6
Total	104,1	45,8	51

Références : ^a Bates et al. (1992) ^b Lee and Longhurst (1992) ^c Bouwman et al. (1997)

Les embruns marins ont une composition chimique avoisinant celle de l'eau de mer. Ils sont constitués principalement des ions Cl⁻, Na⁺, SO₄²⁻, Mg²⁺, K⁺ et Ca²⁺ (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). Ces ions restent en phase liquide ou précipitent en fonction de l'humidité relative de l'air (Sigg et al., 1992). Par ailleurs, lors d'épisodes de forte productivité biologique, la composition chimique des aérosols marins, de diamètre inférieur à 1 µm, peut être constituée de 50 % de composés carbonés (O'Dowd and De Leeuw, 2007). Les aérosols marins sont alors de deux types (McInnes et al., 1997) : les aérosols marins primaires, constitués d'ions majoritaires marins (diamètre > 1µm) et les aérosols marins secondaires, composés d'une fraction organique (O'Dowd and De Leeuw, 2007), d'ions NH₄⁺ (Gao et al., 1994) et potentiellement d'ions SO₄²⁻ non marins issus des activités maritimes (Bates et al., 1992 ; Coggon et al., 2012). Les aérosols marins jouent un rôle important dans la formation des nuages (Charlson et al., 1987 ; Vallina and Simo, 2007).

Les apports terrigènes concernent des particules issues de l'érosion éolienne de la croûte continentale, dépourvue de couverture végétale. Les principales zones de génération de poussières sont les zones arides et semi arides. Les poussières sahariennes, par exemple, atteignent régulièrement l'Europe Occidentale (Rogora et al., 2004). Les émissions de poussières sont quantifiées par des modélisations basées sur la production de poussières. Ces quantifications présentent néanmoins certaines limites, notamment l'estimation des vitesses de vent à la surface, influençant les processus d'émissions (Laurent et al., 2009). La composition chimique des poussières est dépendante de la nature du sol. La composition des poussières sahariennes est généralement constante, constituée majoritairement de silicates (notamment de feldspath potassique), de carbonates (de calcium et de magnésium) et de quartz (Kandler et al., 2009 ; Avila et al., 1998).

L'activité volcanique est à l'origine de l'introduction de quantités importantes de particules, de gaz soufrés et chlorés (Hobbs et al., 1991). Les dégagements continus sont surveillés et pris en

compte dans les inventaires d'émissions comme des sources non-anthropiques. En revanche, les éruptions sporadiques, difficilement prévisibles, ne sont pas prises en compte dans les budgets d'émissions de cette source (Simpson et al., 1999).

Enfin, l'activité électrique, liée aux orages, produit des gaz azotés (NO_x). Les estimations de cette source sont incertaines car elles varient entre 0,9 et 13,2 TgN an⁻¹ (Boersma et al., 2005). Mari et al. (2006), estiment le budget global de cette source non-anthropique à 5,7 TgN an⁻¹, ce qui est proche de l'estimation de Lee and Longhurst (1992) (Tableau 1-1).

1.1.3 Sources anthropiques

Les émissions de substances, relatives aux processus d'acidification et d'eutrophisation des écosystèmes, concernent les émissions de SO₂, de NO_x et de NH₃ mais aussi celles de HCl (Moller, 1990) et celles des acides organiques tels que HCOOH et CH₃COOH (Chebbi and Carlier, 1996). HCl et les acides organiques peuvent contribuer à l'acidité des retombées atmosphériques humides et totales (Fornaro and Gutz, 2006), notamment en zone tropicale où la part des acides organiques est très significative (Galy-Lacaux et al). L'acidité des retombées atmosphériques peut aussi être liée à H₂SO₄ et HNO₃. Le bilan à l'échelle globale des principales sources des substances soufrées et azotées, dans les années 1990, est présenté dans le Tableau 1-1. A l'échelle globale, les émissions anthropiques de SO₂ et de NO_x sont issues principalement de la combustion des combustibles fossiles (charbon, gaz naturels, pétrole) et de la combustion de biomasse (e.g. chauffage, déforestation). Les émissions globales de SO₂ ont été maximales dans les années 1970 mais elles diminuent depuis 2000 (Figure 1-1).

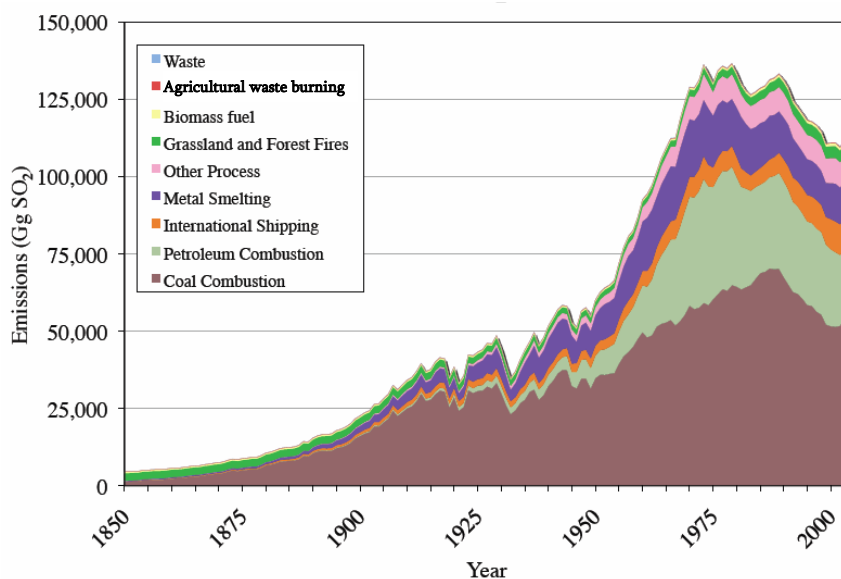


Figure 1-1 : Évolution des émissions mondiales de SO₂ par secteur (Smith et al., 2011)

D'après la détermination à partir de plusieurs inventaires, Smith et al. (2011) indiquent que cette diminution des émissions globales de SO₂ pourrait être suivie d'une seconde augmentation dans les années à venir du fait des émissions en constante augmentation notamment sur le continent asiatique, dans les pays en voie de développement et pour le trafic maritime international. Les émissions de NH₃ sont issues principalement de l'agriculture et de l'élevage. La combustion de biomasse dans les régions tropicales (80 % du total mondial) contribue à 12 % de l'ensemble des sources globales de NH₃ (Delmas et al., 2005).

Les inventaires régionaux des émissions anthropiques ont été établis principalement dans les pays développés, car les informations nécessaires à leur établissement manquent dans les pays en voie de développement. La comparaison de plusieurs inventaires régionaux tels que EMEP, EDGAR, IIASA¹², USEPA, REAS et TRACE-P¹³ permet de connaître les niveaux d'émissions et d'analyser l'évolution des émissions anthropiques provenant de l'Europe, des États-Unis et de l'Asie sur de longues périodes (Figure 1-2).

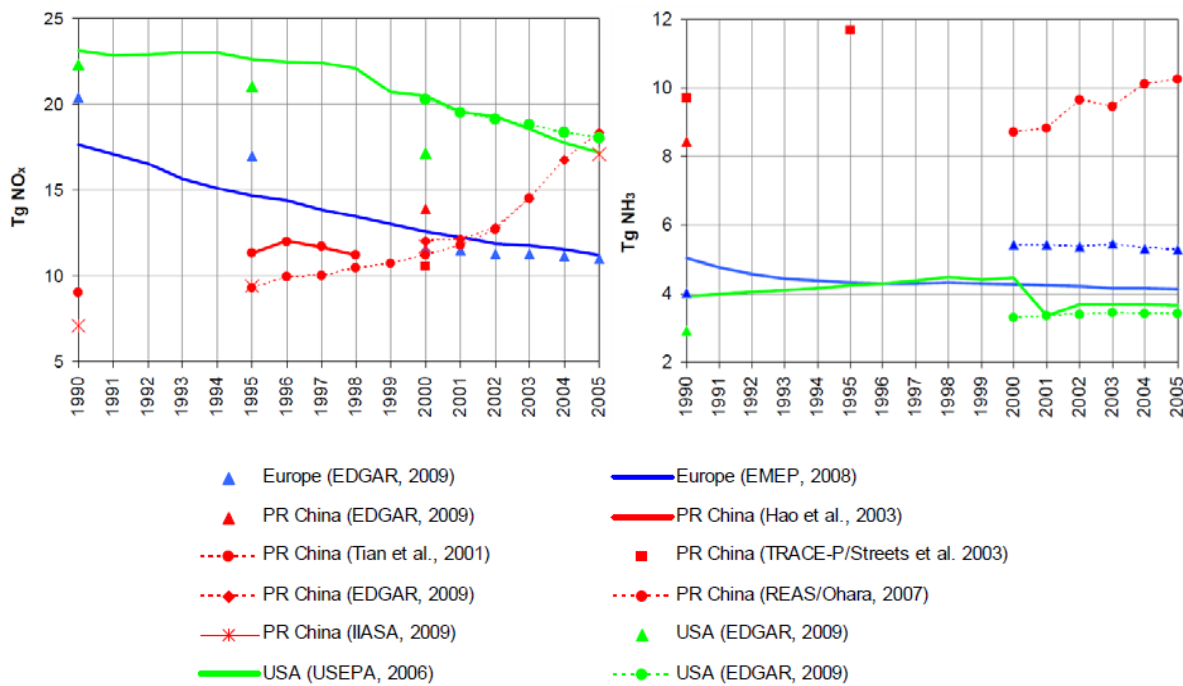


Figure 1-2 : Évolution des émissions de NO_x et NH₃ en Europe, en Chine et aux États-Unis estimées sur la période 1990-2005 selon plusieurs inventaires (Reis et al., 2009)

¹² International Institute for Applied Systems Analysis est une organisation non gouvernementale de recherche qui fournit l'inventaire GAINS

¹³ Transport and Chemical Evolution over the Pacific

Aux États-Unis et en Europe, les émissions anthropiques de SO_2 et NO_x ont fortement diminué depuis 1990 (Monks et al., 2009). Concernant les émissions de NH_3 , les quantités totales émises en 1990 dans l'Union Européenne des 27 (UE27) étaient proches de 5 Tg (EMEP/CEIP, 2012) et présentent une décroissance de 23 % pour la période 1990-2005 (Monks et al., 2009). En 2002, les émissions de NH_3 aux États-Unis étaient estimées à 4,4 Tg (Aneja et al., 2008). En 2006, les émissions de NH_3 en Chine étaient estimées à environ 9,8 Tg (Huang et al., 2012). L'augmentation constante de la demande en énergie depuis 1980 en Asie a fait accroître les émissions de SO_2 via l'utilisation des énergies fossiles pour la production d'électricité. De même, les émissions de NO_x en Asie ont augmenté d'environ 3 fois les quantités émises en 1980 (Ohara et al., 2007). A partir de l'inventaire GAINS, les émissions de SO_2 ont globalement diminué dans l'hémisphère Nord sur la période récente 2005-2010 (Figure 1-3). Elles sont en forte augmentation sur le continent asiatique et dans une moindre mesure sur les continents africain et sud-américain. Klimont et al. (2013) estiment que les émissions dans l'Union Européenne ont diminué depuis 2005 d'environ 3 700 Gg de SO_2 . Par rapport aux émissions officiellement rapportées à la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue-distance (CRLTAP¹⁴), l'inventaire GAINS sous-estime les émissions de SO_2 de l'UE en 2010 d'environ 3%, principalement en raison d'hypothèses plus optimistes sur l'efficacité des réductions.

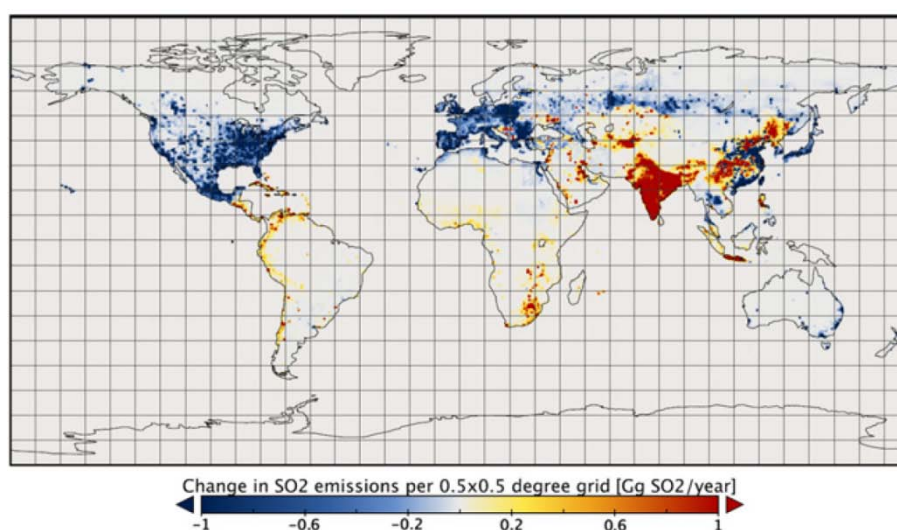


Figure 1-3 : Variation de la répartition spatiale des émissions de SO_2 d'origine anthropique sur la base des changements indiqués par la différence entre 2010 et 2005, les émissions sont représentées sur la grille $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ (Reis et al., 2009 ; Klimont et al., 2013)

¹⁴ Convention on Long-range Transboundary Air Pollution

A l'échelle de la France, les émissions de SO_2 en 2009 sont de l'ordre de 0,3 Tg (EMEP/CEIP, 2012). Elles sont principalement dues à la transformation d'énergie et aux industries manufacturières (Figure 1-4). Les émissions de NO_x , de l'ordre de 1,1 Tg, en 2009 sont générées majoritairement par le transport routier à hauteur de 54 %. Les émissions de NH_3 de 0,7 Tg en 2009 sont essentiellement produites par l'agriculture et la sylviculture (96 % du total national). Depuis 1990, les émissions françaises de SO_2 , de NO_x et de NH_3 ont diminué de 77 %, 39 % et 5 %, respectivement. Les baisses les plus importantes, dans les émissions de SO_2 , ont été réalisées dans le secteur de la combustion, dans les industries de l'énergie et de la transformation d'énergie, et dans le secteur de la combustion dans l'industrie manufacturière. Les baisses des émissions de NO_x sont dues à la diminution des émissions du secteur des transports routiers (Figure 1-4).

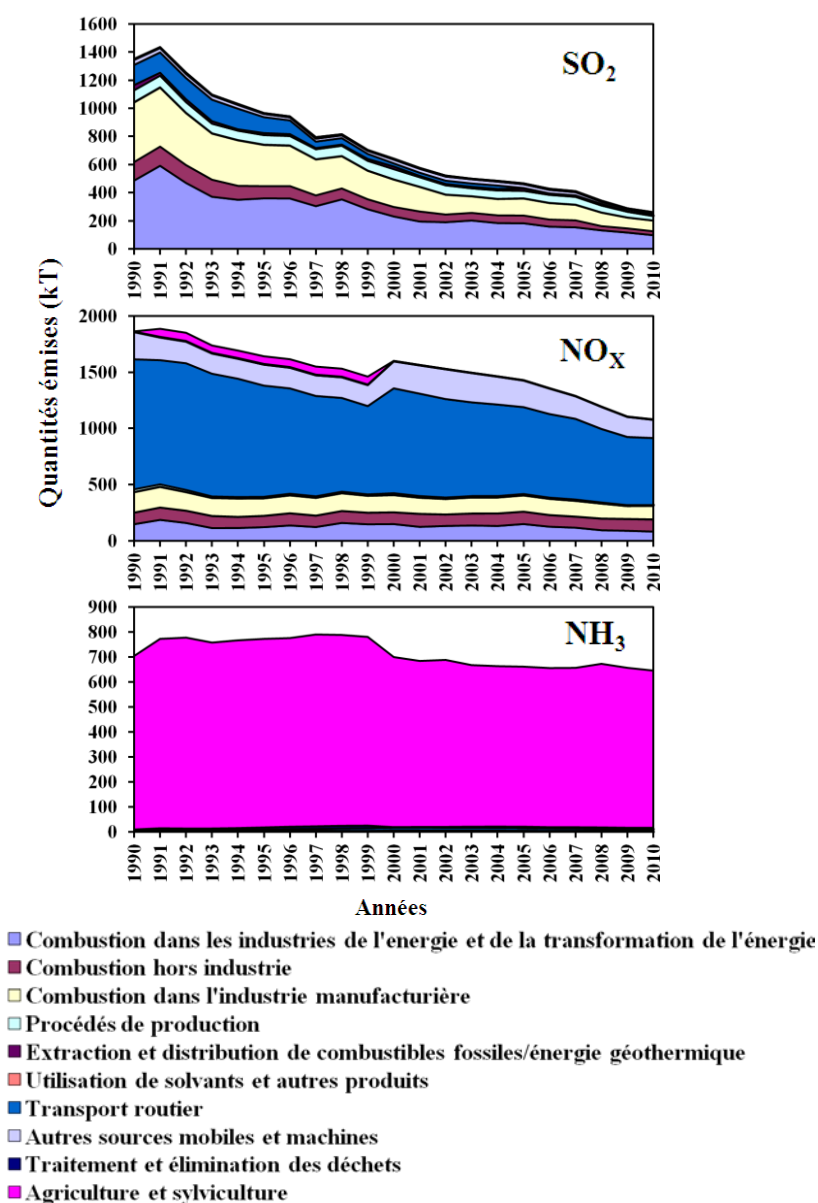


Figure 1-4 : Évolution des émissions de SO_2 , NO_x et NH_3 en France métropolitaine (EMEP/CEIP, 2012)

Les inventaires spatialisés, qui peuvent être fournis par le programme EMEP, apportent une comparaison des quantités émises en France et dans les pays transfrontaliers. La Figure 1-5 présente la répartition des émissions européennes de SO_2 , NO_x et NH_3 pour l'année 2010 (EMEP/CEIP, 2012). En 2010, les plus importantes quantités de SO_2 sont rejetées par les émissions industrielles et la production d'énergie, liée aux politiques énergétiques des pays tels que l'Allemagne, la Pologne, la République Tchèque et l'Angleterre. Les niveaux d'émissions de NO_x sont comparables pour une majorité de pays compris dans le domaine EMEP de l'UE27, principalement émis par le transport routier, ils reflètent en partie la densité de population. Les plus fortes émissions sont rejetées par l'Allemagne, la France, l'Italie, l'Espagne, l'Angleterre et la Pologne. Les émissions de NH_3 sont associées à l'agriculture et pointent les zones d'élevage important telles que les Pays-Bas, le nord de l'Italie et la pointe bretonne française.

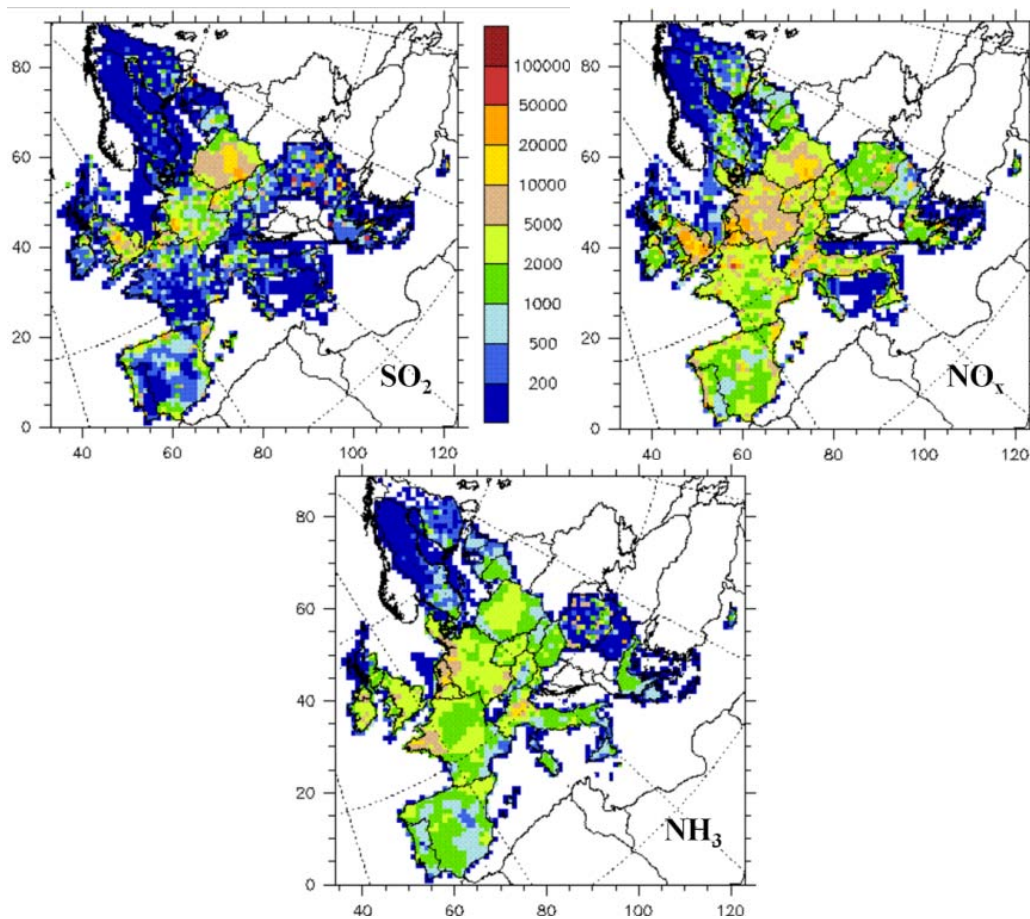


Figure 1-5 : Cartes européennes des émissions annuelles en 2010 de NH_3 , NO_x et SO_2 , en milliers de tonnes, pour une unité de maille de 50 km x 50 km. (EMEP/CEIP, 2012)

1.1.4 Politiques de réductions

La pollution atmosphérique et ses effets sont des phénomènes transfrontaliers et la nécessité de resserrer la coopération au niveau international a débouché sur la signature d'un certain nombre de conventions et de protocoles. La convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue-distance, de la Commission Économique des Nations Unies pour l'Europe (CEE-ONU), signée en 1979, constitue le cadre international général dans ce domaine. La convention a depuis été complétée par huit protocoles, dont certains se rapportent directement aux émissions de NO_x , SO_2 et NH_3 , notamment le protocole de Göteborg (année 1999). Les protocoles définissent des valeurs limites rigoureuses de quantités de substances émises.

Au niveau de l'UE, plusieurs directives ont été élaborées par les États membres pour réduire les émissions de NO_x , SO_2 et NH_3 . La plus récente et l'une des plus importantes (année 2001), la directive relative à des plafonds nationaux d'émissions (National Emissions Ceilings – NEC 01/81/CE), fixe des plafonds pour les émissions de ces trois polluants. Les objectifs de réduction à l'horizon 2010, fixés par cette directive, étaient plus sévères que ceux du protocole de Göteborg.

Les objectifs de Göteborg et de la directive NEC ont été atteints pour deux des trois substances visées (Figure 1-6). Un certain décalage est nécessaire en ce qui concerne les émissions de NO_x . Ni la directive, ni le protocole n'ont été respectés. La révision du protocole de Göteborg, achevée en 2012, a permis de fixer de nouveaux plafonds à l'échéance de 2020, notamment le niveau d'ambition bas dit « baseline » ou CLE (Current Legislation) et le niveau d'ambition haut dit « MTR » (Maximum Technical Feasible Reduction) (Figure 1-6). Une révision de la directive NEC est également prévue dans les prochaines années.

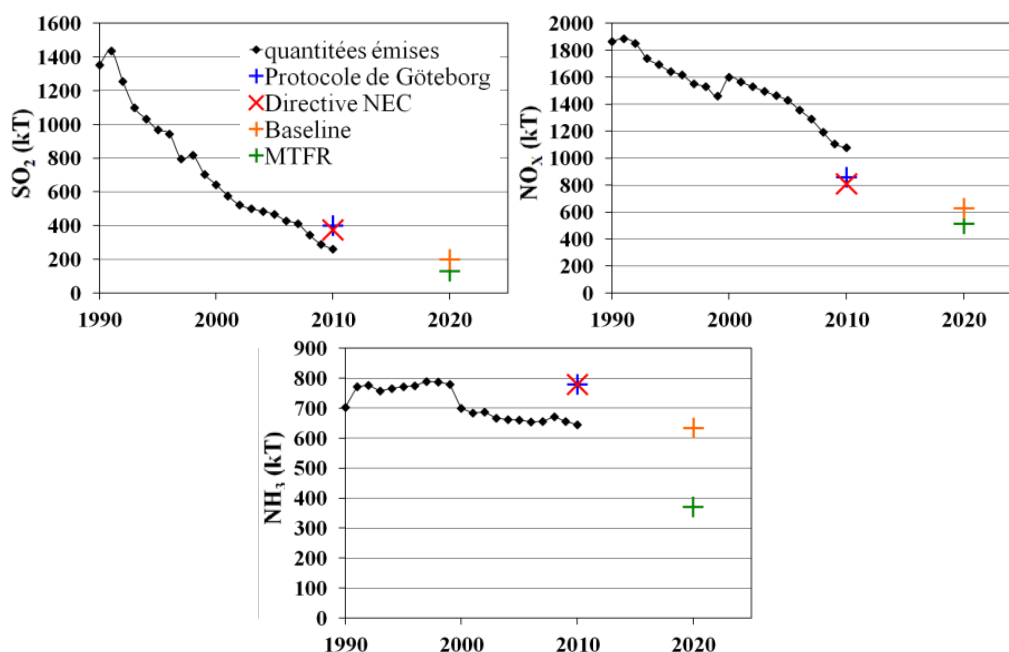


Figure 1-6 : Émissions françaises de SO_2 , NO_x et NH_3 face aux projections de réductions prévues pour 2010 et pour 2020 (d'après Amann et al., 2011; CITEPA, 2012 ; EMEP/CEIP, 2012)

1.2 Processus de transformation, de transport et de déposition

Une fois émises dans l'atmosphère par les sources primaires anthropiques ou non-anthropiques, les substances gazeuses sont transportées et dispersées sur de longues distances, parfois sur plusieurs centaines de kilomètres. Ces processus de transport et de transformation potentiellement associés sont majoritairement réalisés dans la basse troposphère, appelée la couche limite atmosphérique (environ 2-3 km du sol) (Figure 1-7).

La compréhension de la physique et de la chimie de la couche limite atmosphérique est importante pour le développement des modèles de transport atmosphérique et des processus de déposition, ainsi que pour l'interprétation des mesures.

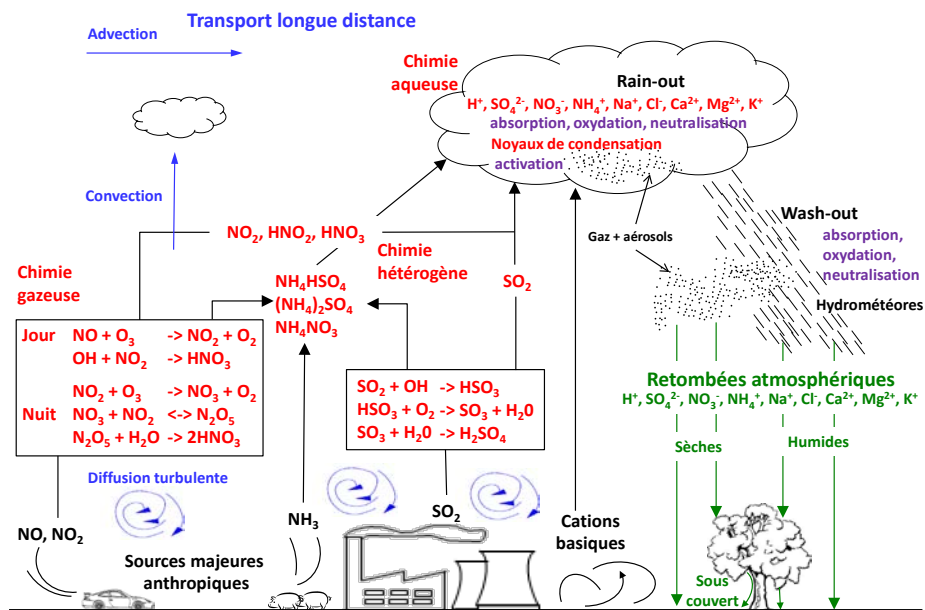


Figure 1-7 : Processus physico-chimiques dans l'atmosphère à l'origine des retombées atmosphériques. (d'après Erisman and Draaijers, 1995)

1.2.1 Chimie atmosphérique

La chimie atmosphérique est importante vis-à-vis des retombées atmosphériques car cela peut entraîner soit un « nettoyage » de l'atmosphère des substances polluantes particulaires et gazeuses soit un changement des propriétés chimiques des substances polluantes, impliquant des changements dans les caractéristiques des retombées atmosphériques. Les interactions principales pour SO₂, NO_x et NH₃ en phase gazeuse, particulaire et liquide sont décrites succinctement et représentées en Figure 1-7.

Une fois émis, SO₂ peut être oxydé en sulfate, suite aux réactions en phase gazeuse, liquide, à la surface des particules ou une combinaison des trois. En phase gazeuse, la principale réaction est celle faisant intervenir le radical OH• (Harrison, 1987) en formant successivement le radical HOSO₂• puis SO₃ gazeux et par dissolution H₂SO₄ (réactions 1 à 3). Les taux de conversion de SO₂ en phase

gazeuse sont associés à la capacité oxydante de l'atmosphère et notamment la présence de radicaux OH. Ils sont généralement plus forts en journée que la nuit et plus forts en été qu'en hiver (Calvert and Stockwell, 1984).

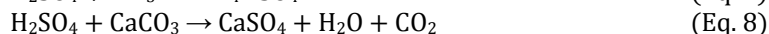


La présence de gouttelettes d'eau dans les aérosols, les nuages ou le brouillard est un facteur important déterminant les taux de conversion de SO₂ (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). Il est d'ailleurs établi que la transformation de SO₂ en H₂SO₄ dans la troposphère a lieu majoritairement en milieux aqueux (Harrison, 1987) en formant successivement le dioxyde de soufre hydraté SO₂.H₂O et l'ion hydrogénosulfite HSO₃⁻ (réactions 4 et 5).



En suivant, les taux d'oxydation de HSO₃⁻ en ion sulfate SO₄²⁻ sont influencées par le pH (Martin and Damschen, 1981), par des catalyseurs métalliques (Hegg and Hobbs, 1978 ; Hoffmann and Boyce, 1983) et organiques (Schryer et al., 1983), par des oxydants atmosphériques tels que O₂, H₂O₂ et O₃ (Martin and Damschen, 1981 ; Maahs, 1983 ; Martin, 1984) et par des précurseurs comme NO₂ (Lee and Schwartz, 1983). Bien que les réactions avec H₂O₂ (pH<5, Martin and Damschen, 1981) et O₃ (pH>4,5, Finlayson-Pitts and Pitts, 1986) soient très rapides, cette voie d'oxydation est limitée par le transfert des réactifs gazeux SO₂, H₂O₂ et O₃ à l'intérieur des gouttes d'eau. Dans le cas où l'élément limitant est H₂O₂ ou O₃, une réduction du SO₂ gazeux, émis par les activités anthropiques, ne serait pas efficace sur les dépôts de SO₄²⁻. Si SO₂ est l'élément limitant, la relation serait alors presque linéaire entre SO₂ et SO₄²⁻.

Enfin la présence de NH₃ ou de particules terrigènes va conduire à la neutralisation de H₂SO₄ en formant (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄ ou CaSO₄ (réactions 6, 7 et 8).



Les oxydes d'azotes peuvent être convertis en de nombreuses formes. Au cours de la journée, les NO_x peuvent être oxydés en phase gazeuse en HNO₃ par le radical OH° (réaction 9) (Hamilton and Harrison, 1991). Ils réagissent aussi avec l'eau présente dans l'atmosphère pour former HNO₃ mais cette réaction est considérée comme une voie mineure de formation de HNO₃ (Schwartz, 1984).



Les NO_x peuvent conduire aussi à la formation de peroxyacetylnitrate (PAN) par la réaction réversible du radical peroxyacetyl, CH₃CO₃•, avec NO₂ (réaction 10). La faible vitesse de déposition de PAN (Garland and Penkett, 1976) et leur faible taux de décomposition thermique en hiver permettent un transport sur de longues distances (McFadyen and Cape, 1999). Lors de leur décomposition thermique, favorisée en été, ils induisent une source potentielle de NO₂ et de radicaux libres.



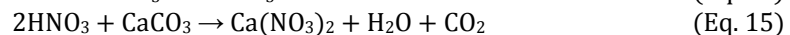
Durant la nuit, l'oxydation de NO₂ par O₃ formant le radical NO₃•, lié à N₂O₅ par des réactions hétérogènes (Dentener and Crutzen, 1993) est une source potentiellement importante de HNO₃ :



Le temps de résidence de NO₂ dans l'atmosphère dépend des processus réactionnels impliqués. De tous les composés d'azote oxydés (NO, NO₂, HNO₃, PAN pour les majeurs), HNO₃ possède la plus grande vitesse de déposition et le plus court temps de résidence (Nielsen et al., 1996).

HNO₃ peut conduire à la formation de nitrate particulaire par la réaction avec des sels marins, des poussières basiques ou de l'ammoniac gazeux (réactions 14 à 16) (Seinfeld, 1986).

Le nitrate d'ammonium peut être reconverti en HNO₃ lorsque la concentration ambiante en ammonium est faible (Stelson and Seinfeld, 1982). Très dépendante de la température ambiante et de l'humidité relative (Mozurkewich, 1993), la répartition gaz-particule du nitrate dépend également de la disponibilité des gaz précurseurs et notamment de la disponibilité de soufre. Il a été démontré que les baisses d'émissions de SO₂ peuvent engendrer une augmentation de la formation de NH₄NO₃, lorsque l'ammoniac est l'élément limitant (West et al., 1999 ; Metzger et al., 2002).



L'ammoniac possède un temps de résidence court dans l'atmosphère. Sa solubilité est très forte et il est rapidement converti en ammonium en neutralisant les composés acidifiants (HNO₃ et H₂SO₄). NH₃ réagit en premier et irréversiblement avec H₂SO₄ (dans les conditions ambiantes) pour former (NH₄)₂SO₄. Dans un second temps, il réagit réversiblement avec HNO₃ et HCl pour former des aérosols tels que NH₄NO₃ ou NH₄Cl (Sisterson, 1989). En présence de H₂SO₄, NH₄NO₃ réagit très rapidement pour former NH₄HSO₄ et HNO₃. Ainsi, H₂SO₄ est préférentiellement neutralisé par NH₃ et HNO₃ par des particules terrigènes riches en CaCO₃ (Wagner and Steele, 1988), ces derniers formant des aérosols de plus grande taille que ceux composés de sulfate (Wolff, 1984).

1.2.2 Transport longue-distance

Les substances polluantes émises dans l'atmosphère peuvent être rapidement dispersées sur de longues distances par les vents et la turbulence atmosphérique. Lorsque ces deux processus ne sont pas actifs, les concentrations ambiantes locales augmentent rapidement. Il y a différents facteurs qui affectent la dispersion des polluants : la réactivité et la solubilité du polluant, le type et les caractéristiques des sources, la topographie et les caractéristiques structurelles des paysages, le climat et la météorologie.

Les émissions, provenant de grandes installations de combustion ou de sources plus modestes mais plus nombreuses (e.g. les sources résidentielles), vont engendrer des impacts sur des zones éloignées des points d'émissions. De plus, la présence de reliefs montagneux et d'autres caractéristiques structurelles du paysage auront des effets importants sur la dispersion des panaches de polluants rejetés par les différentes sources d'une zone industrielle, urbaine ou agricole. Les facteurs météorologiques sont fondamentaux dans la dispersion des polluants car ils vont déterminer leurs distributions spatiales et temporelles. Au delà de l'influence climatique de la région considérée, la météorologie locale est susceptible d'induire des changements considérables dans les concentrations ambiantes des polluants. En particulier, les zones d'inversion thermique sont des pièges pour les polluants où ils s'accumulent. Le refroidissement radiatif nocturne de la surface, accentué en saison hivernale, crée un profil d'inversion thermique dans la couche atmosphérique qui est directement au contact du sol. La hauteur de cette couche dite couche de mélange est un déterminant de la concentration des polluants.

Certains facteurs météorologiques de grande échelle affectent les distributions des concentrations de polluants et la distribution des retombées atmosphériques : la turbulence, l'humidité et le rayonnement thermique. Les polluants sont mélangés et dispersés dans la basse atmosphère par les phénomènes d'advection et de convection (vents horizontaux et verticaux, diffusion turbulente) (Figure 1-7). La turbulence est engendrée soit thermiquement par les mouvements convectifs, dus au gradient thermique sol - basse atmosphère, soit mécaniquement par des effets de rugosité des surfaces et par les effets de cisaillement de vent (variation en intensité ou en direction du vent sur une courte distance horizontale ou verticale). Les phénomènes météorologiques de grandes échelles, qui amènent à la dispersion hémisphérique des polluants, sont déterminés par la climatologie. En Europe de l'Ouest, le climat est largement déterminé par le système dépressionnaire d'Islande et celui anticyclonique des Açores. Comme la différence de pression entre ces deux régions mesure l'intensité de l'oscillation nord-atlantique (NAO), NAO joue un rôle important dans la variabilité inter-annuelle des particules en suspension en Europe et dans la zone nord méditerranéenne (Dayan et al., 2008). La circulation atmosphérique est aussi influencée en hiver par l'anticyclone sibérien, qui envoie des courants polaires continentaux et arctiques très froids.

Les variations spatiales et temporelles des concentrations de polluants atmosphériques sont multi-influencées : par la variabilité des sources émettrices ; par les taux de conversion issus de la chimie atmosphérique ; par la météorologie et par les processus de déposition. Les composés azotés oxydés sont transportés sur de plus longues distances que les composés réduits azotés. L'ordre de grandeur des distances de transport pour NO_x et les particules fines submicroniques sont comprises entre 75 et 1000 km, pour NH_3 en phase gazeuse de l'ordre de 20 à 100 km. Pour les composés soufrés ($\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$), le temps de résidence est de l'ordre de quelques jours (Summers and Fricke, 1989). Dans l'air, les distances de transport pour SO_2 et SO_4^{2-} sont estimées à 480 et 1280 km, respectivement. Les particules de NH_4NO_3 et NH_4HSO_4 peuvent être transportées sur de longues distances car leur vitesse de déposition est faible. Néanmoins, ces particules sont très hygroscopiques et l'humidité relative de l'air ambiant va déterminer la taille des particules et influencer leur vitesse de déposition.

1.2.3 Mécanismes de déposition

Après le transport et les potentielles transformations, les polluants vont éventuellement se déposer sur les surfaces via des processus de dépositions humide et/ou sèche. Les retombées atmosphériques humides concernent les processus de précipitations liquides totales (hydrométéores), par lesquels les polluants atmosphériques sont transférés de l'air à la surface terrestre : la pluie, la neige, la grêle, la rosée ou le brouillard. Les retombées sèches concernent les processus, par lesquels, les polluants atmosphériques, sous formes gazeuse et particulaire, sont transférés de l'air à la surface terrestre, de l'air à la végétation ou vers toute autre surface, sans l'intervention d'hydrométéores.

1.2.3.1 Les retombées humides

Les hydrométéores se chargent en composants traces par des processus qui apparaissent dans les nuages mais aussi sous les nuages (Figure 1-7). Ces mécanismes sont appelés rainout et washout respectivement. L'importance relative des processus atmosphériques, qui sont à l'origine des pluies acidifiantes et eutrophisantes, est fonction de la taille des particules. L'incorporation sous le nuage affecte principalement les grosses particules (2 - 15 μm) tandis que la nucléation, qui constitue le mécanisme majeur d'incorporation dans le nuage, concerne toutes les particules de rayon supérieur à 0,2 μm (Warneck, 1988). L'incorporation des gaz dans les pluies est un des processus responsable de la présence de nitrates (NO_3^-) car une fraction substantielle des nitrates est présente dans la phase gazeuse (Hobbs, 1986).

Le rainout correspond à l'absorption de gaz solubles et de particules hygroscopiques par les gouttelettes d'eau, au sein même du nuage. Les impuretés atmosphériques jouent un rôle important dans les processus de nucléation et de grossissement des hydrométéores. La nucléation hétérogène, condensation de la vapeur d'eau autour de fines particules atmosphériques, est le processus

majoritaire de formation de gouttelettes d'eau, dans un nuage. Les aérosols secondaires, formés à partir de NH_3 et des acides H_2SO_4 et HNO_3 , font partie des aérosols fins ($d < 2,5\mu\text{m}$) et vont permettre de réduire l'énergie nécessaire à la formation d'une gouttelette d'eau. Leur développement, au sein du nuage, pourra conduire à la formation de gouttes de pluie ayant un pH bas. Plusieurs mécanismes peuvent expliquer les grossissements des gouttelettes et cristaux. L'accroissement du rayon d'une gouttelette par diffusion de vapeur n'aboutit que très rarement à la formation de gouttes de pluie (Triplet and Roche, 1986). En effet, d'autres mécanismes, liés principalement à la présence simultanée de cristaux de glaces et de gouttes de pluie, vont contrebalancer ce mécanisme d'accroissement. C'est le cas de la théorie de Bergeron-Findeisen. Ce processus permet de diluer les composés contenus dans les cristaux de glace mais il ne permet pas, à lui seul, la formation rapide des grosses gouttes des nuages de type cumulonimbus. Dans ce type de nuage à développement vertical, le phénomène de coalescence (collision) est dominant. Le mode de croissance, par collision, va favoriser l'association des gouttelettes de même taille et donc généralement de même contenu chimique. Dans ce cas, il n'y a pas de dilution, expliquant en partie la forte acidité de certaines précipitations issues des cumulonimbus. La coalescence devient par contre négligeable dans les nuages constitués de petites gouttes et comportant peu de turbulence. C'est le cas des nuages stratiformes et des petits cumulus qui ne précipitent que très rarement (Triplet and Roche, 1986).

Bien que la connaissance de la microphysique des nuages soit à ce jour très documentée, l'augmentation des concentrations d'aérosols anthropiques est une source d'incertitude très importante. En effet, les caractéristiques des nuages et les processus de précipitation peuvent être influencés par la présence de nombreux noyaux de condensation de très petites tailles, issus des aérosols (Andreae and Rosenfeld, 2008).

Le washout est un lessivage de la colonne atmosphérique. Il permet l'incorporation de polluants via des processus de collisions et d'impactions entre les hydrométéores et les constituants en suspension dans l'air. Ces processus de collisions et d'impactions sont plus ou moins efficaces, selon les diamètres des hydrométéores et des constituants en suspension dans l'air et selon l'intensité de la précipitation. L'enrichissement des retombées atmosphériques, par washout, est prépondérant au début de l'évènement. Après quelques minutes, la composition chimique des retombées atmosphériques tend vers une valeur constante qui correspond au rainout. Derexel (1991) montre que plus la période sèche précédant un évènement pluvieux est longue, plus les quantités d'ions issus du washout sont importantes. La contribution du washout dans les dépôts humides de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ , est estimée entre 3 % et 15 % alors que celle dans les dépôts d'ions terrigènes est estimée supérieure à 60 % (Yay et al., 2003).

1.2.3.2 Les retombées sèches

Les retombées sèches, par lesquelles les substances sont éliminées de l'atmosphère en l'absence de précipitation, dépendent de la concentration de l'air ambiant, du transport turbulent, des propriétés chimiques et physiques des polluants concernés, des capacités d'absorption et de capture des gaz et des particules de la surface réceptrice. Le processus de retombées sèches est mentionné en Figure 1-7 et illustré par le modèle de résistance en Figure 1-8.

Le processus de retombées sèches peut être considéré comme un puits c'est-à-dire un échange unidirectionnel où les molécules sont déposées et considérées comme perdues dans le bilan. Cependant, lorsque l'échange est bidirectionnel, il peut y avoir ré-émission par le sol ou la végétation. Le processus de retombées sèches est, dans ce cas, accompagné d'un processus d'émission, considéré comme une source. C'est le cas notamment pour le polluant NH_3 . L'échange de NH_3 entre un végétal et l'air ambiant se fait via de microscopiques orifices (stomates) (Sutton et al., 1993). La direction et l'intensité des échanges sont régulés par le point de compensation¹⁵ (Farquhar et al., 1980).

Les retombées sèches sont influencées par la concentration ambiante mais aussi par les types et la configuration des sources. Pour des sources émettrices à proximité du sol, les retombées sèches seront plus importantes que pour des sources émettrices en hauteur. Dans ce cas, c'est la turbulence dans la couche de surface qui va gouverner le transport vers le puits. On distingue une couche turbulente (couche de surface) et une couche laminaire (fine couche de surface diffusante de l'ordre de quelques millimètres). Dans la couche turbulente, seules les plus grosses particules (diamètre supérieur à quelques micromètres) sont susceptibles de sédimenter sous l'effet de la gravité. Dans la couche laminaire, le transport des molécules de l'air vers le puits, est régi par la diffusion moléculaire.

La vitesse de déposition des retombées sèches, de gaz et de particules, notée V_d^i , est souvent estimée grâce à un modèle analogue à celui de la résistance électrique (Figure 1-8). Wesely and Hicks (2000) indiquent que la résistance aérodynamique, R_a , qui opère dans la couche turbulente, a la même valeur pour toutes les substances gazeuses. Les modélisations de retombées sèches gazeuses diffèrent par leur paramétrisation des résistances de transfert dans la couche laminaire vers la canopée, notées R_c^i . Pour les gaz traces réactifs, tel que HNO_3 , les molécules sont déposées sur toute la surface foliaire, du fait d'une très faible résistance (Huebert and Robert, 1985).

¹⁵ Par définition, le point de compensation est la différence de concentration entre l'air ambiant et les cavités contenues dans la feuille (dites sous-stomatiques)

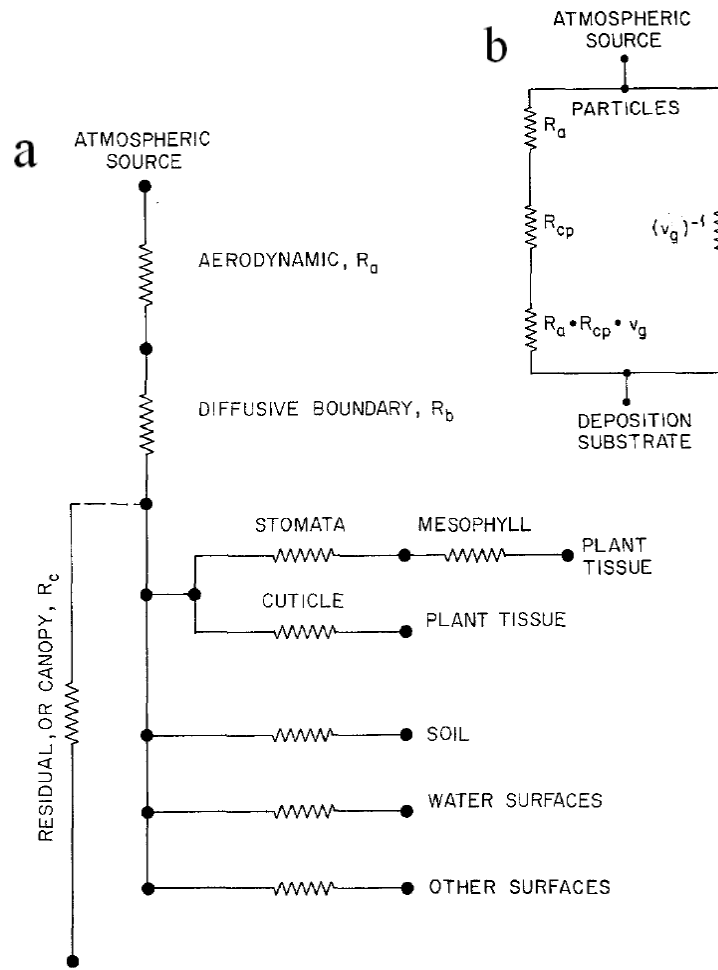


Figure 1-8 : Modèle de résistance développé par Hicks et al., 1987 pour les gaz (a) et les particules (b)

En revanche, les gaz moins réactifs mais solubles, tels que SO_2 et NH_3 , ont tendance à être absorbés par les stomates, sur la pellicule superficielle des feuilles (Fowler and Cape, 1984). Ces gaz peuvent aussi être absorbés par les fines couches d'eau, à la surface des feuillages, des sols ou sur toutes autres surfaces.

Pour les particules, trois autres types de transport coexistent : l'interception, l'impaction et la sédimentation. L'importance et l'efficacité de ces processus dépendent de la taille des particules, des caractéristiques aérodynamiques de la surface réceptrice et des vitesses de vents dans la couche laminaire. Le modèle pour les particules, dérivé de l'analogie des résistances pour les gaz, inclut la vitesse de sédimentation, V_s . Aux Pays-Bas, Erisman et al. (1994) estiment que 20 % et 40 % des retombées sèches se font sous la forme particulaire pour SO_4^{2-} et NO_3^- respectivement.

2 Impacts sur les écosystèmes terrestres et aquatiques

Les retombées atmosphériques en Europe du Nord et Amérique du Nord au cours des années 70, possédaient un caractère très acide, de l'ordre de 4 unité pH (Galloway et al., 1976b ; Likens et al., 1972) largement inférieur au pH moyen des pluies « naturelles » (compris entre 5 et 5,6), déterminé, principalement par la dissolution du CO₂ atmosphérique mais aussi par des composés acides, issus de sources naturelles tel que le volcanisme. Des dégradations sur l'environnement ont été observées, suite à l'acidification des eaux, notamment dans les pays scandinaves et au Canada (Odèn, 1968 ; Dillon et al., 1978), où les dépôts atmosphériques acides, liés au transport longue distance de polluants, ont été jugés responsables de l'acidification des lacs et de la réduction des populations de poissons. A partir du milieu des années 1980, l'influence des dépôts atmosphériques sur l'acidification des sols et des eaux a été mise en évidence en Bavière, en Allemagne et dans les Vosges en France (Bonneau and Fricker, 1985 ; Probst et al., 1990).

2.1 Potentiel acidifiant des retombées

2.1.1 Concept d'électroneutralité

Selon Reuss (1977), il serait plus approprié, pour évaluer le potentiel acidifiant des retombées atmosphériques, d'utiliser le concept d'électroneutralité dans les retombées atmosphériques, plutôt que d'utiliser une simple mesure de la quantité de H⁺. Il indique également que les effets de l'acidification des écosystèmes seraient plus convenablement considérés en termes de pertes de réserve alcaline. L'excès d'acide dans le bilan, noté e, se modélise par une formulation de l'électroneutralité des charges ioniques, de la totalité des ions majeurs présents dans les retombées atmosphériques :

$$e = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{Ca}^{2+}] - 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Na}^+] - [\text{K}^+] - [\text{NH}_4^+]$$

(Eq. 17)

Les concentrations sont exprimées en eq.l⁻¹. Dans le cas de zones tropicales, les ions HCO₃⁻ peuvent contribuer fortement à la composition chimique des retombées atmosphériques (Tsai et al., 2011). Associés aux ions SO₄²⁻ et/ou Ca²⁺, ils peuvent avoir une origine terrigène (Arsene et al., 2007 ; Bertrand et al., 2008).

2.1.2 Formulation initiale et reformulations

Repris par Brydges and Summers (1989), l'excès d'acide est proposé sous la forme d'un potentiel acidifiant (AP₁), prenant en compte certains des ions majeurs et à l'exception des composés azotés :

$$\text{AP}_1 = [\text{SO}_4^{2-}] - ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])$$

(Eq. 18)

Dans cette configuration, l'effet de l'acidification des retombées atmosphériques sur les écosystèmes, est provoqué par la présence de l'ion sulfate, non équilibré avec les deux principaux ions alcalins Mg^{2+} et Ca^{2+} . Reuss and Johnson (1986) ont montré que lorsque les ions NO_3^- sont assimilés par la plante. Dans ce cas, les apports de composés azotés, qu'ils soient associés à des ions H^+ ou aux ions SO_4^{2-} et NO_3^- , n'influencent pas l'acidification du sol, c'est-à-dire que la production nette d'ions H^+ dans le système, est nulle (Figure 1-9). En revanche, si l'azote est déposé sous forme de 1 équivalent HNO_3 et qu'il n'est pas assimilé, il apporte 1 équivalent de H^+ au système. De même, l'azote déposé sous forme de $(NH_4)_2SO_4$, peut apporter jusqu'à 4 équivalents de H^+ , si le NO_3^- produit par la nitrification de NH_4^+ , n'est pas assimilé. Lorsque l'azote est déposé sous la forme de NH_4NO_3 : s'il y a nitrification de NH_4^+ et pas d'assimilation, c'est 2 équivalents de H^+ pour 1 de NH_4NO_3 , qui sont apportés au système. Dans un cas moindre, si NH_4^+ est assimilé mais pas NO_3^- , NH_4NO_3 apporte 1 équivalent de H^+ dans le système.

La forme sous laquelle est déposé l'azote est déterminante dans les systèmes sol-plantes lorsqu'on s'intéresse à la production nette d'ions H^+ .

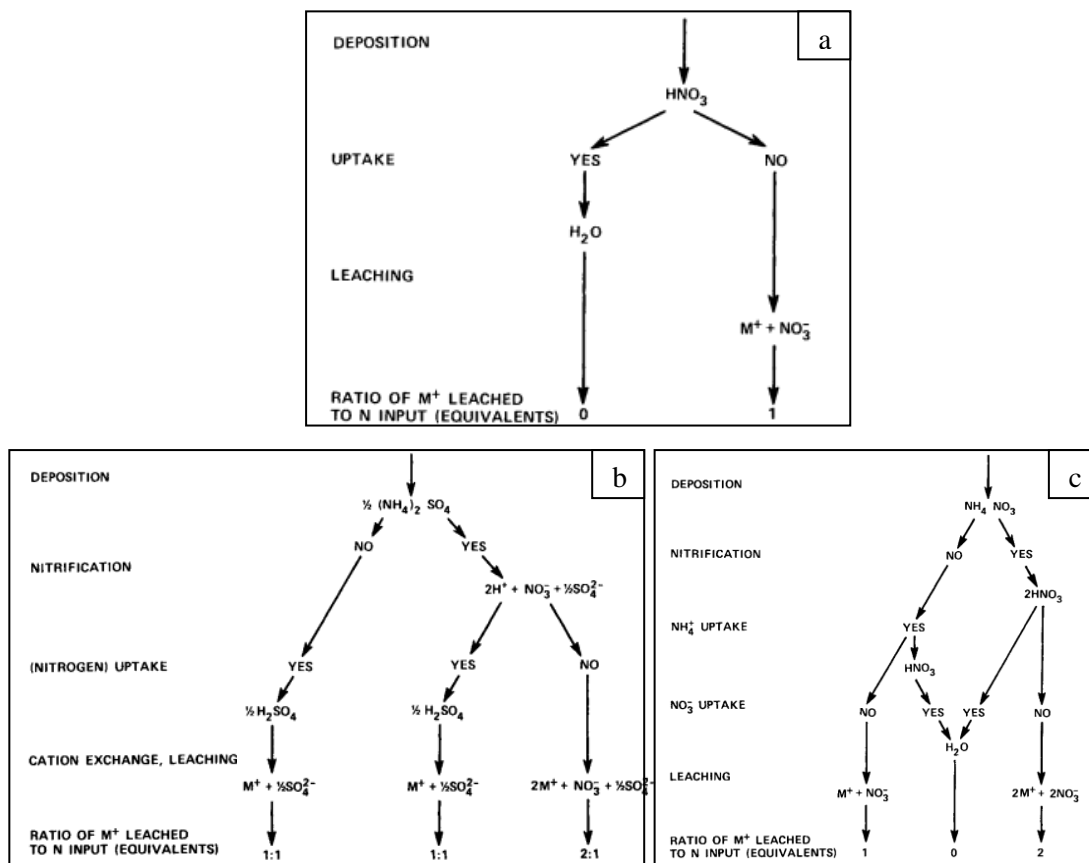


Figure 1-9 : Production nette d'ions H^+ dans un système sol-plante associée à un dépôt d'azote oxydé (a) ou d'azote réduit associé à SO_4^{2-} (b) ou associé à NO_3^- (c) (Reuss and Johnson, 1986)

Dans les régions sous influence marine, des fractions substantielles de SO_4^{2-} , de Ca^{2+} et de Mg^{2+} mesurées, sont dues à la présence d'aérosols marins. Ainsi, le potentiel acidifiant peut être corrigé de la fraction marine nss¹⁶ (Sicard, 2006) :

$$\text{nss-AP}_1 = [\text{nss-SO}_4^{2-}] - ([\text{nss-Ca}^{2+}] + [\text{nss-Mg}^{2+}]) \quad (\text{Eq. 19})$$

Sicard (2006) propose une reformulation du potentiel acidifiant en considérant les apports en ions NO_3^- et nss-Cl^- comme acidifiants et les ions nss-K^+ dans la part neutralisante:

$$\begin{aligned} \text{nss-AP}_2 = & ([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{nss-Cl}^-]) \\ & - ([\text{nss-Ca}^{2+}] + [\text{nss-Mg}^{2+}] + [\text{nss-K}^+]) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 20})$$

En France, le potentiel acidifiant, selon l'équation 19, est estimé à $3,4 \pm 14,5 \mu\text{eq.l}^{-1}$ alors que le potentiel acidifiant prenant en considération les ions NO_3^- est estimé à $26 \pm 9 \mu\text{eq.l}^{-1}$ (Sicard, 2006). La contribution de NO_3^- dans la dernière formulation est significative sachant que la contribution relative de l'acide nitrique dans la composition chimique des retombées atmosphériques humides est en augmentation sur la période 1990-2003 (Sicard, 2006).

2.1.3 Notion sur le rôle de l'azote

En lien avec les différents processus présentés en Figure 1-9, Rodhe et al. (2002) indiquent un impact non négligeable pour l'acidification par les ions NH_4^+ et NO_3^- lorsque le sol est déjà saturé en NO_3^- . En effet, NH_4^+ qui est considéré comme neutralisant dans les précipitations, peut être acidifiant une fois en interaction avec l'écosystème récepteur, s'il n'est pas assimilé. Dans ce cas, dans les régions où les dépôts de NH_4^+ sont importants, le potentiel acidifiant est plus fort que les concentrations de H^+ (Figure 1-10). La déposition de l'acidité modélisée par le dépôt de H^+ montre des maxima au-dessus de l'Europe, l'Amérique du Nord et dans le sud de la Chine. En outre, le dépôt de potentiel acidifiant a un maximum supplémentaire en Inde, au Bangladesh, sur l'Europe et dans plusieurs autres points chauds, où le cycle de l'ammoniac est renforcé par une agriculture dense et des élevages intensifs. Dans ces zones, où les dépôts ont un fort potentiel acidifiant, les sols sont actuellement en passe de devenir saturés en azote. Un épuisement du stock de cations basiques et d'autres changements dans la chimie et de la biologie de l'écosystème est à prévoir. Des problèmes potentiels d'acidification pourraient toucher plusieurs régions à sol sensible, dans le sud, sud-est et l'est de l'Asie, ainsi que dans les parties centrales de l'Amérique du Sud.

¹⁶ nss = non sea salt correspond à la part qui n'est pas d'origine marine

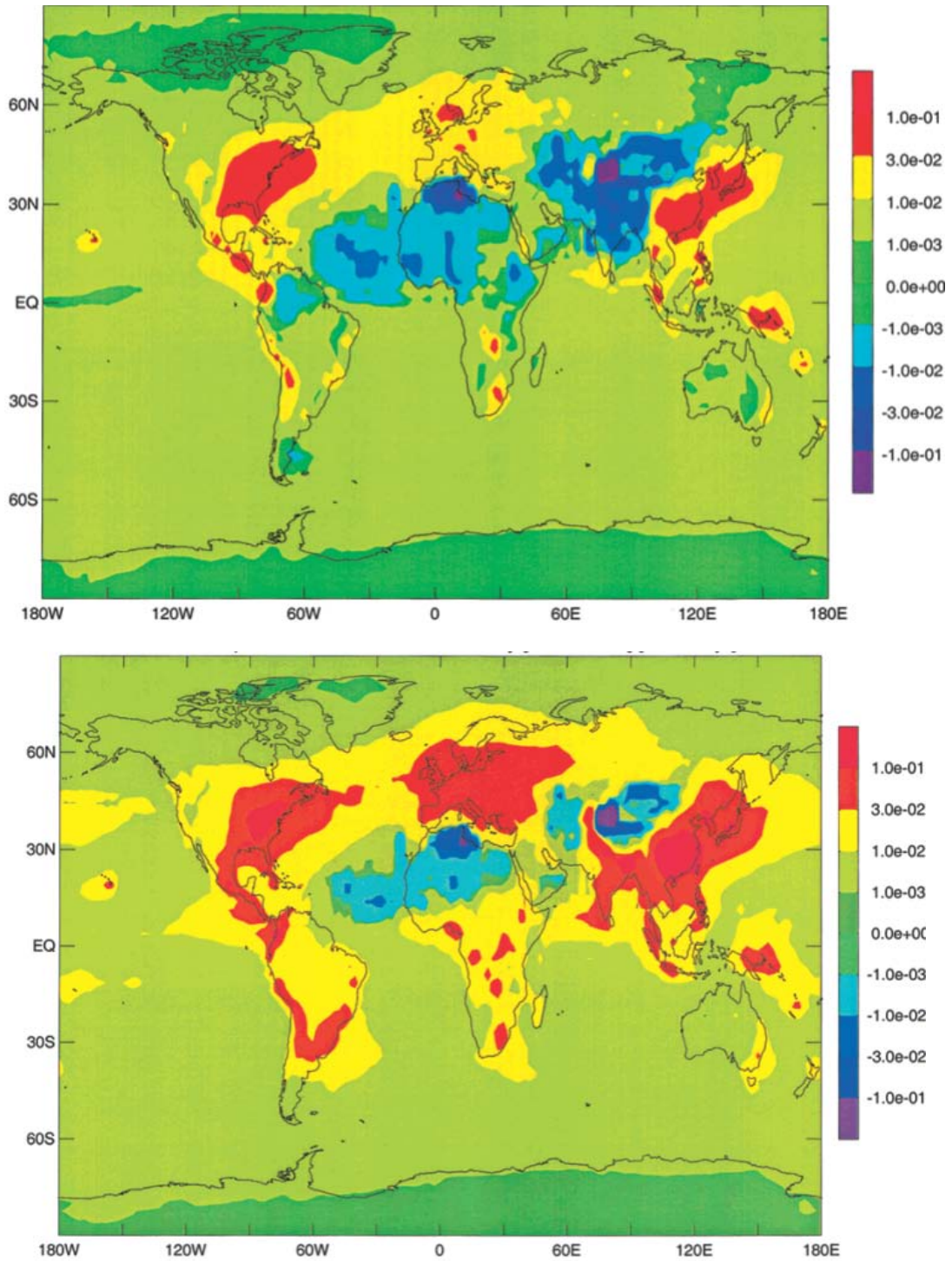


Figure 1-10 : Comparaison entre l'acidité des dépôts liée à la détermination de H^+ (en haut) et le potentiel acidifiant (en bas) en $\text{mol.m}^{-2}\text{.an}^{-1}$ intégrant les dépôts d'azote selon Rodhe et al. (2002)

Ces définitions de potentiel acidifiant sont fondamentales à approfondir pour l'évaluation de l'impact des retombées atmosphériques, notamment aujourd'hui car la part acidifiante des dépôts azotés est mal connue. Avec la réduction des dépôts acidifiants soufrés ces dernières décennies, les dépôts azotés sont aujourd'hui considérés comme principaux contributeurs à l'acidification des sols (Krupa, 2003).

2.2 Sensibilité des écosystèmes forestiers

Depuis 1989, la Commission Économique des Nations Unies pour l'Europe a adopté le concept de charge critique pour définir les protocoles de réduction des émissions, en particulier pour le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote. Une charge critique est une « valeur d'exposition à un ou plusieurs contaminants en dessous de laquelle des effets significatifs indésirables sur des composantes sensibles de l'écosystème n'apparaissent pas, en l'état actuel des connaissances » (Nilsson and Grennfelt, 1988). Les charges critiques sont définies pour l'acidification et l'eutrophisation.

2.2.1 Acidification et eutrophisation

En France, les charges critiques d'acidification ont d'abord été déterminées sur les petits ruisseaux en amont du cycle de l'eau (Massabuau et al., 1995 ; Party et al., 1995 ; Février et al., 1999 ; Party, 1999 ; Party et al., 2001a), mais elles sont généralement établies pour les écosystèmes forestiers (système sol-plante) (Party, 1999 ; Party et al., 2001b ; Moncoulon et al., 2004 ; Moncoulon et al., 2007). Les dépôts de SO_4^{2-} , de NO_3^- et de NH_4^+ peuvent contribuer à l'acidification des sols. Certains écosystèmes terrestres peuvent relativement bien résister aux dépôts acidifiants en raison de diverses réactions qui neutralisent l'apport de H^+ . L'acidification se traduit par une augmentation de $[\text{H}^+]$ et de $[\text{Al}^{3+}]$ dans la solution de sol, la désaturation du complexe d'échange¹⁷ et le lessivage des cations basiques (Reuss and Johnson, 1986). S'ils sont trop abondants, les cations Al^{3+} peuvent devenir toxiques pour de nombreuses plantes. L'eutrophisation correspond à un excès d'azote dans les écosystèmes. L'azote est le seul nutriment, dont le cycle dans l'écosystème est régulé par des processus biologiques et microbiologiques. Considéré comme élément limitant de la croissance des plantes, un excès d'azote peut entraîner divers effets biologiques tels qu'une toxicité directe pour les espèces végétales, un changement dans les espèces végétales en place et donc une perte de biodiversité. L'eutrophisation peut aussi augmenter la sensibilité à l'acidification ou à d'autres stress comme la sécheresse, le gel etc. (Bobbink and Roelofs, 1995).

2.2.2 Dépassements des charges critiques

Le développement des concepts de charges critiques d'acidification et d'eutrophisation est le résultat d'une coopération entre le Centre de Coordination des Effets (Coordination center for effects en anglais - CCE) du Programme International Concerté de Cartographie et Modélisation (PIC M&M) et la communauté scientifique impliquée, notamment au sein des Points Focaux Nationaux (National Focal Centre, en anglais -NFC).

Cet outil d'évaluation des effets potentiels des retombées atmosphériques sur les écosystèmes est largement utilisé en Europe (Hettelingh et al., 1995 ; Posch et al., 2001 ; Posch et al., 2011). Mais

¹⁷ Phénomène progressif de remplacement des cations alcalins et alcalino-terreux du complexe adsorbant par des cations Al^{3+} ou des protons

son utilisation est plus récente au Canada (Ouimet et al., 2006) et aux Etats-Unis (Pardo et al., 2011). En France, l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Énergie (ADEME) soutient les travaux menés sur les charges critiques en vue de répondre aux besoins du ministère en charge de l'Environnement lors de la révision des protocoles sur le soufre et l'azote à la CEE-ONU.

La différence entre le dépôt, issu des retombées atmosphériques, et la charge critique, est définie comme un excès de charge critique. La charge critique s'exprime donc comme un flux ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ ou $\text{eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$). Les charges critiques d'acidification et d'eutrophisation peuvent être déterminées de façon empirique, à partir de l'observation ou de la mesure des modifications biologiques ou chimiques dans un écosystème choisi, en relation avec un dépôt mesuré. Cette approche expérimentale est basée sur la relation « dose-réponse ». La méthode empirique de calcul de charges critiques est plus utilisée dans le cadre de l'eutrophisation que dans celui de l'acidification (Le Gall, 2004). La détermination mécanistique des charges critiques reposent sur des bilans de flux de matières en condition d'équilibre (Steady State Mass Balance) (Sverdrup et al., 1990). Les charges critiques correspondent à des dépôts atmosphériques maximums tolérables par les milieux, qui ne provoquent pas un dépassement de seuils de contamination (concentrations critiques). Les seuils critiques ont été établis pour les écosystèmes terrestres dans le cadre des problématiques d'acidification, d'eutrophisation (UBA, 2004) mais il n'existe pas de consensus à l'échelle européenne. Cela signifie que les cartes européennes de dépassements de charges critiques sont établies avec des seuils différents. En France, le seuil critique pour l'acidification a été fixé d'après l'étude de stations forestières sensibles, aux valeurs de $\text{Al} / \text{BC} = 1,2 \text{ eq}\cdot\text{eq}^{-1}$ et $[\text{H}^+] = 25 \mu\text{eq}\cdot\text{l}^{-1}$ (équivalent à $\text{pH} = 4,5-4,6$) (Party et al., 2001b).

Le risque d'acidification et d'eutrophisation du milieu est alors déterminé en calculant les dépassements de charges critiques, à partir des dépôts d'azote (en abscisse) et des dépôts de soufre (en ordonnée) sur l'écosystème, on parle de la fonction de charge critique (Figure 1-11).

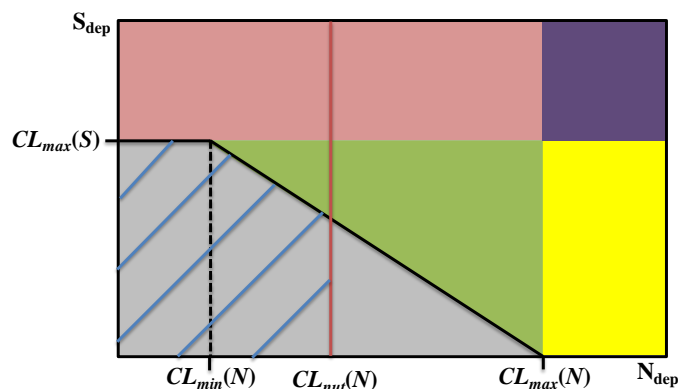


Figure 1-11 : Fonction de charges critiques d'acidification et d'eutrophisation (d'après Posch et al., 2011 et Posch et al., 2012a)

Chaque charge critique détermine une limite de dépôt à ne pas dépasser. $CL_{nut}(N)$ est la charge critique d'eutrophisation, $CL_{min}(N)$ et $CL_{max}(N)$ sont les charges critiques minimales et maximales d'acidification liées à l'azote, et $CL_{max}(S)$ est la charge critique d'acidification liée au soufre. Dans la Figure 1-11, la charge critique d'eutrophisation pose une contrainte supplémentaire et le domaine dans lequel il n'y a pas ni de risque d'acidification, ni de risque d'eutrophisation, est réduit au domaine gris foncé rayé de bleu. Lorsque $CL_{nut}(N) > CL_{max}(N)$, il n'y a pas de risque d'acidification dans tout le domaine grisé. Si une paire de dépôts (S,N) est située : (i) dans la zone verte, la réduction des dépôts de soufre ou d'azote peut satisfaire le non excès d'acidification ; (ii) dans la zone rouge (jaune), les dépôts d'azote doivent être réduits pour satisfaire le non excès d'acidification ; (iii) dans la zone bleue, à la fois les dépôts de soufre et d'azote doivent être réduits.

Les dépôts soufrés et azotés sont le plus souvent estimés à l'aide de modèles déterministes atmosphériques locaux ou régionaux, de type EMEP/RAINS pour les modèles régionaux (Simpson et al., 2012) ou à partir de modèles statistiques à partir d'observations tels que celui réalisé en France par Croisé et al. (2005) plus représentatif des stations et des écosystèmes nationaux. L'incertitude dans le dépassement des charges critiques peut être due au calcul des charges critiques ou bien aux valeurs de dépôts utilisés. Les données de dépôts simulées par le modèle déterministe EMEP peuvent produire des résultats de dépassements différents de ceux estimés à partir de réseau d'observations (Probst et al., 2005). Des travaux de Probst et al. (2010) ont montré qu'il pouvait exister des différences significatives entre les estimations de dépôts azotés par les modèles atmosphériques régionaux de EMEP et les mesures réalisées sur le terrain (Figure 1-12).

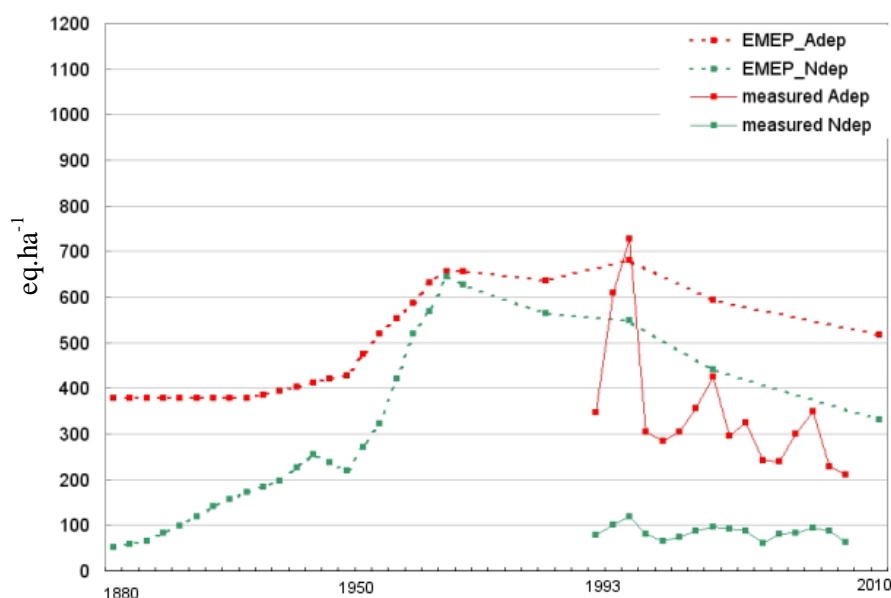


Figure 1-12 : Comparaison entre les dépôts de NH_4^+ (A) et de NO_3^- (N) modélisés (pluie + aérosols) par EMEP (ligne en pointillé) et mesuré sur un site de l'observatoire CATAENAT en France (total hors couvert), (ligne continue), repris d'après Probst et al. (2010).

2.2.3 États des lieux de l'acidification et de l'eutrophisation

Jusqu'en 1994, le travail du Centre de Coordination des Effets est ciblé sur la mise en place de la méthodologie de calcul des charges critiques et la synthèse des données nationales afin de produire des cartographies de charges critiques et de leurs excès. Les résultats de ces travaux, ont été utilisés pour la définition du second protocole soufre (Oslo, 1994) (Figure 1-13).

Au début des années 90, l'Europe Centrale et l'Europe de l'Est reçoivent plus de 20 fois la quantité acceptable d'acidité, face aux charges critiques des sols (Hettelingh et al., 1992). Les excès de charges critiques dépassent $1\,500\text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$. Des mises à jour ont ensuite été réalisées et de nouveaux pays se sont impliqués dans les Points Focaux Nationaux. Outre les charges critiques pour l'acidité, le soufre et l'azote acidifiant, les charges critiques pour l'azote eutrophisant ont été calculées à partir de 1992 (Downing et al., 1993).

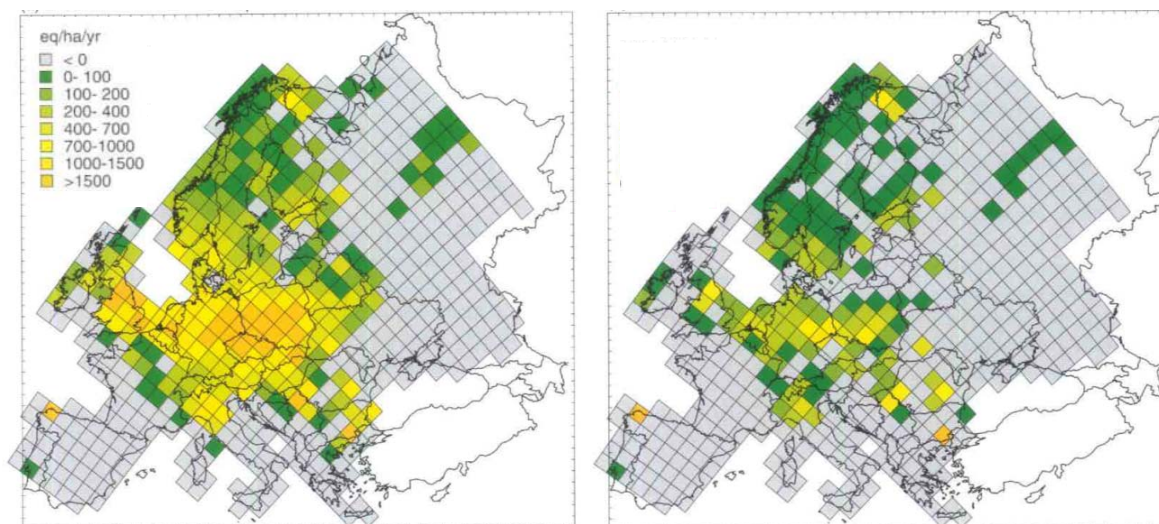


Figure 1-13 : Cartes d'excès de charges critiques pour le soufre utilisées en appui lors des négociations du Second Protocole Soufre : à gauche l'excès dues aux émissions de soufre en 1990, à droite l'excès en 2010 selon les émissions de soufre estimées pour l'année cible 2010 (Posch et al., 1995)

Suite à l'application des protocoles à la baisse des émissions de soufre et des dépôts de polluants acides associés, uniquement 12 % de la surface européenne, en 2000, subissent des dépôts acides supérieurs aux charges critiques. Les zones à forts excès étaient en Pologne, Allemagne, Pays-Bas, Grande-Bretagne et en France notamment (Posch et al., 2003). Les dépassements de charges critiques d'acidification en Europe ont diminué de façon marquée. Toutefois, les zones où les charges critiques d'acidification ne sont plus dépassées, n'ont pas nécessairement encore récupéré. En revanche, les dépassements de charges critiques d'eutrophisation restent élevés presque partout en Europe.

La mise à jour en 2000 des charges critiques d'acidité, celle de la grille de projection, passée de $150 \times 150\text{ km}$ à $50 \times 50\text{ km}$, le changement de modèle lagrangien, pour le calcul de dépôts, vers un modèle eulérien unifié d'EMEP, n'ont pas amené de grandes différences dans les excès de charges

critiques d'acidité (Le Gall, 2004). En revanche, la prise en compte de la nature de la végétation sur laquelle les dépôts de soufre et d'azote se réalisent, a permis de mettre en évidence un effet de filtre par la canopée des forêts. Ce filtre est induit par une importante turbulence des masses d'air provoquant des dépôts plus importants. Les excès de charges critiques d'eutrophisation ont augmenté suite à des améliorations des méthodes de calcul.

En France, les forêts représentent 32 % de la surface du territoire. En l'état actuel des connaissances, les zones les plus sensibles au dépôt de soufre sont les Landes (sud-ouest), le sud-ouest de l'Île de France, en bordure du Massif Central et les Vosges (Figure 1-14) (Party, 1999 ; Moncoulon et al., 2004 ; Probst et al., 2010). Les zones les plus sensibles aux dépôts d'azote eutrophisant sont la Sologne (centre de la France), la partie nord du Massif-Central et la zone est méditerranéenne.

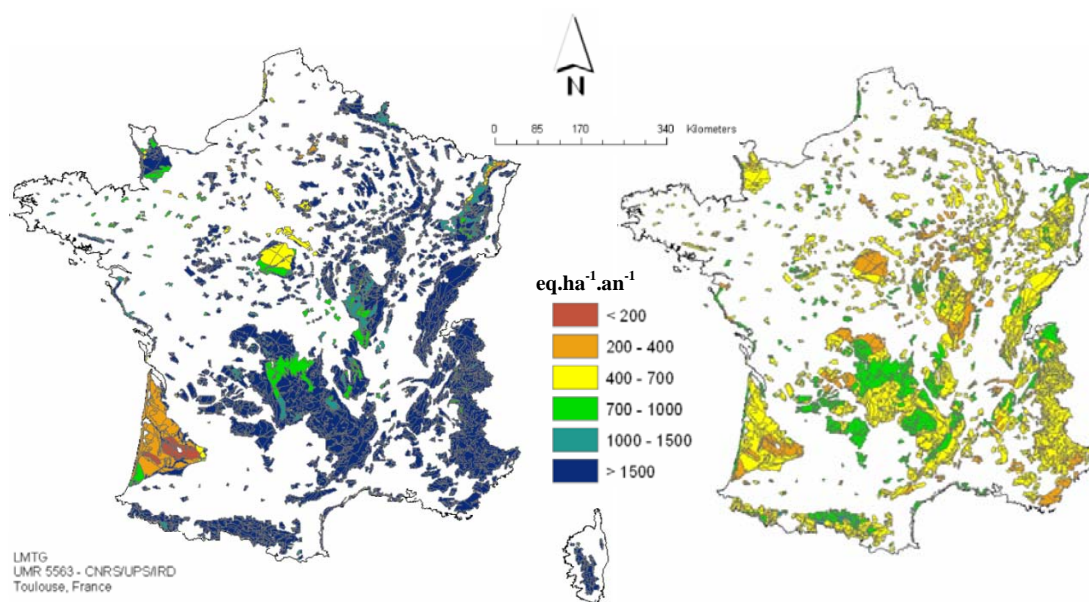


Figure 1-14 : Charge critique d'acidité en soufre (gauche) et charge critique d'eutrophisation en azote (droite) pour les écosystèmes forestiers et les prairies (Probst et al., 2005)

Les zones où les charges critiques d'acidification ont été dépassées sont principalement localisées dans les Vosges, les Ardennes, les Landes et ponctuellement au sud-ouest de l'Île-de-France, en bordure du Massif Central, en Bretagne et en Normandie (Moncoulon et al., 2007). Trois espèces forestières seraient plus sensibles aux dépassements de charges critiques, le pin sylvestre, l'épicéa et le chêne sessile (Moncoulon et al., 2004).

Une évaluation des charges critiques pour l'azote eutrophisant sur des sites d'intérêt écologique prioritaire, tels que les sites Natura 2000¹⁸, a montré une sensibilité plus importante que les écosystèmes forestiers. Une très grande majorité des zones Natura 2000 (90 % des sites) ont une

¹⁸ Natura 2000 est une directive (n° 92/43/CEE du Conseil, du 21 mai 1992) également appelée directive Habitats, qui est à l'origine de la constitution d'un réseau écologique de zones spéciales protégées, dénommé réseau Natura 2000.

valeur inférieure à $1\,000\text{ eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ alors que seulement près de la moitié des écosystèmes forestiers ont une valeur inférieure à $1\,000\text{ eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (Mansat et al., 2009).

Logiquement et à partir des modélisations de dépôts totaux du modèle EMEP, les charges critiques sont dépassées sur une surface plus importante pour les sites Natura 2000 que pour les écosystèmes forestiers, les dépassements concernent respectivement 75 % et 60 % des mailles de la cartographie.

La Figure 1-15 présente les charges critiques empiriques d'eutrophisation et les dépassements moyens pour les sites forestiers Natura 2000.

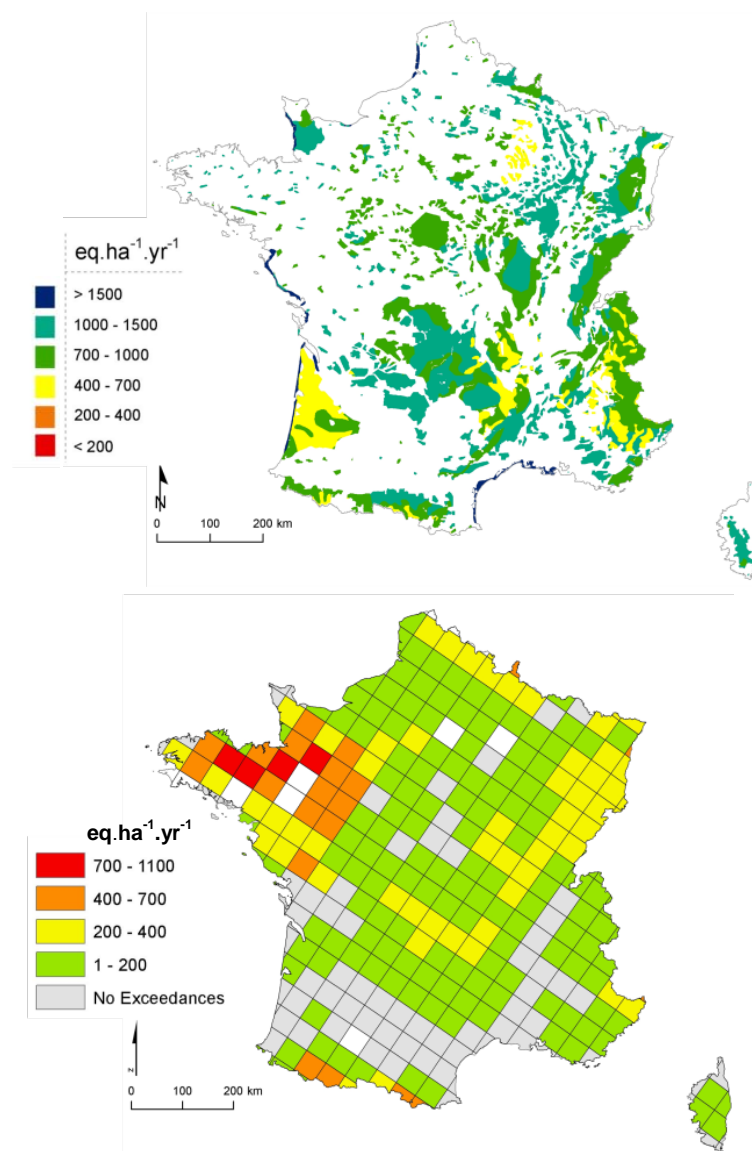


Figure 1-15 : Charges critiques empiriques d'eutrophisation (haut) et dépassement moyen (bas) pour les sites forestiers Natura 2000 en 2010 (Probst et al., 2010)

Les sites particulièrement sensibles aux dépôts d'azote sont localisés notamment dans la partie sud-ouest du territoire. Toutefois, les dépôts d'azote sont nettement supérieurs aux seuils dans la zone ouest et dans la zone montagneuse des Pyrénées. Les sites Natura 2000 sont des habitats naturels où la faune et la flore sont particulièrement menacées par les dépôts d'azote eutrophisant et qui doivent être mieux protégés que des écosystèmes forestiers non classés.

2.2.4 Rétablissement d'un écosystème suite aux perturbations

Les modèles basés sur les calculs à l'état stationnaire, dits mécanistiques, ont permis d'établir de nombreux protocoles et de proposer des réductions d'émissions anthropiques de polluants atmosphériques. Les charges critiques sont calculées à long terme à partir de conditions stables (de Vries, 1993). On suppose cependant, qu'à long terme, les dépassements des charges critiques auront des effets sur le fonctionnement de l'écosystème forestier (UBA, 2004). L'hypothèse de base des méthodes empiriques et mécanistiques est que les écosystèmes décrits sont à l'équilibre. Les charges critiques ne donnent aucune information sur des échelles de temps de récupération ou de dommages. Pour évaluer le rétablissement des écosystèmes de l'acidification ou de l'eutrophisation, la modélisation dynamique est nécessaire.

En 2005, les données européennes sur les charges critiques pour l'acidification et l'eutrophisation ont été mises à jour pour y inclure une nouvelle base de données sur les sorties de modélisation dynamique. L'utilisation de modèles dynamiques a été reconnue comme un élément important du programme de travail de la Convention sur la pollution atmosphérique et d'intérêt particulier, surtout sur les écosystèmes où les dépôts ont dépassé ou continuent de dépasser les charges critiques.

A court terme, la modélisation dynamique de l'acidification des sols peut contribuer à une meilleure compréhension des temps de retards (dans les régions où les charges critiques ne sont plus dépassées) et des temps de dommages (où les charges critiques continuent d'être dépassées) (Posch et al., 2003 ; Posch and Reinds, 2009). A plus long terme, la modélisation dynamique peut aider à améliorer les connaissances sur les effets biologiques, par exemple, d'un dépôt excessif de composés azotés (de Vries et al., 2010). Si les dépôts ont dépassé la charge critique, les modèles dynamiques vont permettre de déterminer la réduction de dépôt nécessaire pour que l'écosystème retrouve son état initial en un temps donné. Ce dépôt constitue la charge cible (Jenkins et al., 2003 ; Brimblecombe et al., 2007). A partir de modélisation dynamique, il a été estimé que, compte tenu de la législation en vigueur, 37 % des écosystèmes terrestres européens, et 58 % des zones Natura2000 devraient encore être exposés à un risque d'eutrophisation en 2020 (Hettelingh et al., 2011).

3 Observations et modélisations

Cette partie présente les programmes de surveillance existants ainsi que les principales techniques pour l'observation des retombées atmosphériques en lien avec l'acidification et l'eutrophisation des sols. Elle présente également les modélisations du transport longue distance des polluants où les retombées atmosphériques sont considérées dans les bilans comme des puits.

3.1 Mesures des retombées atmosphériques

Historiquement, les recherches sur les retombées atmosphériques se sont appuyées sur des mesures de retombées atmosphériques humides. Les premières mesures de retombées humides datent d'une centaine d'années (von Liebig, 1827 ; Albert-Levy, 1877). L'ensemble des retombées atmosphériques humides et des particules sèches sédimentées échantillonnées avec un collecteur exposé à l'air ambiant, tels que les jauges d'Owen, est considéré comme des retombées atmosphériques totales. La Figure 1-16 résume les processus et les définitions des retombées atmosphériques. En anglais, on parle de « wet-only » pour les mesures de retombées atmosphériques humides, de « dry » pour les mesures de retombées atmosphériques sèches et de « bulk » pour les mesures de retombées atmosphériques totales.

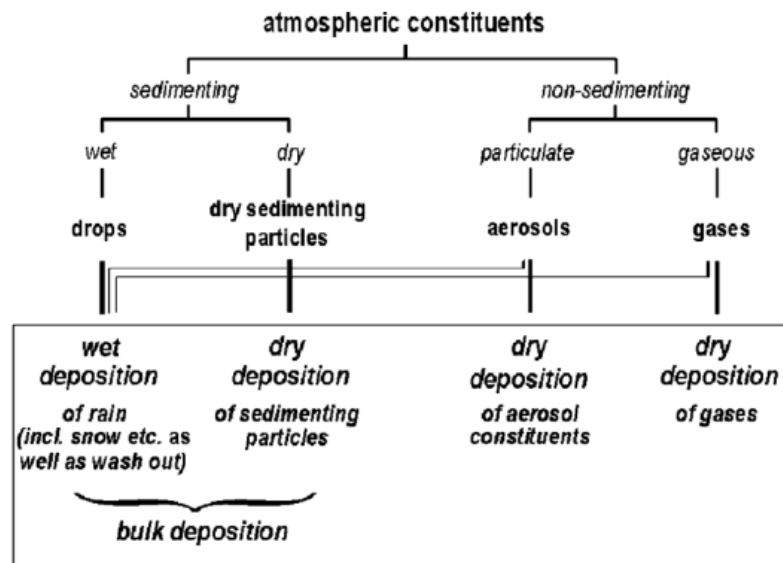


Figure 1-16 : Différentiation conceptuelle des retombées atmosphériques. (d'après Dämmgen et al., 2005 et Grunhage et al., 1998)

Contrairement aux retombées humides et totales, qui sont très largement mesurées par des observatoires nationaux ou internationaux, les retombées sèches sont peu mesurées à de grandes échelles spatiales et temporelles. Ce type de mesure est limité à des sites expérimentaux où les campagnes de mesure durent de quelques jours à quelques mois.

3.2 Programmes de surveillance

Il est essentiel d'estimer la distribution des retombées atmosphériques de polluants pour deux raisons :

- cette démarche est indispensable à la définition et l'évaluation des stratégies d'abattement des quantités de substances émises à l'échelle d'un pays ou d'une région, comme l'Europe, dans un contexte de pollution à longue distance ;
- cette démarche alimente des travaux de recherche. C'est le cas pour les théories sur les mécanismes de déposition. Les modélisations numériques des retombées atmosphériques se sont fortement développées et améliorées ces vingt dernières années grâce notamment à l'évolution des moyens informatiques. Pour le développement de ces modèles, une évaluation à partir de mesure est souhaitable.

À l'échelle mondiale, la composition chimique des retombées atmosphériques humides et totales est actuellement évaluée par de nombreux observatoires nationaux ou internationaux, avec leurs propres protocoles pour la collecte des échantillons, l'analyse chimique, l'assurance et le contrôle qualité.

A la fin des années 1970, l'Organisation Météorologie Mondiale (OMM ou World Meteorological Organisation - WMO, en anglais) a mis en place un réseau mondial, nommé Background Air Pollution Monitoring Network (BAPMoN), étendu depuis au programme de la Veille de l'Atmosphère Globale (VAG ou Global Atmospheric Watch - GAW, en anglais). Il est composé de nombreux sites, en grande majorité répartis en Amérique du nord et en Europe, mais le réseau est bien développé sur tous les continents, il est notamment présent dans les zones polaires ou sur les océans.

Sur le continent asiatique, l'observatoire Acid Deposition Monitoring Network in East Asia en anglais (EANET), a été mis en place en 2001, après une phase préparatoire entre 1998 et 2000. En 2010, treize pays au total sont impliqués dans ce programme, qui comprend 54 sites dont 13 sites classés ruraux et 20 sites dits « remote », éloignés de toutes sources de pollution y compris agricole (EANET, 2012).

En Afrique, le programme IGAC/DEBITS/AFRICA (IDAF) a été créé dans le cadre du programme International Global Atmospheric Chemistry (IGAC) Deposition of Biogeochemically Important Trace Species (DEBITS). Il est opérationnel depuis 1995 et se compose de 10 sites de mesure, représentatifs des grands écosystèmes africains (Galy-Lacaux et al., 2009).

Sur le continent américain, les programmes Canadian Air and Precipitation Monitoring Network (CAPMON) (Ro et al., 1995) et National Atmospheric Deposition Program / National Trends

Network (NADP/NTN) (Lamb and Bowersox, 2000) mesurent les retombées atmosphériques en zones rurales du Canada et des États-Unis respectivement.

En Europe, l'observation de la chimie des retombées atmosphériques en zone rurale est coordonnée par le programme EMEP créé en 1977. Actuellement, environ 90 sites sont labellisés EMEP à travers le domaine européen (Torseth et al., 2012). Les retombées atmosphériques y sont mesurées selon des méthodes standardisées pour permettre la comparabilité des données.

Un réseau additionnel de mesure des retombées atmosphériques hors couvert et sous couvert des forêts (European Programme for Intensive and Continuous Monitoring of Forest Ecosystems - PAN) est pérennisé depuis 1995 sous l'égide de l'UE et du Programme de Coopération Intergouvernemental sur les Forêts (PIC-Forêt). Dans ce cadre, environ 400 sites en Europe mesurent des retombées atmosphériques (de Vries et al., 2003), totales pour plus de 90 % des sites.

La contribution française au programme EMEP est réalisée par l'observatoire de Mesure et d'Évaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance (MERA), créé en 1984. Les stations de l'observatoire, implantées en zone éloignée de toute source de pollution, permettent de suivre l'évolution de la pollution atmosphérique à longue distance et transfrontalière. Sur ces sites sont échantillonnées les retombées atmosphériques humides, mais aussi certains gaz et aérosols. 14 sites différents ont composé cet observatoire, 9 sites sont en activité en 2012. MERA complète le dispositif réglementaire des associations régionales pour la surveillance et l'évaluation de l'atmosphère (ATMO) déployé principalement dans les agglomérations et les zones industrielles.

Suite à la mise en place dans les années 1980 du programme Dépérissement des Forêts attribué à la Pollution Atmosphérique (DEFORPA), le PIC-Forêt réunit essentiellement les administrations forestières (Corvol, 2007). Le Réseau National de suivi à long terme des Écosystèmes Forestiers (RENECOFOR) a pris le relais au niveau français afin de pérenniser les recherches menées dans le cadre de DEFORPA. Créé en 1992, pour une durée d'au-moins trente années, RENECOFOR est la partie française du PIC-Forêt. Il regroupe, en 2011, 102 sites de surveillance en France. Parmi ce réseau, le sous réseau Charge d'Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Écosystèmes Naturels Terrestres (CATAENAT) est opérationnel depuis 1993. CATAENAT est composé de 27 sites mesurant les retombées atmosphériques totales, en hors couvert (HCT) et en sous-couvert forestier (SCT). En outre, les retombées atmosphériques partielles (synonyme d'humides) hors couvert forestier (HCP) sont mesurées sur 8 de ces 27 sites.

3.3 Techniques d'observations

Les retombées atmosphériques sont mesurées par deux techniques principales avec des objectifs initiaux différents. La première permet de considérer la part humide *stricto sensu* des retombées par précipitation (pluie ou neige), c'est-à-dire que la rosée et le brouillard ne sont pas pris en compte. La deuxième partie, quant à elle, prend en compte la part humide *stricto sensu* ainsi que la part de retombées sèches sédimentables sur un matériau.

3.3.1 Échantillonnage des retombées atmosphériques humides - wet-only

À l'exception de la rosée et du brouillard, les retombées atmosphériques humides sont prélevées par des collecteurs à ouverture séquentielle. L'ouverture du couvercle est contrôlée par un détecteur de pluie, de manière à capter le tout début de l'évènement pluvieux, lorsque le washout est prépondérant, et à se fermer dès la fin de l'épisode pour éviter les dépôts secs (Plaisance et al., 1998). Par ailleurs, ce détecteur permet l'ouverture du collecteur en cas de précipitation neigeuse mais, en revanche, pas dans le cas de brouillard ou de rosée. L'efficacité de collecte, déterminée par comparaison à un pluviomètre de référence, permet de qualifier ce type d'instrument. Les collecteurs de retombées humides peuvent être pourvus d'un système de chauffage interne et sous le couvercle. Ce système permet de maintenir les échantillons à une température de +4°C. Il est utile en cas d'abondance neigeuse afin de ne pas saturer l'ouverture du collecteur. De la même manière, pour une conservation optimale, les collecteurs sur site peuvent aussi être équipés d'un système de réfrigération.

3.3.2 Échantillonnage des retombées atmosphériques totales - bulk

Les retombées atmosphériques totales sont définies comme l'ensemble des retombées atmosphériques humides et des particules sèches sédimentées. Elles sont mesurées par un récipient, parfois une jauge, qui ne présente pas de couvercle. Cette mesure sous-estime les retombées totales sur les écosystèmes. En effet, les retombées sèches sur la végétation sont soumises à des processus turbulents, de rugosité, de diffusion moléculaire et d'absorption sur les parties externes et internes des feuillages. Les retombées totales qui se déposent sur les écosystèmes sont généralement supérieures aux retombées totales qui se déposent à la surface d'un matériau. Par ailleurs, les mesures par jauge peuvent comptabiliser les particules sédimentables issues des sols alentours et mises en suspension par des vents turbulents. Cet apport particulaire ne constitue pas un apport net pour l'écosystème. Les jauges sont très utiles dans les conditions spécifiques telles qu'en haute montagne (Lovett et al., 1999) ou dans des endroits reculés car cette technique de mesure est facile à mettre en place, peu coûteuse, et ne demande pas d'électricité.

3.3.3 Comparaison des techniques wet-only et bulk

Les techniques d'observations wet-only et bulk sont utilisées dans les observatoires dont les objectifs et des fonctionnements sont différents. Le Tableau 1-2 résume les deux techniques d'observations étudiées.

Tableau 1-2 : Deux techniques de mesure des retombées atmosphériques et leurs applications. (d'après Krupa, 2002 et Fenn et al., 2009)

Méthode	Application	Avantages	Désavantages
Wet only	Mesure des retombées d'ions majeurs issues des précipitations en excluant les retombées sèches par un système d'ouverture automatique séquentielle	C'est la méthode la plus facile pour comparer les mesures de différents sites et de différents observatoires	Nécessite le plus souvent un branchement électrique Problèmes d'efficacité de collecte des précipitations
Bulk	Mesure des retombées d'ions majeurs sur une surface, issues des précipitations et des retombées sèches. Collecteur continuellement ouvert et exposé à l'air ambiant	Pas de besoin électrique Très faibles coûts permettant des réplifications faciles des échantillons	Très forte surestimation pour l'évaluation des retombées humides Problèmes d'efficacité de collecte des précipitations Perte par évaporation et changement de composition chimique Contamination par déjections d'oiseaux ou par débris d'insectes

Dans certaines études européennes, le ratio wet-only/bulk des concentrations de NH_4^+ , NO_3^- et SO_4^{2-} est de l'ordre de 0,75 à 0,85. Cependant, les ratios pour NH_4^+ et SO_4^{2-} sont parfois plus élevés entre 0,96 et 1,25 (Erisman and Draaijers, 1995). Il apparaît parfois que les retombées humides de NH_4^+ et de SO_4^{2-} soient supérieures aux retombées totales, mais cela peut être à la suite de pertes par volatilisation, de changements de composition chimique dus aux activités microbiennes dans les collecteurs bulk, de différences d'efficacité de collecte entre les collecteurs wet-only et bulk ou encore suite à des erreurs de mesure. Le ratio wet-only/bulk pour les cations basiques Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ et Na^+ qui se déposent par sédimentation de grosses particules, est plus faible. En effet, sur un site de montagne dans les Alpes du Nord italien, les retombées totales de Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ sont entre 30 % et 50 % plus fortes que les retombées humides (Mosello et al., 1988).

3.3.4 Analyse des échantillons

Les échantillons sont préalablement filtrés pour que l'analyse soit réalisée sur les ions majeurs inorganiques de la fraction dissoute. Cette étape doit être réalisée rapidement après la collecte de l'échantillon afin d'éviter des changements dans la composition chimique de la fraction dissoute, changements accentués par les conditions de stockage avant l'analyse (Krupa, 2002). Les constituants habituellement mesurés dans les retombées atmosphériques sont les anions, SO_4^{2-} , NO_3^- et Cl^- , et les cations, H_3O^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ .

La technique analytique la plus utilisée aujourd'hui pour quantifier les anions inorganiques est la chromatographie ionique car elle présente de nombreux avantages : un faible volume d'échantillon, un

court temps d'analyse et une détection simultanée à l'état de traces de plusieurs anions ou cations (Weiss, 1995).

Comme le pH, les ions NH_4^+ peuvent être mesurés par une méthode potentiométrique. Cependant, cette technique, comme la technique colorimétrique, est de nos jours moins utilisée au profit de la chromatographie ionique. Les autres cations sont quantifiés par des méthodes de dosage spectrométrique telles que la spectrométrie d'absorption atomique ou l'ICP (Inductively Coupled Plasma), ou plus souvent aujourd'hui par chromatographie ionique. De nombreux laboratoires d'analyses utilisent toutefois des méthodes spectrométriques pour quantifier les cations autres que H_3O^+ et NH_4^+ . Les ions H_3O^+ libres sont fréquemment mesurés par des électrodes à pH. L'acidité totale n'est pas déterminée car la réaction avec l'eau des acides faibles (notamment organiques) est limitée par la réaction inverse. Cependant, cette réserve d'acidité non comptabilisée, est quantitativement faible comparativement à l'acidité due aux acides inorganiques dans les zones fortement industrialisées (Whelpdale et al., 1997). De plus, les acides organiques sont rapidement consommés par les organismes microbiens (Keene and Galloway, 1984). Pour se rendre compte de cette réserve d'acidité, il est possible de calculer le déficit d'électroneutralité de la solution en le considérant comme exclusivement dû aux acides organiques (Driscoll et al., 1989). Régulièrement, des comparaisons inter-laboratoires sont organisées pour l'évaluation des méthodes et la comparabilité des mesures (Marchetto et al., 2006).

3.4 Modélisation des dépôts atmosphériques

Un modèle numérique pour simuler la pollution atmosphérique se compose d'un ensemble de module sur les processus physico-chimiques et météorologiques compilés sous forme d'équations mathématiques ou de relations empiriques. On distingue différents types de modèles numériques en fonction des domaines de calcul considérés et de leurs applications.

Les modèles déterministes on-line résolvent à la fois les équations de mécanique des fluides (équations de Navier-Stokes) et les équations d'évolution des concentrations de polluants. Inversement, les modèles déterministes off-line utilisent les champs météorologiques car ils se fondent sur l'hypothèse de dilution (Sportisse, 2008) et négligent ainsi les rétroactions entre les polluants et la météorologie. Parmi les modèles déterministes off-line, les modèles eulériens de chimie-transport permettent de décrire les processus physico-chimiques et météorologiques responsables des évolutions de polluants dans les retombées atmosphériques (Jericevic et al., 2010). Dans le cadre du programme EMEP, le Meteorological Synthesizing Centre-West (MSC-W) a développé un modèle utilisé pour simuler les concentrations et les retombées atmosphériques d'espèces chimiques photo-oxydantes et particulaires (Simpson et al., 2012). Les simulations issues des modèles de chimie-transport sont réalisées sur des couvertures spatiales uniformes et souvent étendues à un pays ou à un ensemble de pays (Berge and Jakobsen, 1998). Cependant, ces modèles sont bridés à une échelle de maille où les

processus de taille caractéristique inférieure à la maille sont mal représentés telles que la météorologie ou les émissions qui peuvent être incomplètes et peu connues (Simpson et al., 2006a). Une bonne estimation des variables météorologiques dans les ensembles de données météorologiques utilisés pour les modèles de chimie-transport est donc cruciale (de Meij et al., 2009).

La prévision et la simulation des retombées atmosphériques (ainsi que pour de nombreux polluants majeurs) peuvent aussi être réalisées par des méthodes stochastiques faisant intervenir les calculs de probabilités. C'est le cas des méthodes statistiques qui utilisent les séries chronologiques de mesure des polluants dans le but de relier des conditions météorologiques aux concentrations en polluants dans les retombées atmosphériques (Charron et al., 2000). Ils permettent, via des analyses statistiques de données antérieures, d'obtenir des corrélations entre données d'entrée (météorologie, émissions) et de sorties (pollution). Ils sont considérés comme des outils performants pour prévoir des concentrations de polluants dans les retombées atmosphériques (Palani et al., 2011), cependant, ils ne sont représentatifs qu'à un site donné (Avila and Alarcon, 1999). D'autres méthodes stochastiques, appelées modèles géostatistiques, permettent d'utiliser des variables explicatives pour reconstituer spatialement un champs de concentrations à partir des mesures ponctuelles (Latysh and Wetherbee, 2012).

Les deux approches ont chacune leurs limites mais sont très complémentaires. Les modèles de chimie-transport peuvent être utilisés pour comparer les données de surveillance aux simulations des modèles (Viatte et al., 2011) pour évaluer les effets des changements dans les émissions de précurseurs de polluants et d'aérosols (Bartnicki et al., 2011) et enfin pour déterminer l'impact des polluants sur la qualité de l'air (Colette et al., 2011) ou des retombées atmosphériques sur l'environnement (Slootweg and Posch, 2010). L'amélioration des modèles chimie-transport est réalisée par différentes méthodes décrites par Zhang et al. (2012b). Par exemple, la double approche déterministe et stochastique, dans le cadre de l'assimilation de données, est une technique largement utilisée par les climatologues mais en cours de développement dans le domaine de la qualité de l'air.

4 Conclusion et objectifs des travaux

Ces travaux de recherche s'intéressent en particulier aux retombées atmosphériques d'espèces inorganiques en France. Une fois émis dans l'atmosphère, les polluants comme le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote et l'ammoniac peuvent être transformés et transportés sur de longues distances. Ces processus se produisent en phases gazeuse, particulaire ou liquide pour conduire potentiellement aux retombées atmosphériques. Les composés secondaires ainsi formés et les composés primaires peuvent se déposer sous forme de retombées sèches ou humides. Ces deux voies de dépositions constituent des puits définitifs pour les polluants atmosphériques. Les retombées sont étudiées pour leurs propriétés physico-chimiques tels que le pH et la composition en ions majeurs (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}) mais aussi pour leurs impacts sur les différents écosystèmes (forestiers, aquatiques, habitats naturels protégés etc.). Même si les teneurs en métaux lourds ou celles en polluants organiques persistants restent d'intérêt, l'acidification et l'eutrophisation des écosystèmes forestiers constituent les problématiques traitées dans ce travail. Les impacts sont décrits par un concept de perturbation défini par les notions de potentiel acidifiant et de charges critiques.

Depuis la fin des années 1970 et suite aux problèmes environnementaux rencontrés au Canada et dans les pays Scandinaves, des réglementations ont été mises en place pour fixer des seuils d'émission de polluants anthropiques, précurseurs de polluants secondaires dégradant la qualité de l'air. Ces 20 dernières années, en Europe et aux États-Unis, les émissions de SO_2 et de NO_x ont fortement diminué. Suite à la baisse de ces émissions, de moins en moins de surfaces du territoire européen reçoivent des dépôts acides supérieurs aux charges critiques d'acidité de soufre, les risques d'acidification liés au soufre ont ainsi fortement diminué. L'azote reste un polluant très préoccupant car il est multi-sources, multi-formes et il est impliqué dans plusieurs processus notamment l'acidification, l'eutrophisation et également comme précurseur d'ozone. Il est donc susceptible de jouer un rôle non négligeable vis à vis de l'acidification. Si l'acidification des écosystèmes forestiers était une problématique écologique très forte dans les années 1990-2000, celle de l'eutrophisation par les composés azotés est devenue, elle aussi, incontournable. En 2000, 98 % du territoire français avait un risque potentiel de subir des dommages par l'azote eutrophisant (Hettelingh et al., 2011). Dans le cas du scénario de projection d'émission CLE, à l'horizon 2020, le pourcentage de zones à risque en France pour l'eutrophisation serait de 87 % contre 50 % avec le scénario MFR. Les taux d'émissions des polluants responsables de ces dérèglements sont maintenus à la baisse par les protocoles de réduction mis en place. La forte tendance à la baisse des composés soufrés pourrait signifier que la part de l'azote dans les processus d'acidification est en augmentation par rapport à celle du soufre. Ce serait donc de plus en plus les émissions de composés azotés qui conduiraient à des dysfonctionnements écologiques.

Suite à la signature de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, adoptée à Genève en 1979, plusieurs protocoles ont été mis en œuvre. Ces politiques de réduction, soutenus par une coopération internationale, ont conduit à des baisses significatives

d'émissions de polluants, impliquant une évolution des problématiques relatives à l'acidification et l'eutrophisation des écosystèmes. L'évaluation des politiques et les scénarios envisagés sont principalement basés sur deux indicateurs, pour lesquels des incertitudes existent, les évaluations de charges critiques et les modélisations déterministes des dépôts.

Les constats réalisés dans ce premier chapitre, concernant les baisses des émissions anthropiques de polluants acidifiants et eutrophisants les écosystèmes, les difficultés à modéliser des processus physico-chimiques atmosphériques complexes et à modéliser des échanges biogéochimiques encore mal compris et impliqués dans la détermination des charges critiques, oriente ce travail vers la réalisation une évaluation objective des évolutions spatio-temporelles de la chimie des retombées atmosphériques actuelles et futures, et une caractérisation des liens entre les politiques de réductions, les observations des retombées atmosphériques humides et totales en France et leurs impacts en terme d'acidification sur les écosystèmes forestiers.

La démarche scientifique qui a été mise en place est constituée de plusieurs étapes et répond à différents objectifs, présentés ci-dessous :

- Les données sont issues de trois observatoires différents. A partir de travaux de consolidation et de comparabilité de la base de données, la première étape a pour but de démontrer la possibilité de réunir les trois observatoires et d'utiliser des informations comparables ;
- Compte-tenu de la consolidation et de comparabilité de la base de données, la deuxième étape est constituée par une analyse approfondie de la chimie des retombées atmosphériques où l'objectif est d'identifier les déterminants de la chimie des retombées atmosphériques ;
- La troisième étape s'attache à évaluer des évolutions spatio-temporelles de la chimie des retombées atmosphériques. L'objectif de cette étape est de formuler des liens entre les évolutions des déterminants et celles de la chimie des retombées atmosphériques ;
- Suite à l'identification des déterminants des retombées atmosphériques et de leurs évolutions, la quatrième étape va permettre, à partir d'une approche statistique, de réaliser un modèle de projection des dépôts à l'horizon de l'année 2030 ;
- La cinquième étape va permettre, à partir d'une approche géostatistique, de cartographier les dépôts moyens sur la période 2005-2008. cette étape a pour but d'obtenir des cartographies comparables à celles modélisées et d'étudier ainsi la représentativité des sites de mesure ;
- Pour évaluer les impacts des retombées atmosphériques, il a été utilisé les charges critiques d'acidification sur les écosystèmes forestiers, bien que certains sites puissent renseigner d'autres types d'écosystème, tel que des sites NATURA 2000. Ce dernier objectif, constituant la sixième étape, est réalisé au fur à mesure de chacune des étapes précédentes par l'estimation des évolutions et des projections à l'horizon 2030 des dépassements de charges critiques d'acidification.

Chapitre 2. Consolidation et comparabilité des données d'observations de retombées atmosphériques en France

Pour faire face aux effets sur l'homme et les écosystèmes de la pollution atmosphérique longue-distance, il a été mis en place des programmes internationaux dans le but de fixer un cadre aux coopérations scientifiques et politiques sur les problématiques environnementales. Ces programmes ont conduit à la création d'observatoires avec différents objectifs telles que les surveillances de la pollution urbaine, industrielle ou rurale pour leurs caractères de longue-distance. La surveillance continue de la qualité de l'air et de sa composition, constitue un élément incontournable pour disposer d'indicateurs pertinents pour évaluer l'impact sur les écosystèmes. Les observations analysées dans ces travaux sont issues d'observatoires de la pollution de fond pour le suivi des polluants dans les retombées atmosphériques humides et totales. Fort de cet atout de pouvoir disposer de données provenant d'observatoires différents, ce chapitre a pour but de démontrer la possibilité de les réunir afin d'en obtenir des informations comparables sur la chimie des retombées atmosphériques en France depuis 1990. En préalable à une analyse statistique plus avancée, des travaux de consolidation et de comparabilité de la base de données ont été nécessaires.

1 Observatoires français de surveillance des retombées atmosphériques

1.1 Objectifs et fonctionnement des observatoires

Sur le territoire français, la surveillance des retombées atmosphériques s'articule autour de trois observatoires complémentaires car les mesures sont réalisées selon des objectifs différents :

- le sous-réseau CATAENAT¹⁹ a été mis en place par l'Office National des Forêts (ONF). Il est implanté, à partir de 1992, sur une partie des sites du réseau RENECOFOR²⁰, qui est la contribution française au « programme international concerté sur l'évaluation et la surveillance des effets de la pollution atmosphérique sur les forêts » (ICPF). CATAENAT a pour objectif principal de suivre l'état sanitaire des forêts du territoire national (Ulrich et al., 1998), en lien avec les recherches menées au cours des années 1980, dans le cadre du programme de recherche DEFORPA²¹ (Muller, 1984) ;
- le réseau BAPMoN²² a été mis en place par l'Organisation Mondiale de la Météorologie (WMO) dans le cadre de la « Veille Atmosphérique Globale » (VAG). Il est géré localement par Météo-France. Établi en 1989, BAPMoN vise à améliorer la compréhension du comportement de l'atmosphère à l'échelle globale et de ses interactions avec les océans et la biosphère ;
- l'observatoire MERA²³ a été créé en 1984 suite à la convention de Genève comme réponse et contribution française au « programme concerté de surveillance et d'évaluation du transport à longue distance des polluants atmosphériques en Europe » (EMEP). Il est coordonné par le ministère en charge de l'Environnement et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, et il est géré par l'École des Mines de Douai. L'objectif est d'étudier l'évolution des problématiques d'acidification, d'eutrophisation, de pollution photo-oxydante et particulaire.

Par mesure d'homogénéité, nous les appellerons tous des « observatoires » dans la suite du manuscrit. Ils ont en commun la mesure et l'analyse de la composition ionique des retombées atmosphériques, sous leurs formes humide ou totale et la mesure de paramètres météorologiques.

¹⁹ CATAENAT : Charge d'Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Écosystèmes Naturels Terrestres

²⁰ RENECOFOR : Réseau National de suivi à long terme des Écosystèmes Forestiers

²¹ DEFORPA : Dépérissement des Forêts attribué à la Pollution Atmosphérique

²² BAPMoN : Background Air Pollution Monitoring Network

²³ MERA : Mesure et Évaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance

1.2 Descriptif technique et localisation des sites

Pour répondre à leurs objectifs, les observatoires ont mis en place une organisation et élaboré des protocoles adaptés. Ils se différencient donc par leur nombre de sites, le matériel de collecte, les périodes d'exploitation, le type et la séquence d'échantillonnage des retombées atmosphériques et la méthode mesurant les hauteurs de précipitations (Tableau 2-1).

Tableau 2-1 : Caractéristiques techniques des observatoires de surveillance des retombées atmosphériques, utilisés dans ce travail

	MERA	BAPMoN	CATAENAT
Période d'exploitation	1990-2008	1990-2007	1993-2008
Nombre de sites / types de retombées échantillonnées	14 / retombées humides	3 / retombées humides	9 / retombées humides 27 / retombées totales
Fréquence d'échantillonnage	journalière	hebdomadaire	hebdomadaire
Séquence des données	journalière	hebdomadaire	28 jours
Type de pluviomètre	Pluviomètre à augets et pluviographe	Pluviomètre à augets et pluviographe	Pluviomètre à lecture directe

Au total, 14 sites de mesure ont constitué l'observatoire MERA depuis sa création et 9 sites de mesure sont opérationnels en 2012. L'observatoire MERA comptabilise au final 7 sites couvrant la période 1990-2008 et 3 sites couvrant la fin de la période 2000-2008 (Tableau 2-1 et Figure 2-1). Les sites de mesure sont pourvus au minimum d'un collecteur de précipitation à ouverture séquentielle (Figure 2-2) et d'un pluviomètre (Figure 2-6). Le premier collecteur de précipitation de l'observatoire MERA a été fabriqué par la société Précis[®] Mécanique sur la base de plans de Météo-France. Il a ensuite été adapté pour une collecte journalière par la société ICARE[®]. En 2002, ce collecteur a été progressivement remplacé par un équipement plus performant, le NSA 181/KHS, commercialisé par la société Eigenbrodt[®]. Depuis 1999, les sites sont équipés pour la mesure de paramètres météorologiques : température de l'air, pression atmosphérique, humidité relative, rayonnement global, vitesse et direction du vent.

A partir de 1990 et jusqu'en 2007, l'observatoire BAPMoN est constitué de trois sites pour la mesure des paramètres météorologiques (Figure 2-6) et l'échantillonnage des retombées humides (Figure 2-1 et Tableau 2-2). Le premier collecteur a été similaire à celui de l'observatoire MERA, et le second, développé par Météo France, a été opérationnel sur la période 2005-2007 (Figure 2-3). L'observatoire a cessé d'effectuer sa surveillance en fin d'année 2007.

Depuis 1993, l'observatoire CATAENAT est composé de 27 sites, tous situés hors couvert forestier (e.g. à l'orée du bois ou en clairière) (Figure 2-1 et Tableau 2-2) dans lesquels sont mesurées les retombées totales, notées « HCT » (Hors Couvert Total), collectées par des jauges de type Owen (mode « bulk »), sans couvercle (Figure 2-4). Les paramètres météorologiques de la pluviométrie (Figure 2-6) de la température de l'air et de l'humidité relative sont mesurés sur tous les sites.

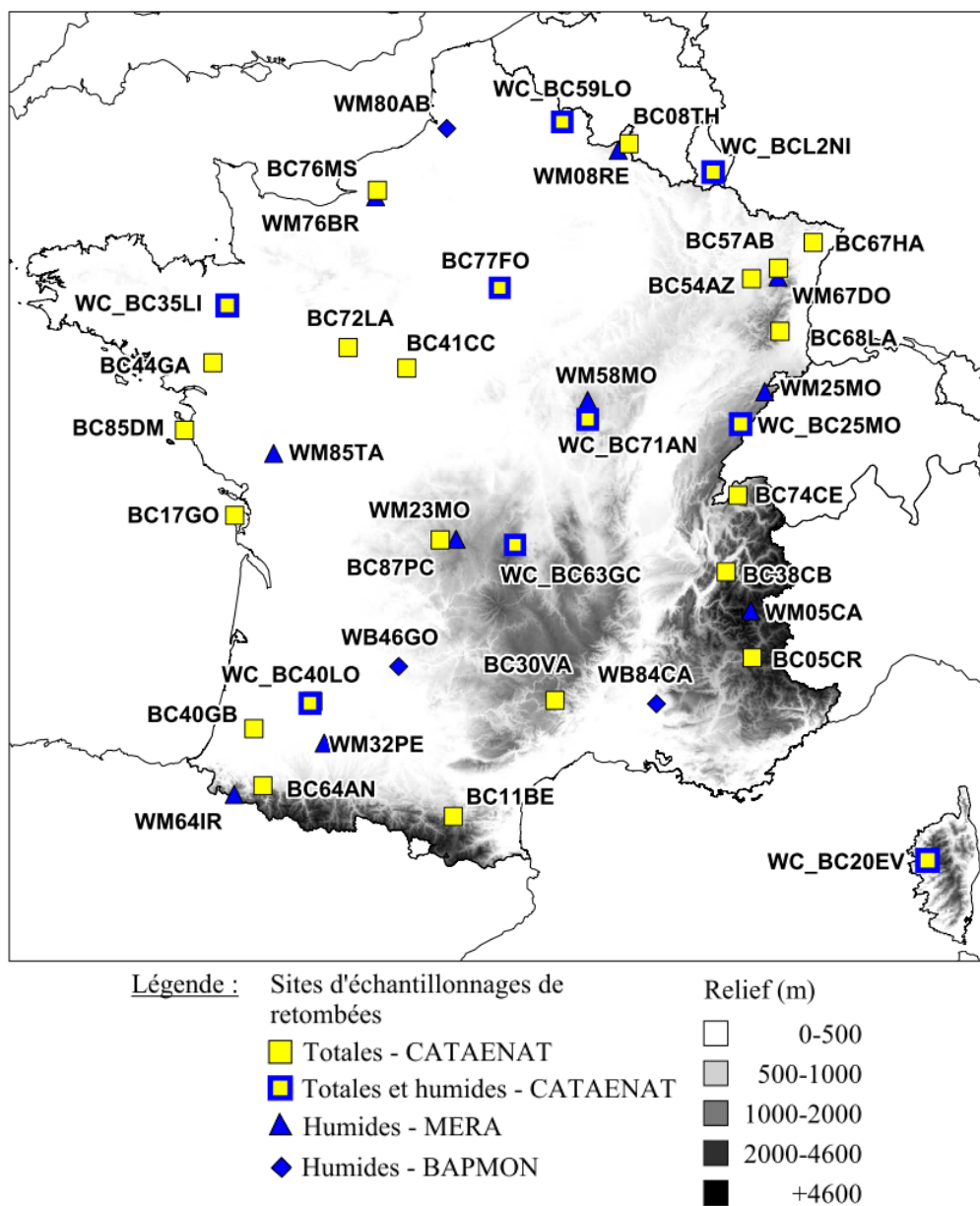


Figure 2-1 : Localisation des sites des observatoires MERA, BAPMoN, et CATAENAT

Tableau 2-2 : Liste et localisation des sites des observatoires MERA, CATAENAT et BAPMoN et périodes d'observations utilisées dans ces travaux

Acronyme (i)	Observatoire	Site - Code	Agglomérations les plus proches (distance km, le site est situé en direction de)	Altitude (m)	Période d'observation (N)
BC05CR	CATAENAT	Crots - SP05	Gap (28, E)	1360	1993-2008 (16)
BC08TH	CATAENAT	Thilay - EPC08	Dinant (32, SSW), Charleville (18, N)	480	1993-2008 (16)
BC11BE	CATAENAT	Belvis - SP11	Foix (40, E), Carcassonne (40, SW)	950	1993-2008 (15)
BC17GO	CATAENAT	St Georges d'Oléron - PM17	La Rochelle (20, S), Rochefort (28, W)	15	1993-2008 (16)
BC20EV	CATAENAT	Evisa - PL20	Calvi (34, SE), Porto (12, E), Ajaccio (30, N)	1100	1993-2008 (16)
BC25MO	CATAENAT	Montbenoît - SP25	Pontarlier (10, NW), Besançon (40, SE)	1000	1993-2008 (16)
BC30VA	CATAENAT	Valleraugue - HET30	Montpellier (58, NW), Ales (42, W)	1400	1993-2008 (16)
BC35LI	CATAENAT	Liffré - CHS35	Rennes (10, NE)	80	1993-2008 (16)
BC38CB	CATAENAT	La Chapelle du Bard - SP38	Chambéry (24, SE), Annecy (54, S), Grenoble (34, NE)	1100	1993-2008 (16)
BC40GB	CATAENAT	Gamarde-les-Bains - CHP40	Dax (17, E), Mont-de-Marsan (32, SW)	20	1993-2008 (16)
BC40LO	CATAENAT	Losse -PM40c	Agen (52, SW), Mont-de-Marsan (44, NE)	150	1993-2008 (16)
BC41CC	CATAENAT	Chambon sur Cisse - CHS41	Blois (4, SW), Orléans (60, SW), Tours (50, NE)	127	1993-2008 (16)
BC44GA	CATAENAT	Le Gavre - PS44	Nantes (34, NW), St. Nazaire (38, NE)	38	1993-2008 (16)
BC54AZ	CATAENAT	Azerailles - HET54	Epinal (40, NE), Lunéville (18, SE), Nancy (38, SE)	325	1993-2008 (15)
BC57AB	CATAENAT	Abreschviller - SP57	Strasbourg (48, W), Nancy (68, E)	400	1993-2008 (16)
BC59LO	CATAENAT	Locquignol - CHP59	Cambrai (40, E), Valenciennes (24, SE)	149	1993-2008 (16)
BC63GC	CATAENAT	Saint Genès Champanelle - EPC63	Clermont-Ferrand (8, W)	950	1993-2008 (16)
BC64AN	CATAENAT	Ance - HET64	Pau (28, SW)	400	1993-2008 (16)
BC67HA	CATAENAT	Haguenau - PS67	Strasbourg (24, N), Haguenau (6, NW), Karlsruhe (50, SW)	175	1993-2008 (16)
BC68LA	CATAENAT	Lautenbachzell - SP68	Colmar (12, SSW), Mulhouse (28, NW)	680	1993-2008 (16)
BC71AN	CATAENAT	Anost - DOU71	Autun (20, NW)	650	1993-2008 (16)
BC72LA	CATAENAT	Lavernat - PM72	Le Mans (26, SE), Tours (46, NW)	153	1993-2008 (16)
BC74CE	CATAENAT	Saint-Cergues - EPC74	Genève (10, E), Thonon-les-Bains (20, SW)	1200	1993-2008 (16)
BC76MS	CATAENAT	La Mailleraie sur Seine - PS76	Le Havre (40, E), Rouen (20, W)	70	1993-2008 (16)
BC77FO	CATAENAT	Fontainebleau - CPS77	Fontainebleau (6, N), Melun (10,SE), Paris (48, SE)	80	1993-2008 (16)
BC85DM	CATAENAT	Notre Dame de Monts - PM85	Nantes (56, SW), St. Nazaire (40, S)	5	1993-2008 (16)
BC87PC	CATAENAT	Peyrat le Château - EPC87	Limoges (44, E)	650	1993-2008 (16)
BCL2NI	CATAENAT	Niederanven - HETL2	Luxembourg (15, SE)	385	1994-2008 (15)
WB46GO	BAPMoN	Gourdon	Brive La Gaillarde (70,S), Bergerac (90, W)	259	1990-2007 (18)
WB80AB	BAPMoN	Abbeville	Amiens (60, NW)	70	1990-2007 (18)
WB84CA	BAPMoN	Carpentras	Avignon (30,SSW), Aix-en-Provence (100,SSE)	99	1990-2007 (18)
WC20EV	CATAENAT	Evisa - PL20	Calvi (34, SE), Porto (12, E), Ajaccio (30, N)	1100	1993-2007 (14)
WC25MO	CATAENAT	Montbenoît - SP25	Pontarlier (10, NW), Besançon (40, SE)	1000	1993-2007 (15)
WC35LI	CATAENAT	Liffré - CHS35	Rennes (10, NE)	80	1993-2007 (15)
WC40LO	CATAENAT	Losse -PM40c	Agen (52, SW), Mont-de-Marsan (44, NE)	150	1993-2007 (15)
WC59LO	CATAENAT	Locquignol - CHP59	Cambrai (40, E), Valenciennes (24, SE)	149	1995-2007 (11)
WC63GC	CATAENAT	Saint Genès Champanelle - EPC63	Clermont-Ferrand (8, W)	950	1993-2007 (14)
WC71AN	CATAENAT	Anost - DOU71	Autun (20, NW)	650	1996-2007 (12)
WC77FO	CATAENAT	Fontainebleau - CPS77	Fontainebleau (6, N), Melun (10,SE), Paris (48, SE)	80	1993-2007 (15)
WCL2NI	CATAENAT	Niederanven - HETL2	Luxembourg (15, SE)	385	1995-2008 (14)
WM05CA	MERA	Le Casset	Briançon (16, ESE), Grenoble (60, NW)	1750	1990-2008 (19)
WM08RE	MERA	Revin	Charleville (10, SSE), Charleroi (26, N)	390	1990-2008 (19)
WM23MO	MERA	Le Montfranc	Limoges (44, E)	810	2004-2008 (5)
WM25MO	MERA	Montandon	Besançon (90,W), Belfort (50,S)	836	1999-2008 (10)
WM32PE	MERA	Peyrusse Vieille	Auch (16, W)	236	1995-2008 (14)
WM58MO	MERA	Morvan	Autun (37, SSE), Dijon (72, W)	620	1990-2008 (19)
WM64IR	MERA	Iraty	Pau (70, NE), Biarritz (70, NW)	1300	1990-2008 (19)
WM67DO	MERA	Donon	Strasbourg (46,ENE)	775	1990-2008 (19)
WM76BR	MERA	Brotonne	Rouen (30, E), Le Havre (43, WNW)	115	1990-2007 (18)
WM85TA	MERA	La Tardiere	Niort (40, NNW), Nantes (90, SSE)	133	2002-2008 (7)

Légende : i) Les acronymes sont constitués d'une part d'un préfixe de deux lettres représentant le type de mesure (**W**= « wet » pour humide et **B**= « bulk » pour total) et l'observatoire associé (**B**=BAPMoN, **C**=CATAENAT, **M**=MERA), et d'autre part de deux chiffres et de deux lettres, indiquant le numéro de département et le nom du lieu où sont localisés les sites.



Figure 2-2 : Observatoire MERA : les collecteurs de retombées humides Précis Mécanique®/Icare® (gauche) et Eigenbrodt® NSA 181/KHS (droite)



Figure 2-3 : Observatoire BAPMoN : les collecteurs de retombées humides Précis Mécanique® (gauche) et Météo France® (droite)



Figure 2-4 : Observatoire CATAENAT : les collecteurs de retombées humides Andersen® APS (gauche) et Eigenbrodt® UNS 130/S (milieu) et les collecteurs de retombées totales par jauge d'Owen (droite)

Parmi les sites CATAENAT, huit sites en France et un au Luxembourg, sont également équipés de collecteur à ouverture séquentielle (mode wet-only), pour la collecte des retombées humides, notées « HCP » (Hors Couvert Partiel) (Figure 2-1 et Figure 2-4). Les sites, où sont mesurées à la fois les retombées atmosphériques totales et humides, sont appelés dans le corps de ce travail sites à double mesure. Le premier collecteur de retombées humides a été de fabrication Andersen® APS. Un second collecteur de type Eigenbrodt® UNS 130/S, a été mis en place à partir de 2004 (Figure 2-4). Les collecteurs de retombées humides ont été retirés des sites en fin d'année 2007, pour un arrêt définitif des échantillonnages de retombées humides.

Suite à leurs collectes, les précipitations sont ensuite, soit recueillies directement dans un récipient recouvert d'un sac en polyéthylène (Andersen® APS sur CATAENAT), soit canalisée par un cône de réception, directement dans des flacons en polyéthylène (Eigenbrodt® UNS 130/S CATAENAT et collecteurs BAPMoN), ou via une vanne de distribution dans des flacons en polyéthylène (collecteurs MERA).

Les six appareils de collecte (anciens et nouveaux confondus) et les détecteurs peuvent être de constructeurs différents (Tableau 2-3). Sur ces collecteurs, les détecteurs sont des éléments déterminants. En effet, des travaux antérieurs de Plaisance et al (1998) ont montré que les temps d'ouverture et de fermeture pouvaient fortement varier d'un type de détecteur à l'autre entraînant, de ce fait, des écarts importants dans l'estimation du dépôt humide.

Tableau 2-3 : Caractéristiques techniques des observatoires de surveillance des retombées atmosphériques, utilisés dans ce travail

Fabricants		Périodes de fonctionnement sur l'observatoire		
Collecteur de retombées humides	Détecteur de pluies	MERA	BAPMoN	CATAENAT
Précis Mécanique®	Précis Mécanique®	1990-1998	1990-2005	-
Précis Mécanique®	Eigenbrodt® RS85	1998-2002	-	-
Andersen® APS	Précis Mécanique®	-	-	1993-2003
Eigenbrodt® UNS130-E	Eigenbrodt® IRSS88	-	-	2004-2008
Eigenbrodt NSA181-S	Eigenbrodt RS85	depuis 2002	-	-
Météo-France	Eigenbrodt RS85	-	2005-2007	-

Sur les trois observatoires, les détecteurs utilisés sont les suivants (Figure 2-5) :

- le détecteur à réseaux d'électrodes, modèle Précis Mécanique® utilisé dans l'observatoire MERA sur le premier collecteur en place. Ce détecteur était aussi utilisé sur les premiers collecteurs des observatoires BAPMoN et CATAENAT ;
- A partir de 1998, les collecteurs MERA ont été équipés du détecteur Eigenbrodt® RS 85. C'est aussi ce détecteur qui est utilisé sur les nouveaux collecteurs MERA et BAPMoN ;
- le modèle IRSS 88 de Eigenbrodt® à détection optique est utilisé sur le nouveau collecteur de l'observatoire CATAENAT.



Figure 2-5 : Détecteurs de précipitations : de gauche à droite le modèle Précis Mécanique[®], et les modèles Eigenbrodt[®] IRSS88, et RS85

Chaque site est également doté d'un pluviomètre de référence permettant de connaître exactement la hauteur de précipitations sur le site d'échantillonnage indépendamment du système de collecte. Ce paramètre est en effet indispensable pour le calcul du dépôt. Il existe plusieurs types de pluviomètres : ceux à relevés manuels qui sont limités à des mesures quotidiennes et les pluviomètres transducteurs associés à des systèmes d'acquisition, qui permettent d'accéder à différents pas de temps de mesure (Leroy and Gregoire, 2005). Le pluviomètre le plus simple d'utilisation, le pluviomètre manuel à lecture directe, est utilisé uniquement par l'observatoire CATAENAT sur un pas de temps hebdomadaire (Figure 2-6, au centre). Sur les observatoires BAPMoN et MERA, des pluviomètres transducteurs et des pluviographes ont été utilisés. Sur l'observatoire CATAENAT, des pluviomètres transducteurs permettent aussi de disposer de données issues de stations d'acquisitions automatiques qui sont des stations météorologiques de type PULSIA, installée à moins de 2,5 km des sites d'observation (Peiffer et al., 2008). D'autres mesures de base en météorologie sont réalisées sur certains sites des observatoires, notamment des mesures de l'humidité de l'air, la température, le vent en surface, le rayonnement UV ou global.



Figure 2-6 : Pluviomètres des observatoires BAPMoN (gauche), CATAENAT (centre) et MERA (droite)

La périodicité d'échantillonnage est différente dans les trois observatoires. L'étude du transport des polluants et la recherche des sources d'émissions potentielles nécessitent pour l'observatoire MERA de réaliser des prélèvements journaliers de retombées humides. C'est ainsi que tous les jours, à 9h TU, une vanne de distribution opère un changement de flacon au sein du collecteur réfrigéré. Un opérateur

vient relever, généralement le mardi, l'ensemble des flacons successivement exposés au cours de la semaine précédente. Il les remplace systématiquement par des flacons neufs. Tous les flacons, remplis ou non, sont ensuite identifiés, annotés et expédiés rapidement dans des caisses, réfrigérées depuis 2003, vers le laboratoire d'analyse. Il n'y a ainsi aucune coupure de la chaîne du froid du prélèvement à l'arrivée au laboratoire. Pour l'observatoire CATAENAT, les échantillonnages de retombées humides et totales sont hebdomadaires, c'est à dire que chaque flacon reste exposé sans réfrigération pendant une semaine, à l'issue de laquelle il est relevé par un opérateur, généralement le mercredi. Les échantillons sont gardés dans un réfrigérateur (maximum à 4°C) dans des locaux à proximité des sites, jusqu'à leur envoi toutes les quatre semaines au laboratoire d'analyses. Les analyses chimiques sont réalisées sur un échantillon « mensuel » constitué du mélange des échantillons hebdomadaires (soit 28 jours), proportionnellement à la pluviométrie de chaque semaine. Ainsi, sur l'observatoire CATAENAT, une année est constituée en 13 périodes de 4 semaines, avec 364 jours, sauf en 1995, 1999, 2003 et 2007 qui ont compris 53 semaines afin de rattraper les jours manquants des années précédentes. Sur l'observatoire BAPMoN, la période d'échantillonnage est hebdomadaire. Les échantillons non réfrigérés restent sur site une semaine. Ils sont récupérés généralement le mardi, puis stockés au réfrigérateur avant l'envoi à la Direction des Services d'Observation de Météo-France (DSO). La DSO réalise des mesures de pH et conductivité avant de transmettre ces échantillons au laboratoire d'analyse. Lors des transports, les échantillons sont transférés dans des caisses de transport « isothermes » contenant deux packs de glace à -3°C. Sur l'observatoire BAPMoN, l'échantillon est donc hebdomadaire et un an est constitué de 52 semaines sauf en 1992, 1999, 2004 où 53 semaines ont été échantillonnées afin de rattraper un jour manquant sur sept ans.

1.3 Analyses chimiques

Depuis leur mise en place et jusqu'en 2007, les trois observatoires transfèrent les échantillons au même laboratoire de contrôle sanitaire et de l'environnement, SGS Multilab. Les échantillons sont analysés pour les paramètres physico-chimiques suivant : pH, conductivité, K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , $N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$, Cl^- , $S-SO_4^{2-}$ et, dans le cas de CATAENAT et BAPMoN, l'acidité et l'alcalinité. Bien que ce soit le même laboratoire, les différents paramètres ont été mesurés selon des techniques différentes qui répondent à des normes ISO (Annexe 1). Le Tableau 2-4 présente les techniques utilisées associées aux incertitudes de mesure pour les observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA.

Tableau 2-4 : Techniques d'analyses, incertitudes et limites de détection associées des mesures réalisées pour les observatoires BAPMoN (2002-2003) et CATAENAT/MERA (2005), (Mezdour et al., 2005, EMEP, 2005)

	BAPMoN	CATAENAT et MERA
Cations	Spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma	Chromatographie ionique
NH ₄ ⁺	Colorimétrie	Chromatographie ionique
Anions	Chromatographie ionique	Chromatographie ionique
Incertaince analytique	Anions = 5 % Cations = 10 %	[Conc] < 0,2 mg.l ⁻¹ = 5-20 % 0,2 < [Conc] < 0,5 = 3-10 % 0,5 < [Conc] < 5 = 1-5 %
Limite de détection	Anions /NH ₄ ⁺ = 0,02 mg.l ⁻¹ Cations = 0,01 mg.l ⁻¹	Anions/Cations/NH ₄ ⁺ = 0,02 mg.l ⁻¹ Cl ⁻ = 0,05 mg.l ⁻¹

La chromatographie ionique a été largement utilisée ces dernières années pour analyser les anions majeurs dans les précipitations. Les connaissances de base sur le principe d'analyse par chromatographie ionique sont documentées dans Weiss (1994). La norme ISO 10304-1 (1992) contient des informations détaillées sur la détermination par chromatographie ionique d'anions en solution dans les eaux légèrement polluées. La chromatographie en phase liquide est une technique qualitative (par séparation des espèces présentes) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matière en suspension. Elle permet le dosage d'ions par détection conductimétrique et repose sur la séparation des ions entraînés par une phase mobile (l'éluant) à travers une phase stationnaire (résine échangeuse d'ions). Cette phase stationnaire est un support solide comportant des groupes fonctionnels ionisés (positifs ou négatifs) permettant la rétention des espèces dont on désire obtenir la séparation. Le détecteur le plus courant pour les substances ioniques est le conductimètre. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité.

La spectrométrie d'émissions atomiques par torche à plasma est une méthode permettant de doser simultanément des éléments ioniques et qui est appropriée pour l'analyse de traces. L'émission atomique utilise la propriété des atomes de passer d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur en émettant des raies spectrales de longueurs d'ondes caractéristiques d'un élément. Cette technique repose donc sur la mesure de cette énergie émise. On considère que l'intensité lumineuse mesurée est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. Le rôle du plasma est de casser les liaisons moléculaires pour produire des atomes libres et exciter l'échantillon. Ensuite, un dispositif optique permet d'analyser le rayonnement émis par l'échantillon atomisé. Il peut être constitué de deux unités, de part et d'autre de l'émission à observer, d'un polychromateur, qui permet de mesurer l'intensité lumineuse simultanément sur plusieurs longueurs d'ondes caractéristiques des éléments à analyser, ou d'un monochromateur, qui analyse une longueur d'onde à la fois.

Le dosage des cations NH₄⁺ par colorimétrie repose sur la réaction de Berthelot, c'est-à-dire la réaction de NH₄⁺ avec l'ion hypochlorite ClO⁻ et l'indophénol, en présence de phénol. A pH alcalin, on obtient une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de l'ion NH₄⁺. L'intensité de la coloration peut être augmentée par l'ajout de nitroprussiate de sodium. On peut également avoir une réaction analogue avec le réactif de Nessler.

1.4 Programme d'assurance qualité

Un programme d'assurance qualité est indispensable dans la gestion de données environnementales, notamment pour une harmonisation des protocoles sur les dispositifs ou les programmes de surveillance et d'autant plus lorsque les observations sont pérennes, lorsqu'elles sont réalisées sur plusieurs sites simultanément et que les mesures concernent des éléments traces.

L'assurance qualité concerne tous les maillons de la chaîne de mesure, de l'échantillonnage à la donnée finale, en incluant le transport des échantillons, les analyses physico-chimiques et la validation des données. Chaque observatoire suit un plan d'assurance qualité avec des objectifs stricts, un contrôle et une évaluation de la qualité des données. Par exemple, sur l'observatoire MERA, il est fixé un pourcentage de fonctionnement minimum des collecteurs équivalent à 90 % des valeurs journalières, comme le définit le programme EMEP (EMEP, 1996). En revanche, l'observatoire BAPMoN, qui suit le programme qualité défini par la Veille Atmosphérique Globale sous l'égide de l'Organisation Mondiale de la Météorologie (WMO, 2004), préconise un taux de représentativité annuel fixé à 70 % du total de la pluviométrie annuelle des échantillons analysés. Si pour l'observatoire MERA 30 % de la pluviométrie totale annuelle tombait lors d'une panne d'une durée de 30 jours, les critères OMM/VAG ne seraient pas respectés. Sur l'observatoire CATAENAT, il ne doit pas manquer plus d'un mois sur l'année pour être représentatif selon les critères de l'ICP Forest (ICPF, 2010).

Plus généralement, un plan d'assurance qualité intègre :

- un suivi régulier du fonctionnement des observatoires (des sites de mesure et des laboratoires) ;
- une harmonisation des modes opératoires (manuel technique pour l'échantillonnage et l'analyse) ;
- une traçabilité des échantillons pour le stockage, le transport et l'analyse ;
- des procédures de contrôle des analyses effectuées au laboratoire (interne au laboratoire et externe par insertion d'échantillons en aveugle dans la chaîne de mesure) ;
- une vérification et une validation des données (méthodes de la balance ionique et de l'écart conductimétrique si tous les ions ont été analysés, historique des données...) ;
- des intercomparaisons analytiques (exercices d'intercomparaisons dans lesquels le laboratoire d'analyse est impliqué).

Les plans d'assurance qualité des observatoires sont détaillés dans les manuels EMEP (EMEP, 1996), WMO (WMO, 2004) et ICP Forest (ICPF, 2010).

1.5 Espèces ioniques issues des retombées atmosphériques

1.5.1. Calcul des dépôts

Les dépôts et les concentrations ioniques majeures sont utilisés pour décrire les retombées atmosphériques, mesurées par les trois observatoires MERA, BAPMoN et CATAENAT. Le dépôt d'un ion i , noté D_i est calculé à partir de la concentration C_i et de la pluviométrie associée Pl , suivant l'expression suivante :

$$D_i = C_i \times Pl \quad (\text{Eq. 21})$$

Respectivement, les échantillons journaliers, hebdomadaires et de 28 jours, ont permis de réaliser des moyennes annuelles ou saisonnières des concentrations ioniques pondérées par la pluviométrie et des dépôts ioniques cumulés. Les paramètres qui font l'objet d'une analyse descriptive sont les suivants : pH, les concentrations ($\mu\text{eq.l}^{-1}$) et les dépôts (eq.ha^{-1}) de SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et les parts non marines (Keene et al., 1986) des ions sulfate, potassium, magnésium et calcium, notées respectivement, nssSO_4^{2-} , nssK^+ , nssMg^{2+} et nssCa^{2+} .

1.5.2 Correction de la fraction marine

Il a été remarqué dans le Chapitre 1 que de nombreux ions peuvent avoir une origine marine, s'additionnant à des sources anthropiques et/ou terrigènes. C'est notamment le cas de SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+} . Comme Cl^- est un ion qui peut potentiellement être issu de composés émis par les industries, la part provenant des aérosols marins dans les concentrations des espèces ioniques sera estimée avec Na^+ , comme ion de référence (Keene et al., 1986). Les ions sodium (Na^+) sont principalement d'origine marine et peuvent être utilisés pour évaluer la part non-marine des concentrations de certains ions dans les retombées atmosphériques (Jacob et al., 1985). La part non-marine des concentrations sera déterminée selon :

$$[\text{nssX}] = [X] - (r_{XY} \times [Y]) \quad \text{avec} \quad r_{XY} = \frac{[X]}{[Y]} \quad (\text{Eq. 22})$$

où $[X]$ est la concentration des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ou SO_4^{2-} ; $[Y]$, la concentration de l'ion Na^+ ; r_{XY} le ratio des concentrations des ions $[X]$ et $[Y]$ dans l'eau de mer ; nss , dénote la concentration corrigée de la part marine (en anglais « non sea salt »).

Les ratios r_{XY} considérés sont résumés dans le Tableau 2-5 ci-dessous.

Tableau 2-5 : Ratio des ions r_{XY} (en eq/eq) dans l'eau de mer selon UBA (2004)

Y	X			
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	SO_4^{2-}
Na^+	0,043	0,228	0,021	0,120

2 Consolidation de la base de données

La base de données analysée est un regroupement de trois bases de données d'observatoires différents qui se différencient par les types de mesure, les séquences d'échantillonnages, les protocoles appliqués et par leur programme d'assurance-qualité. Avant toute analyse, il est souhaitable de s'interroger sur la qualité et l'homogénéité des données. La première étape va nous permettre d'identifier et d'analyser l'occurrence de valeurs extrêmes (basses et hautes). La deuxième étape va nous permettre d'estimer l'incertitude qui prend en compte tous les déterminants de la mesure, pour fournir un indicateur objectif de la qualité des données.

2.1 Identification des valeurs extrêmes et censurées

Une première caractéristique des séries temporelles est la présence de valeurs suspectes. Par définition, ce sont des observations dont les valeurs semblent être incohérentes avec le reste du jeu de données (Barnett and Lewis, 1994). Généralement, si une variable suit une distribution normale, il est possible d'exclure un pourcentage de données. Dans la technique des boîtes à moustaches de Tukey (cf. Annexe 2), 0,7 % des observations devraient être trouvées comme valeurs extrêmes (Le Guen, 2001).

Autre caractéristique dans l'observation des retombées atmosphériques à l'état de traces, les concentrations en polluants analysées sont souvent proches ou inférieures à leur limite de détection analytique (LD). Par exemple, en chromatographie ionique, cette limite est par définition la valeur pour laquelle le signal du pic chromatographique de l'ion est de trois fois supérieur au bruit de fond analytique. Lorsqu'une quantité d'un ion n'est pas détectée par une méthode d'analyse, alors la concentration réelle de l'ion dans l'échantillon varie entre zéro et la valeur de la limite de détection. Les questions qui se posent sont donc : comment ces données interviennent dans les calculs statistiques ultérieurs ? Quelles valeurs doit-on alors utiliser ?

Les séries temporelles sont donc tronquées en bas de distribution par la LD et présentent du point de vue statistique, des « données censurées ». Une technique de remplacement de données censurées est alors couramment employée et consiste à considérer une valeur unique pour les données censurées. Cette valeur est souvent une fraction de LD. Par exemple, LD/2 est souvent utilisée dans le cadre des analyses chimiques d'eau et 2/3LD est préférée pour les études concernant la chimie de l'air (Helsel, 2006).

En fonction de la proportion de données censurées dans la série, ces méthodes de remplacement ne sont pas adaptées et d'autres approches sont recommandées. En effet, Helsel (2005) a proposé des exemples d'études scientifiques utilisant des corrélations, des analyses statistiques descriptives et des tests d'hypothèses, qui présentent des résultats fortement différents selon le mode de prise en compte

des valeurs censurées. Différentes méthodes sont préconisées dans la gestion de données environnementales par l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (USEPA, 2009). Selon la distribution de la série de données et son effectif, trois méthodes peuvent être envisagées : les approches statistiques telles que Kaplan-Meier (KM), l'estimation du maximum de vraisemblance (MLE) et la régression d'ordre statistique (ROS) (Warren and Nussbaum, 2009, Helsel, 2005).

A la vue de l'effectif important des données, le but de notre approche est de pouvoir, de manière combinée, détecter les valeurs suspectes et définir des valeurs de remplacement par simulation pour les données censurées en utilisant la méthode d'estimation du maximum de vraisemblance. Il a été développé, dans ce but, un modèle de régression censurée prenant en compte l'hétéroscédasticité des données, c'est-à-dire leurs variances ont des valeurs saisonnières différentes.

2.1.1 Présentation de la base et caractérisation des données

Les observations consistent en des valeurs de concentrations issues des prélèvements de retombées humides (ou totales) réalisées sur les observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA. La composition en ions majeurs des échantillons d'eau est déterminée en différé, notamment par chromatographie ionique (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). La cohérence des mesures chimiques est vérifiée avec les méthodes de la balance ionique et de l'écart conductimétrique, lorsque tous les ions ont été analysés. D'une manière générale, le nombre de données exclues sont de l'ordre de 10 %. Lorsque les données sont inférieures à la limite de détection, leurs remplacements sur les trois observatoires n'est pas homogène :

- sur MERA, les données censurées sont remplacées par LD/2 ;
- sur BAPMoN, elles sont remplacées par LD ;
- sur CATAENAT, elles sont remplacées par 0.

Les séquences différentes d'échantillonnage des observatoires sont probablement des facteurs influençant le nombre de données censurées dans un jeu de données. La proportion de données censurées varie selon les observatoires et les espèces ioniques (Tableau 2-6).

Tableau 2-6 : Pourcentage de données censurées par ion et par observatoire (en %)

	MERA	CATAENAT	BAPMoN
Chlorure	6	1	1
Nitrate	1	0	1
Sulfate	0	0	0
Ammonium	4	2	1
Sodium	10	2	2
Potassium	32	22	13
Magnésium	27	28	9
Calcium	4	2	2

Il existe entre 0 et 32 % de données censurées sur MERA, entre 0 et 28 % de données censurées sur CATAENAT et entre 0 et 13 % de données censurées sur BAPMoN. Cependant, les plus forts taux de censure se trouvent pour les ions potassium (K^+) et magnésium (Mg^{2+}) pour les observatoires MERA et CATAENAT. Les pourcentages de données censurées pour ces composés sont plus faibles pour l'observatoire BAPMoN.

Le plus souvent, la présence des ions K^+ et Mg^{2+} dans les retombées atmosphériques humides est due à un épisode de poussières terrigènes. Ces événements sont relativement rares et n'impactent que quelques sites de prélèvement sur le territoire français. En dehors de ces épisodes, les concentrations de K^+ et Mg^{2+} dans les retombées sont très faibles. Les sites de l'observatoire BAPMoN sont localisés dans des régions où l'influence terrigène est potentiellement plus marquée, impliquant des concentrations plus fortes et des valeurs moins souvent censurées. Fort de ces constatations sur la présence de données censurées dans les séries d'observations et le remplacement non homogène de leurs valeurs sur les différents dispositifs, un modèle de régression a été construit pour les prendre en compte de manière homogène sur l'ensemble de la base.

Dans un premier temps, une phase d'observation des données est essentielle dans la construction d'un modèle statistique. Nous présentons ici le cas du Mg^{2+} mesuré au site WM67DO dans le Bas-Rhin (Alsace), site intégré à l'observatoire MERA et sachant que les caractéristiques observées pour cette espèce se retrouvent pour les autres espèces, et ceci, pour l'ensemble des sites des trois observatoires. Pour représenter les données, l'échelle logarithmique est utile pour faire apparaître clairement les faibles concentrations et permettre de discerner la limite de détection (Figure 2-7). Celle-ci a fluctué au cours du temps, avec un changement à la fin de l'historique de données. Afin de mieux observer la saisonnalité des données, il est intéressant d'utiliser des boîtes à moustaches (Annexe 2). Toutefois en présence de données censurées, ce mode de représentation est à utiliser avec précaution car l'estimation du premier quartile peut être biaisée en cas de fort taux de censure (ce qui est le cas pour Mg^{2+}). Une solution est trouvée en utilisant des diagrammes quantiles-quantiles pour les données regroupées par mois (Figure 2-8). Ces diagrammes font clairement apparaître les données censurées dans la partie basse, tandis que l'alignement constaté pour les données non censurées montre que, pour chaque mois, la distribution des logarithmes des concentrations est compatible avec une loi normale. En outre, une estimation correcte de ces paramètres (moyenne et écart-type) est obtenue à partir de la droite d'alignement. La saisonnalité est alors visible en représentant la moyenne et l'écart-type en fonction des mois de l'année (Figure 2-9). Pour modéliser la variabilité saisonnière des écart-types, un ajustement a été réalisé à l'aide des premiers termes d'une série de Fourier obtenus par moindres carrés.

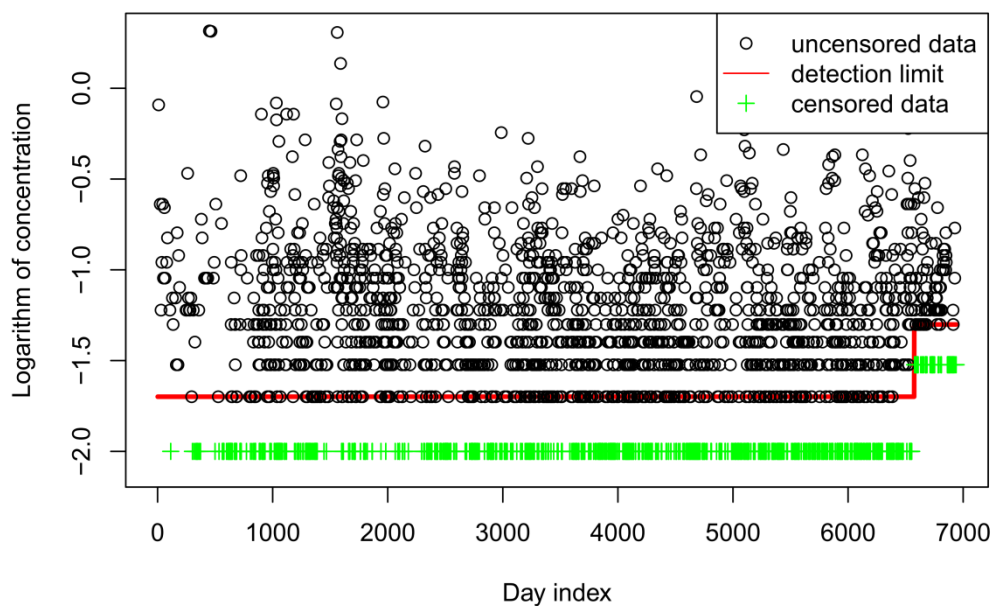


Figure 2-7 : Représentation en échelle logarithmique des concentrations en ions Mg^{2+} mesurées sur le site WM67DO, entre 1990 et 2008. Les croix vertes indiquent les données censurées, et la ligne rouge la règle LD/2 de l'observatoire MERA.

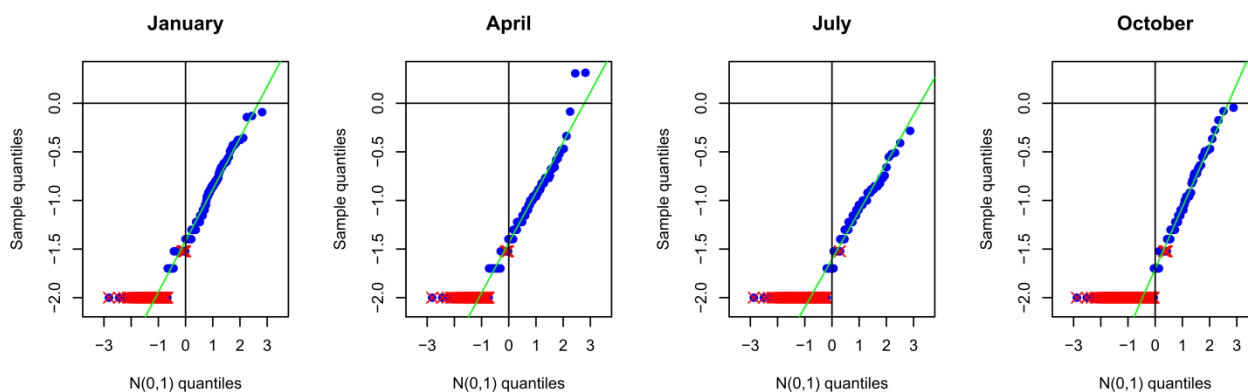


Figure 2-8 : Diagrammes quantiles-quantiles des logarithmes de données de concentration regroupées par mois. Les données censurées sont représentées par des croix rouges, et les données non censurées par des ronds verts

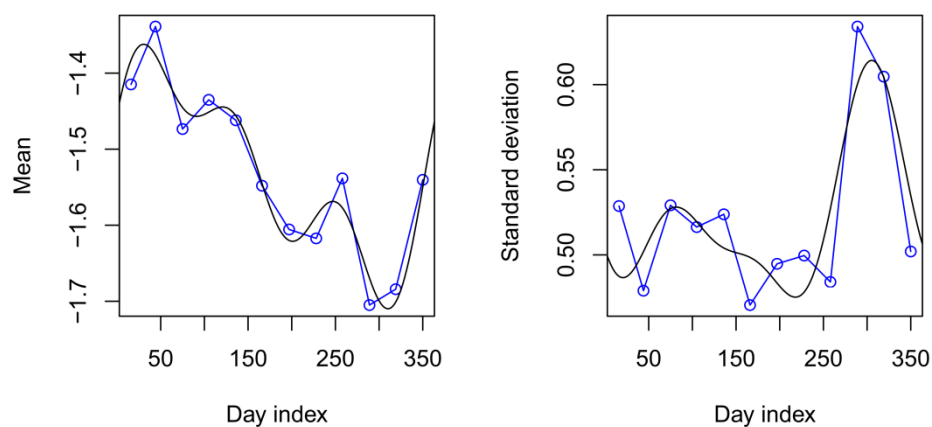


Figure 2-9 : Représentation de la moyenne et de l'écart-type estimés à partir des diagrammes quantiles-quantiles (bleu) et ajustement par une série de Fourier (noir)

2.1.2 Description du modèle

Partant de l'observation des données réalisée au paragraphe précédent, il est naturel de considérer les données en échelle logarithmique. Si C_t pour $t = 1, \dots, n$ désigne les concentrations d'un composé ionique, on notera y_t la valeur de $\log_{10} C_t$. On peut alors proposer un modèle de régression pour données censurées, permettant de prendre en compte à la fois la log-normalité des valeurs de C_t , et la saisonnalité de la moyenne et de la dispersion. Si on note $l(t)$ la limite de détection, ce modèle se présente sous la forme d'une généralisation du modèle Tobit (Tobin, 1958) et s'écrit mathématiquement :

$$y_t = \max(l(t), y_t^*) \quad \forall t = 1, \dots, n \quad (\text{Eq. 23})$$

où les variables latentes y_t^* sont définies par le modèle linéaire :

$$y_t^* = \mu(t) + \sigma(t)\varepsilon_t \quad (\text{Eq. 24})$$

$$\text{avec } \mu(t) = \sum \beta_k \times x_k(t) \quad (\text{Eq. 25})$$

$$\text{et } \sigma(t) = \sum \gamma_j \times z_j(t) > 0 \quad (\text{Eq. 26})$$

Dans ces expressions, la moyenne $\mu(t)$ et l'écart-type $\sigma(t)$ sont de valeurs inconnues et ε_t est une variable aléatoire représentant les termes d'erreur tels que $\varepsilon_t \forall t = 1, \dots, n$ soient indépendants et de loi normale du type $N(0,1)$. Les x_k et les z_j sont des variables explicatives a priori différentes, constituées de termes saisonniers (sous la forme de premiers termes d'une série de Fourier) et/ou de variables exogènes, permettant en particulier d'intégrer des tendances. Les vecteurs de paramètres inconnus β et γ , sont estimés par maximum de vraisemblance. La détection de valeurs suspectes est alors réalisée grâce au calcul d'un quantile d'ordre élevé, et le remplacement de valeurs censurées par une espérance conditionnelle, généralisant la formule de Liu et al (1997) au cas hétéroscédastique. Le remplacement simultané de plusieurs données censurées est également possible par simulation.

2.1.3 Remplacement : procédés et recommandations

Par la suite, nous avons choisi les termes saisonniers, que nous avons estimés à partir de séries de Fourier, pour constituer les variables exogènes et nous avons fourni une valeur de remplacement. Cette dernière méthodologie est applicable lorsque l'on ne souhaite pas calculer de critères non linéaires (comme des quantiles par exemple). En revanche, cette procédure est consentie pour des estimations de critères linéaires comme les agrégations mensuelles.

2.1.4 Analyse des valeurs extrêmes et résultats du remplacement

Dans cette section, les graphiques présentés permettent d'apprécier l'avantage du modèle statistique proposé à la fois pour la détection de valeurs suspectes et le traitement de données censurées.

Notre premier exemple est la série des concentrations de Mg^{2+} dans les retombées humides atmosphériques mesurées sur le site WM67DO, étudiée précédemment. L'effectif total de cette série est de 2851 valeurs comprenant 987 données censurées, c'est-à-dire un taux de censure d'environ 35 %. La Figure 2-10 représente cette série temporelle. La limite de détection a changé au cours du temps : jusqu'en 2007, elle était égale à $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$ puis elle a augmenté à $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. L'application du modèle statistique permet le remplacement de toutes les données censurées par des valeurs uniques, comprises dans l'intervalle $[0 ; 0,05] \text{ mg.l}^{-1}$ et construites selon les variations modélisées par la régression. Les données de remplacement ici proposées ont une composante saisonnière. Les valeurs varient autour de -2 en échelle logarithmique, soit $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$, c'est-à-dire la valeur de LD/2 entre 1990 et 2007. En revanche, après l'augmentation de la limite de détection suite au changement de laboratoire (après le jour 6500), les valeurs des données de remplacement proposées par le modèle statistique sont inférieures à celles de la méthode LD/2. Avoisinant la valeur de LD entre 1990 et 2007 de $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$, elles varient autour de 0,04 fois la LD de 2008. Bien qu'à priori sensible aux données extrêmes, le modèle de régression s'est avéré suffisamment robuste pour résister aux valeurs suspectes qu'il se propose de détecter. Sur l'exemple des concentrations de Mg^{2+} au Donon (Figure 2-10), plusieurs données sont évaluées comme suspectes. L'intérêt de prendre en compte la saisonnalité du phénomène se voit particulièrement avec les deux données numérotées 902 et 7143 qui n'auraient pas pu être détectées sinon. Par ailleurs, le modèle aurait pu être encore optimisé en prenant en compte une tendance, ou une séquence de tendances successives. Dans leur étude, Antweiler and Taylor (2008) montrent que les biais calculés à partir des différentes méthodes de remplacement (LD/2, KM, MLE, ROS) ne sont pas directement tributaires de l'effectif des données mais dépendent du taux de censure de ces données. Aussi, il est intéressant de considérer une série avec un taux de censure plus faible.

L'ammonium (NH_4^+) est un polluant atmosphérique principalement issu des activités agricoles et souvent parmi les éléments majoritaires dans la composition des retombées atmosphériques. Pour la période étudiée (1990-2008), le taux de censure est de 1 % et la limite de détection varie de $0,03$ à $0,04 \text{ mg.l}^{-1}$ (Figure 2-11). Cette fois, les valeurs de remplacement saisonnières construites avec le modèle statistique sont toutes nettement supérieures à la valeur de remplacement LD/2. Au niveau de la détection de valeurs suspectes, elles sont localisées en début de période d'échantillonnage. Notons que la prise en compte d'une tendance aurait été souhaitable, dans ce cas, pour mieux détecter les valeurs suspectes de la période récente.

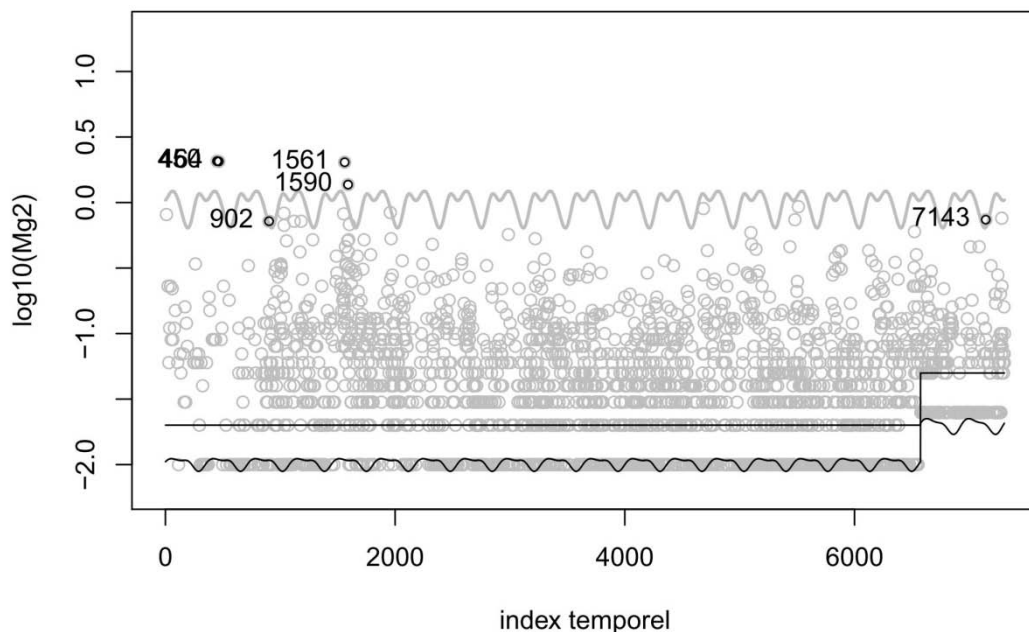


Figure 2-10 : Identification des valeurs suspectes et détermination des valeurs de remplacement pour la série des concentrations de \log_{10} de Mg^{2+} au site Donon entre 1990 et 2008. La série de données (rond gris) est surmontée par une ligne grise à variation saisonnière représentant le seuil de détection des valeurs suspectes (cerclées de noir et indexées). En bas, la limite de détection (avec son décrochement à partir de 2008) est représentée par une ligne noire constante et délimite la partie des données censurées. La procédure de remplacement du modèle statistique est signifiée par une ligne noire à variation saisonnière.

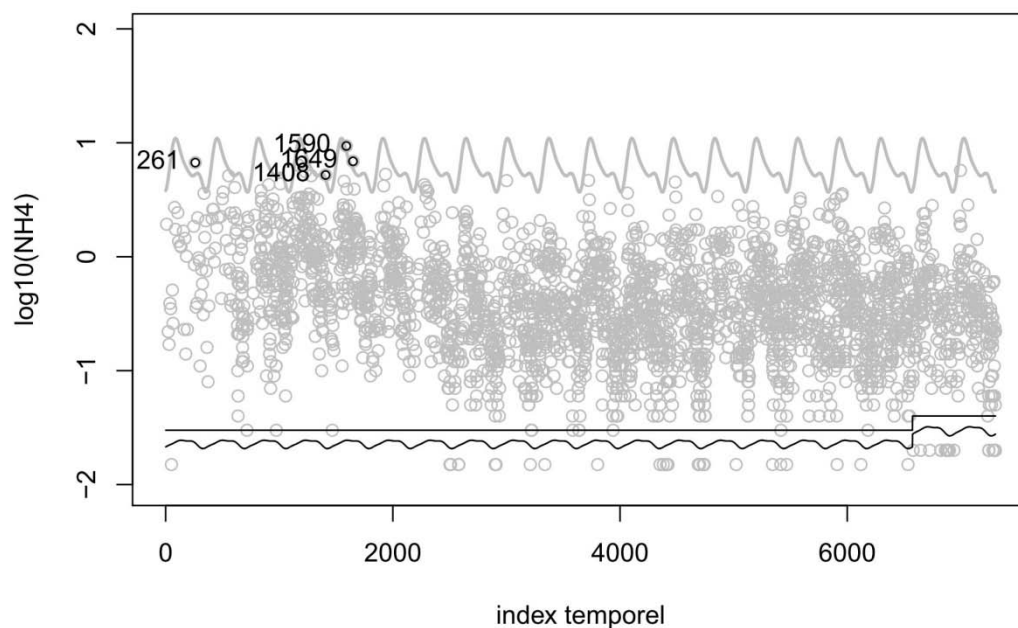


Figure 2-11 : Identification des valeurs suspectes et détermination des valeurs de remplacement pour la série des concentrations en \log_{10} de NH_4^+ entre 1990 et 2008. La série de données (rond gris) est surmontée par une ligne grise à variation saisonnière représentant le seuil de détection des valeurs suspectes (cerclées de noir et indexées). En bas, la limite de détection (avec son décrochement à partir de 2008) est représentée par une ligne noire constante et délimite la partie des données censurées. La procédure de remplacement du modèle statistique est signifiée par une ligne noire à variation saisonnière.

Le modèle statistique a été appliqué à l'ensemble de la base de données, en utilisant les concentrations non agrégées des retombées atmosphériques, mesurées par les trois observatoires, sur les périodes d'échantillonnages définies Tableau 2-2. L'identification des valeurs suspectes est réalisée en simultanée. Il existe 330 valeurs suspectes (0,18%) sur 184 320 mesures de l'observatoire MERA, 67 (0,41%) pour 16 312 mesures de l'observatoire BAPMoN et 261 (0,43%) pour 60 416 mesures de l'observatoire CATAENAT. Les résultats sont présentés selon différents critères : les observatoires, les espèces ioniques et les périodes d'échantillonnage. La Figure 2-12 montre que sur les trois observatoires, moins de 1 % des mesures de chaque espèce ionique sont identifiées comme des valeurs suspectes. Sur les observatoires CATAENAT et BAPMoN, le nombre de valeurs suspectes détectées par espèce ionique est supérieur à celui identifié pour l'observatoire MERA. Les espèces ioniques qui comportent le plus de valeurs suspectes sont les ions sulfate (SO_4^{2-}), nitrate (NO_3^-), calcium (Ca^{2+}), potassium (K^+) et ammonium (NH_4^+). Pour l'observatoire MERA, le nombre maximal est 0,40 % de valeurs suspectes pour les mesures de Ca^{2+} .

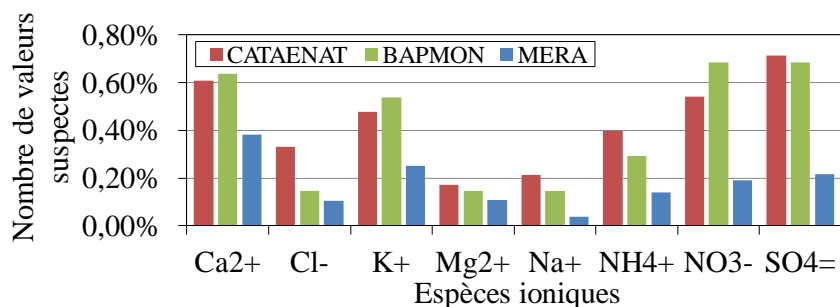


Figure 2-12 : Nombre de valeurs suspectes identifiées selon les espèces ioniques des retombées atmosphériques sur les observatoires

La Figure 2-13 représente les valeurs suspectes détectées par année d'échantillonnage. Assez logiquement, il existe une plus forte présence de valeurs suspectes dans les mesures réalisées lors de la mise en place des observatoires. Notamment, 2,2 % des mesures de l'année 1993 pour l'observatoire CATAENAT sont considérées comme des valeurs suspectes. De la même manière, plus de 1 % des mesures BAPMoN de chacune des années 1991, 1992 et 1993 sont détectées comme des valeurs suspectes.

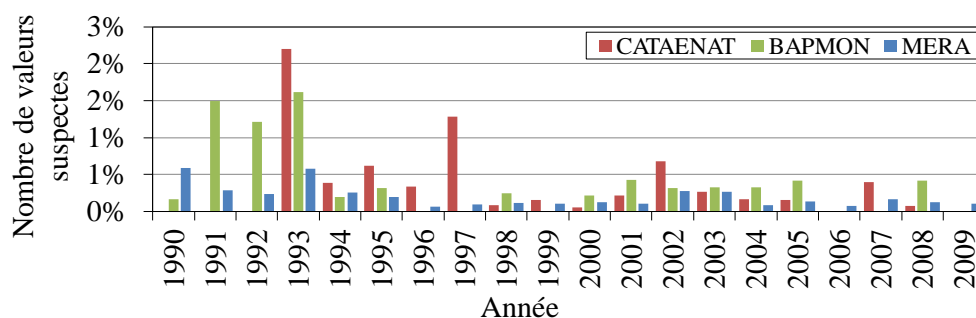


Figure 2-13 : Nombre de valeurs suspectes identifiées selon les années d'échantillonnage des retombées atmosphériques sur les observatoires

2.2 Estimation des incertitudes

L'incertitude de mesure est définie comme « un paramètre associé au résultat d'une mesure, qui caractérise la dispersion des valeurs et pourrait être raisonnablement attribué au mesurande » (EURACHEM, 2000). L'incertitude de mesure des retombées atmosphériques va permettre d'une part, d'estimer la fiabilité des résultats et, d'autre part, d'analyser le processus de mesure dans son ensemble. Comme la base de données est issue de trois observatoires, cette démarche vise à associer, à chaque donnée de mesure, une incertitude reflétant la qualité de la donnée suivant les observatoires et les méthodes. L'estimation de l'incertitude présentée ensuite s'appuie sur le « guide pour l'expression des incertitudes de mesure (NF-ENV-13005, 1999). Le résultat de mesure est égal à la concentration C_i analysée pour une espèce ionique i dans un échantillon de pluie exprimé en mg.l^{-1} . Si le calcul de l'incertitude s'élargit aux dépôts, le mesurande est égal au dépôt D_i (en mg.m^{-2}) calculé pour un composé i à partir de sa concentration C_i dans l'échantillon et de la hauteur de pluie mesurée Pl .

2.2.1 Analyse des sources d'influence

L'étude du processus de mesure depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse permet de dresser un bilan des différents facteurs d'influence de la méthode. Ceux-ci sont représentés par le diagramme des causes et des effets (Figure 2-14).

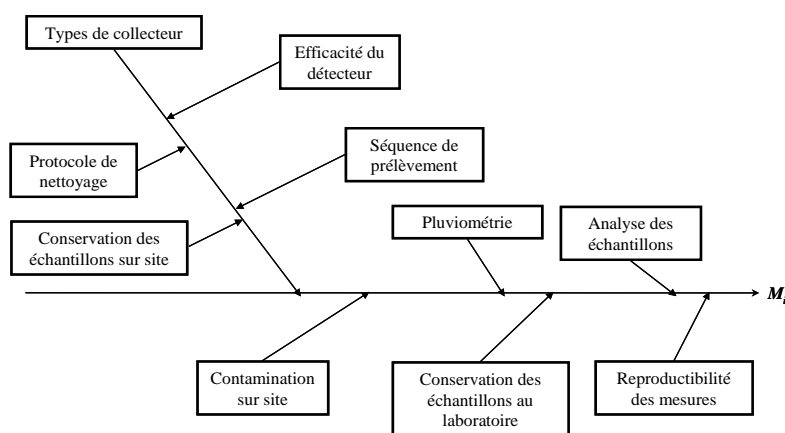


Figure 2-14 : Diagramme des causes et des effets pour la mesure des espèces ioniques dans les retombées atmosphériques

Certaines sources d'incertitudes sont quantifiées à partir d'expériences spécifiques, comme l'efficacité des détecteurs ou la conservation d'échantillons sur site et au laboratoire. D'autres sont estimées à partir des tolérances retenues dans le protocole de mesure, comme le contrôle de l'étalonnage des pluviomètres ou des chaînes analytiques, les tolérances ayant été définies à partir de l'expérience. Enfin, les incertitudes à caractère aléatoire, comme la répétabilité analytique, la répétabilité du système de prélèvement et la contamination, sont intégrées dans la composante reproductibilité de la méthode. Celle-ci est déterminée à partir des résultats des prélèvements parallèles effectués sur site.

Compte tenu de la définition du mesurande, en considérant les différentes sources d'incertitude reportées Figure 2-14 et la loi de propagation des variances (NF-ENV-13005, 1999), l'incertitude-type sur la concentration $u(C_i)$ est déterminée à partir de l'expression :

$$u^2(C_i) = u_{conservation}^2 + u_{analyse}^2 + u_{efficacité-détecteur}^2 + u_{reproductibilité}^2 \quad (\text{Eq. 27})$$

En appliquant la loi de propagation des variances, l'incertitude-type sur le dépôt $u(D_i)$ est obtenue à partir de l'expression :

$$u^2(D_i) = (Pl)^2 \times u^2(C_i) + (C_i)^2 \times u^2(Pl) \quad (\text{Eq. 28})$$

2.2.1.1 Incertitude-type de reproductibilité ($u_{reproductibilité}$)

Selon le guide ISO/CEI-99:2007, la reproductibilité est définie par « la fidélité d'une mesure selon un ensemble de conditions de reproductibilité » et les conditions de reproductibilité correspondent à « des conditions de mesurage dans un ensemble de conditions qui comprennent des lieux, des opérateurs et des systèmes de mesure différents, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires. ». La reproductibilité peut être évaluée en étudiant la dispersion des résultats entre deux mesures d'appareils identiques, co-localisés sur un même site de prélèvements. Ces derniers sont soumis aux mêmes effets aléatoires pour l'intégralité de la méthode, depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse (répétabilité analytique, contaminations, transport etc.). Le calcul de l'incertitude-type de reproductibilité est alors basé sur l'analyse des différences entre les couples de valeurs mesurées (Sirois and Vet, 1994). Il correspond en absolu ou relatif aux termes : *M.MAD* (Modified Median Absolute Difference) et *CoV* (Coefficient of Variation) qui estiment la dispersion des différences entre des couples de mesure. Ces deux paramètres sont non paramétriques et sont donc robustes aux données extrêmes (EMEP, 1996).

Le matériel de collecte des retombées humides, utilisé sur l'observatoire MERA, a fait l'objet d'une intercomparaison sur le site WM08RE, entre juillet 2004 et mai 2005, pour le collecteur NSA182-S du constructeur Eigenbrodt et sur le site WM32PE, entre juillet 1999 et Avril 2000, pour le collecteur du constructeur Précis Mécanique. Concernant les collecteurs de retombées atmosphériques totales, de type jauges d'Owen, mis en place depuis 1993 sur l'observatoire CATAENAT, nous avons réalisé une intercomparaison entre septembre 2010 et juin 2011, sur un site expérimental localisé à l'École des Mines de Douai. Les coefficients de variation, *CoV*, déterminés à partir de ces données, sont reportés dans le Tableau 2-7.

Tableau 2-7 : Coefficients de variation en % et (nombre de couples) des paramètres physico-chimiques et de la hauteur de pluie (PI) selon les types de collecteur

Type de collecteur	PI	H ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Précis mécanique (MERA <1997 & BAPMoN <2005)	8,0 (84)	16,2 (84)	17,3 (84)	8,9 (84)	5,6 (84)	16,3 (84)	21 (84)	19,1 (84)	18,2 (84)	11,5 (84)
NSA-181S Eigenbrodt (MERA >1997)	4,4 (149)	12,7 (127)	5 (124)	6,5 (127)	5,9 (127)	8,8 (127)	9,2 (120)	24,2 (104)	21 (98)	15 (126)
jauge d'Owen (CATAENAT)	1,7 (20)	12,4 (20)	4,4 (20)	1,2 (20)	3,5 (20)	5,3 (20)	6,3 (20)	4,0 (20)	6,2 (20)	1,5 (20)

Concernant les mesures de retombées humides de CATAENAT, nous n'avons pas de données de comparaison de deux collecteurs APS (Acid Precipitation Sampler) du constructeur Andersen et de deux collecteurs UNS130-E du constructeur Eigenbrodt. Compte tenu de leur principe technique proche, nous considérerons donc que les incertitudes de reproductibilité sont respectivement les mêmes que celles du collecteur du constructeur Précis Mécanique et celle du NSA-181 de Eigenbrodt. De même pour l'observatoire BAPMoN, nous n'avons pas de données représentatives pour le collecteur mis en place à partir de 2005. L'incertitude de reproductibilité, associée à la méthode utilisant ce collecteur, est considérée égale à celle du collecteur du constructeur Précis Mécanique.

2.2.1.2 Incertitude liée à l'efficacité du détecteur ($u_{\text{détecteur}}$) pour les collecteurs de retombées humides

L'efficacité de collecte des événements pluvieux dépend du type de détecteur installé sur le collecteur (Plaisance et al., 1998). Les trois types de détecteurs, utilisés sur les observatoires sont : le détecteur Précis Mécanique (PM) utilisé pour BAPMoN de 1990 à 2005 et pour MERA de 1990 à 1997 ; le détecteur Eigenbrodt RS85 utilisé pour BAPMoN après 2005 et pour MERA après 1997 et le détecteur IRSS88 utilisé sur l'observatoire CATAENAT après 2003. Les efficacités de collecte entre les trois détecteurs sont assez proches (Plaisance et al., 1998) : soit 89,4 % du volume de retombées atmosphériques humides collectées avec le détecteur PM ; 90,9 % avec le collecteur IRSS88 et 96 % avec le détecteur RS85.

Les concentrations et les dépôts sont généralement comparables pour une majeure partie des ions dans les échantillons journaliers des trois collecteurs équipés de détecteurs différents. Toutefois, pour les ions Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, les concentrations mesurées dans les échantillons collectés avec les détecteurs IRSS88 et PM, sont significativement plus fortes que celles mesurées dans les échantillons collectés avec le détecteur RS85. Le biais positif, estimé par Plaisance et al (1998), est en moyenne de 20 % en raison de la matière particulaire d'origine crustale déposée en dehors des événements pluvieux, il est plus ou moins important suivant les délais de fermeture des collecteurs post événement. Contrairement aux espèces terrigènes, l'acidité des échantillons collectés avec les détecteurs PM et IRSS88 est moins forte que celle des échantillons collectés avec le détecteur RS85. Le biais, estimé par Plaisance et al (1998), est voisin de -30 %, ceci est dû à la neutralisation de l'acidité par les composés alcalins apportés par les dépôts secs d'origine terrigène. Les plus grandes variabilités existent pour les ions H⁺,

Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+} (Plaisance et al., 1998, Nilles et al., 1994). Les biais utilisés pour chaque espèce dans le calcul des incertitudes, sont tous issus de la publication de Plaisance et al (1998) en prenant le détecteur RS85 comme référence. L'incertitude liée à l'efficacité du détecteur est estimée en considérant le biais relatif pour une espèce comme une erreur maximale potentielle :

$$u_{\text{détecteur}}^2 = \left(\frac{1}{3}\right) \times (\text{biais})^2 \quad (\text{Eq. 29})$$

$u_{\text{détecteur}}$ est donc calculée suivant l'historique et la configuration des sites.

2.2.1.3 Incertitude due à la conservation des échantillons ($u_{\text{conservation}}$)

L'échantillon de retombées atmosphériques humides ou totales est soumis à plusieurs facteurs climatiques et biologiques, qui vont potentiellement faire évoluer sa chimie. En effet, les modifications chimiques que peuvent subir un échantillon de pluie sont causées essentiellement par des variations de concentration des espèces SO_4^{2-} , NH_4^+ et H^+ . Les concentrations de SO_4^{2-} tendent à augmenter au cours du temps. NH_4^+ et H^+ ont des concentrations qui diminuent et qui augmentent respectivement car ils participent à la réaction de nitrification. Cette réaction n'est pas limitée par la lumière mais par le pH, la température et la teneur en oxygène dissous de la solution (Andersson and Rosen, 1990). Le taux de nitrification est optimum à des températures comprises entre 15 et 35. Painter and Loveless (1983) ont montré que le taux de nitrification diminue entre pH 6,7 et pH 6,3, et à pH 5, la nitrification n'est plus réalisée par les bactéries nitrifiantes.

L'estimation de l'incertitude due à la conservation est évaluée à partir des résultats de Gest (1996), sachant que les conditions de conservation sont de plusieurs types :

- la conservation au laboratoire sera toujours la même, les échantillons sont réfrigérés et à l'abri de la lumière. D'après le suivi qualité, le délai moyen d'analyse entre l'arrivée d'un échantillon et son analyse est égal à 25 jours, de plus le pH et la conductivité sont mesurés dans un temps très court avant l'analyse (le même jour) ;
- le transport des échantillons (réfrigéré ou pas), de durée moyenne inférieure à 2 jours, n'est pas pris en compte ;
- la conservation sur site dépendra des caractéristiques du collecteur. Elle est calculée sur une période de 7 jours, correspondante au temps d'exposition maximum d'un échantillon sur le terrain. Les échantillons sont maintenus à $+4^\circ\text{C}$ pour le collecteur NSA181-S Eigenbrodt (MERA) ; ou à température ambiante et à l'obscurité pour les collecteurs Précis-Mécanique et pour le dernier collecteur BAPMoN et pour UNS130-E Eigenbrodt ; ou à température ambiante pour les jauges d'Owen (retombées totales). Dans ce dernier cas, l'évolution sera considérée comme similaire à celle d'un échantillon de retombées humides à température ambiante. Nous estimons qu'un échantillon de retombées totales évoluera de la même manière

même si cela peut introduire un biais, car comme nous l'avons vu plus haut, la présence d'éléments terrigènes influence fortement le pH dans les échantillons.

Les variations relatives prises en compte pour le calcul d'incertitude sont présentées Figure 2-15 par la médiane du taux d'évolution sur plusieurs essais. La température ambiante considérée dans ces essais est voisine de 20°C. Sur la période de 7 jours (n=15), les variations des concentrations de SO_4^{2-} ne sont pas significatives entre les différents modes de conservation, mais sur une période 25 jours, le mode de conservation réfrigéré tend à minimiser les évolutions. De manière générale, l'échantillon réfrigéré à +4°C est mieux protégé des évolutions chimiques que les deux autres.

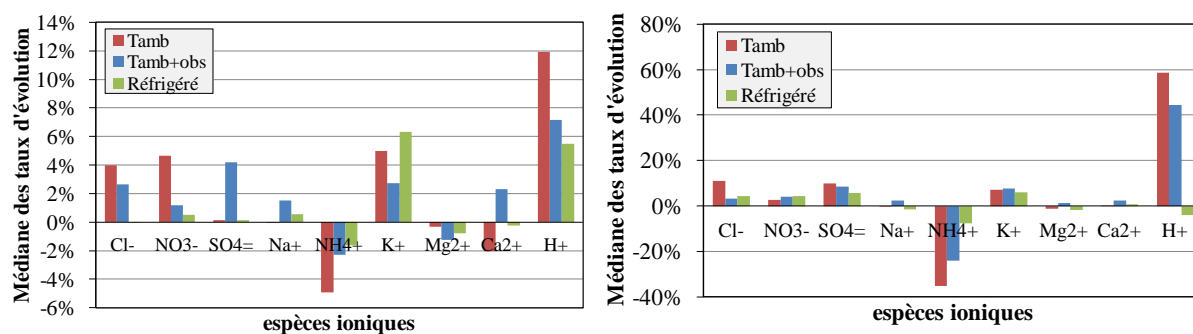


Figure 2-15 : Médiane des taux d'évolution des concentrations en espèces ioniques pour une période de conservation de 7 jours (gauche) et de 25 jours (droite).

Le mode de conservation, sur site et au laboratoire, influencera majoritairement les ions NH_4^+ et H^+ . Les variations de concentrations pour ces ions sont plus fortes pour la période de 25 jours. Pour la conservation au laboratoire (condition réfrigérée +4°C et 25 jours de délai), les biais utilisés dans le calcul des incertitudes sur les concentrations mesurées, seront de -4 % pour H^+ et -8 % pour NH_4^+ . Pour la conservation sur site, les biais utilisés dans le calcul des incertitudes sur les concentrations mesurées seront :

- pour les échantillons réfrigérés à +4°C (collecteur NSA182-S Eigenbrodt), de +5 % pour H^+ et de -2 % pour NH_4^+ ;
- pour les échantillons maintenus à température ambiante et à l'obscurité (pour les collecteurs Précis-Mécanique, nouveaux BAPMoN et UNS130-E Eigenbrodt), de +7 % pour H^+ et de -2 % pour NH_4^+ ;
- pour les échantillons maintenus à température ambiante pour les jauges d'Owen (retombées totales), de +12 % pour H^+ et -5 % pour NH_4^+ .

L'incertitude liée à la conservation est donc estimée par espèce à partir de la médiane du taux d'évolution potentiel suivant l'expression :

$$u_{\text{conservation}}^2 = \left(\frac{1}{3}\right) \times (\text{médiane})^2 \quad (\text{Eq. 30})$$

2.2.1.4 Incertitude-type liée à l'analyse (u_{analyse})

Depuis le début des années 90, les méthodes de détermination des concentrations ioniques dans des échantillons liquides ont évolué. Dans le cas des observatoires BAPMoN, MERA et CATAENAT, jusqu'en 2007, les analyses ont été réalisées par le même laboratoire, SGS Multilab. L'Annexe 1 résume l'ensemble des six techniques analytiques, mises en œuvre par SGS Multilab, pour doser les ions dans les retombées atmosphériques. Le choix de la méthode d'analyse est conditionné par l'échantillon (nature, gamme de concentration et matrice) et par les procédures, suivant des normes internationales, nationales ou qui peuvent découler de méthodes standards ayant fait l'objet d'une validation inter-laboratoire.

Ne disposant pas de toutes les informations permettant d'estimer l'ensemble des composants d'incertitude des différentes méthodes analytiques, nous nous sommes appuyés sur les résultats d'exercices d'intercomparaisons organisés par EMEP. Ces exercices permettent d'obtenir une erreur systématique et une erreur aléatoire. Les différents exercices de comparaison interlaboratoire, organisés depuis les années 1990, couvrent l'ensemble des méthodes qui ont été utilisées dans le cadre des analyses MERA, CATAENAT et BAPMoN. Pour une méthode, le biais relatif (erreur systématique) et l'écart-type relatif (erreur aléatoire) ont été moyennés sur l'ensemble des laboratoires, utilisant cette même méthode, après avoir exclu les valeurs extrêmes (supérieures à ou inférieures à 15 % d'erreur). Afin d'avoir une bonne représentativité de l'ensemble des méthodes utilisées, les résultats de la 19^{ème} comparaison interlaboratoire EMEP ont été utilisés (Uggerud et al., 2002). Les incertitudes, associées à chacune des méthodes, sont présentées dans le Tableau 2-8, elles résultent de la somme quadratique de l'erreur aléatoire et de l'erreur systématique.

Tableau 2-8 : Résultats d'incertitude liée à la méthode d'analyse (en %) issus de Uggerud et al. (2002)

	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺	K ⁺
CI	1,76	2,27	3,77	1,79	1,87	4,90	3,12	5,88
AAS				3,83	3,88		4,61	5,69
AES				4,26	3,58		4,13	6,67
FIA			2,38					
IND			2,59					
NES			2,63					

Légende : CI : chromatographie ionique
 AAS : spectrométrie d'absorption atomique
 AES : spectrométrie d'émission atomique
 FIA : spectrométrie à flux continu
 NES : spectrophotométrie au réactif de Nessler
 IND : spectrophotométrie au bleu d'indophénol

2.2.2 Expression de l'incertitude sur la concentration en espèces ioniques

L'incertitude finale est exprimée en relatif car elle est dépendante du niveau de concentration mesurée. Cependant, l'incertitude est à considérer différemment lorsque les concentrations mesurées sont très faibles en particulier au voisinage de la limite de détection analytique. Une contribution constante à l'incertitude globale doit être envisagée comme valeur seuil de l'incertitude (EURACHEM, 2000). L'incertitude $U(X)$ peut alors être exprimée sous la forme d'une combinaison, entre une contribution proportionnelle (s_1) à la concentration et une contribution constante (s_0) :

$$U(X) = s_0 + s_1 \times X \text{ et } s_0 = \frac{LD}{3} \quad (\text{Eq. 31})$$

avec LD la limite de détection de la méthode pour une espèce. Les limites de détection analytiques sont présentées par période dans l'Annexe 3. Dans l'équation 10, $s_1 = 2 \times u(C_i)$ représente l'incertitude relative élargie, déterminée par combinaison des composantes d'incertitude décrites précédemment.

La Figure 2-16 représente la part relative s_1 de l'incertitude sur la concentration mesurée par espèce ionique suivant les évolutions techniques des collecteurs. Quel que soit l'observatoire, s_1 est plus faible (< 20 %) pour SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ . s_1 est en revanche plus élevé pour les cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

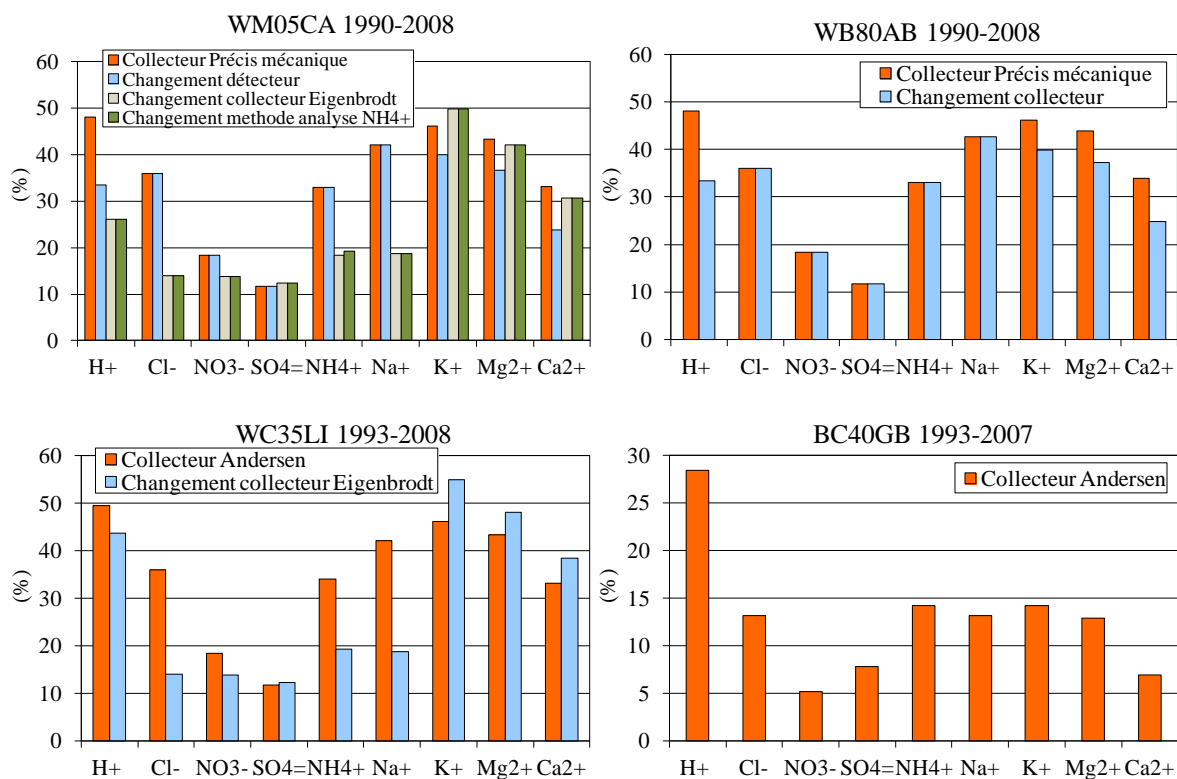


Figure 2-16 : Part relative d'incertitude s_1 et les évolutions techniques suivant quatre sites des observatoires

En lien avec ces observations, l'acidité, à savoir la concentration en protons, présente une incertitude relative voisine de 50 %. Ces figures montrent également que les valeurs de s_1 sont similaires pour les collecteurs de retombées humides, les collecteurs de retombées totales présentent des incertitudes relatives nettement moindres pour toutes les espèces. Pour ces collecteurs sans détecteur plus sujets aux risques de contamination mais plus simples de fabrication, la reproductibilité estimée, à partir d'essais co-localisés, est inférieure à 6,5 %. En revanche, elle dépasse 15 % pour les collecteurs de retombées humides, potentiellement en raison du système d'ouverture.

Pour les collecteurs de retombées humides des observatoires MERA et CATAENAT, cette analyse fait apparaître une baisse significative de l'incertitude relative pour Cl^- , H^+ et NH_4^+ suite aux changements de détecteur puis de collecteur (Tableau 2-3). L'évolution des matériels a permis d'améliorer l'efficacité de collecte, de limiter les problèmes de contamination et de conservation des échantillons. Cette évolution technique n'est pas visible pour l'observatoire BAPMoN.

2.2.3 Analyse des contributions des différentes composantes d'incertitudes

Les Figure 2-17 à Figure 2-19 présentent les contributions (en variance) des différentes composantes d'incertitude. La reproductibilité est la composante majoritaire dans tous les cas. Elle intègre tous les effets aléatoires, la contamination, la répétabilité du prélèvement à l'analyse, l'environnement, le facteur humain, etc. Le mode d'évaluation des effets aléatoires devrait permettre en toute rigueur de différencier la répétabilité de la partie prélèvement et de la partie analyse. De même, la composante d'incertitude, liée à la contamination, pourrait être évaluée séparément. Ces évaluations nécessiteraient beaucoup de temps et le choix s'est porté sur une évaluation à partir des mesures dupliquées. Cette méthode est une approche par excès, qui surestime probablement cette composante, mais qui intègre l'ensemble des effets.

Cette étude montre que la composante d'incertitude, liée à l'analyse, contribue faiblement à l'incertitude finale. Dans le cas des ions H^+ , l'incertitude est surtout portée par la reproductibilité et le détecteur, rendant insignifiante la partie analyse. Les changements de méthode ont peu d'effet sur l'incertitude. En revanche, le détecteur initialement utilisé sur les observatoires MERA et BAPMoN, présentait une contribution importante, en particulier pour les cations plutôt terrigènes K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et l'acidité. L'incertitude sur la conservation a contribué faiblement pour NH_4^+ et l'acidité, pour devenir non significative avec les nouveaux collecteurs.

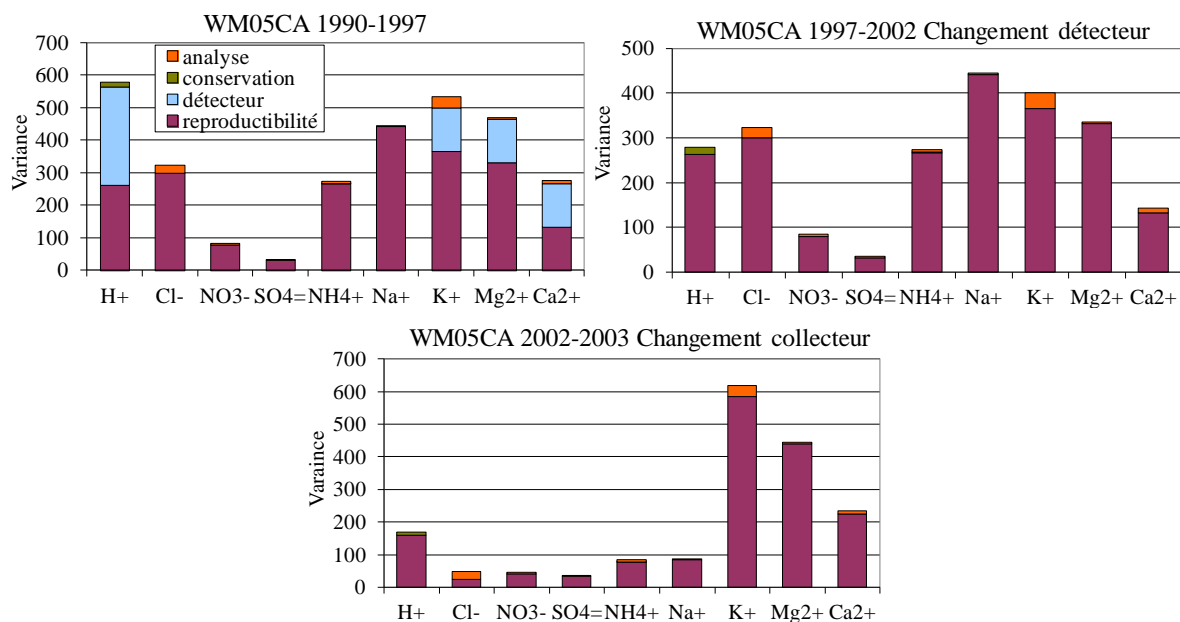


Figure 2-17 : Contributions (en variance) des composantes d'incertitude suivant la configuration technique pour l'observatoire MERA

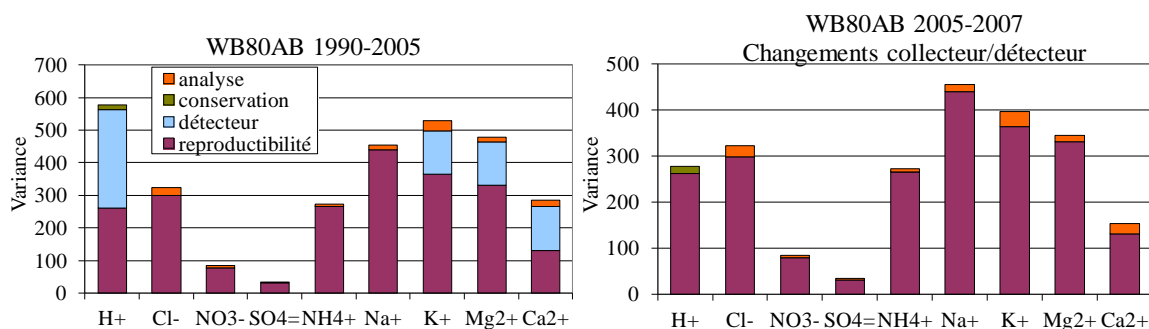


Figure 2-18 : Contributions (en variance) des composantes d'incertitude suivant la configuration technique pour l'observatoire BAPMoN

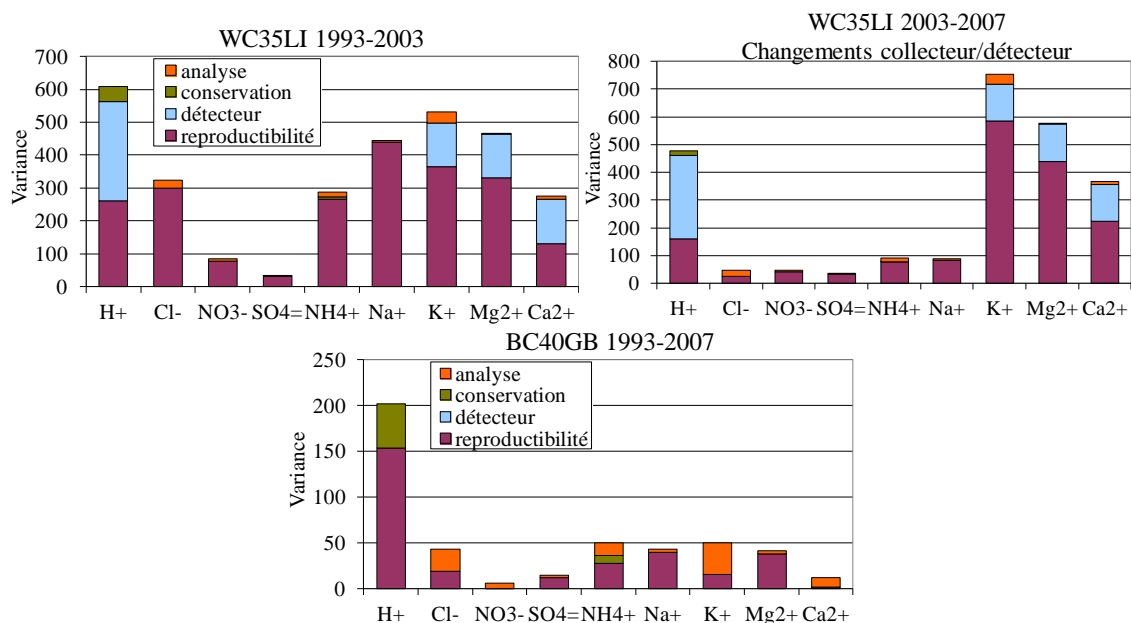


Figure 2-19 : Contributions (en variance) des composantes d'incertitude suivant la configuration technique pour l'observatoire CATAENAT

2.2.4 Incertitude sur la pluviométrie

La hauteur de pluie est mesurée avec des pluviomètres installés à proximité des collecteurs. Différents modèles ont été utilisés sur les trois observatoires (Figure 2-6). Les erreurs sur cette mesure peuvent être dues à l'étalonnage des instruments ou à des facteurs externes, les plus importantes étant liées à l'environnement et au vent. Ainsi pour certains sites de mesure, Météo France estime qu'il peut exister une erreur maximale de 30 % à des intensités de vent supérieures à 10 m.s⁻¹ (Leroy, 2000).

2.2.4.1 Pluviomètres à augets

Suivant les recommandations de Météo France (Leroy, 2000), l'incertitude sur la hauteur de pluie, issue des pluviomètres à augets, est fonction de trois termes : le volume minimal d'enregistrement, l'erreur systématique (liée à l'étalonnage) et l'erreur aléatoire (effet du vent, intensité de la pluie par ex.). Sur les observatoires BAPMoN et MERA, l'erreur aléatoire est calculée à partir d'une étude de reproductibilité des mesures de deux pluviomètres à augets co-localisés (volume minimal de 0,2 mm), réalisée en 2010 et 2011, sur deux sites de l'observatoire MERA. L'erreur systématique est liée à la tolérance acceptée lors de l'opération d'étalonnage. Pour le pluviographe et le pluviomètre à augets sur les observatoires MERA et BAPMoN, la tolérance est fixée à 4 basculements sur 50, quel que soit le volume de l'auget. L'incertitude est déterminée à partir de cette tolérance, qui est divisée par $\sqrt{3}$. L'incertitude u , résultante de la racine carrée de la somme quadratique des erreurs aléatoires et systématiques (tolérance), liée à la mesure de la hauteur de pluie par pluviomètres à augets de 0,2 et 0,5 mm, sur les observatoires BAPMoN et MERA, est de 11%. Pour les pluviomètres à augets, l'incertitude sur la hauteur de pluie mesurée est toutefois dépendante du volume minimum nécessaire pour remplir l'auget, autrement dit la limite de détection du pluviomètre. Une contribution constante à l'incertitude globale peut alors être envisagée comme valeur seuil de l'incertitude (EURACHEM, 2000). L'incertitude s'exprime sous la forme d'une combinaison entre une contribution proportionnelle à la hauteur de pluie et une contribution constante basée sur la limite de détection :

$$u(Pl) = t_0 + t_1 \times Pl \text{ et } t_0 = \frac{V_{\text{augets}}}{3} \quad (\text{Eq. 32})$$

avec V_{augets} étant égal à 0,2 ou 0,5 mm suivant le pluviomètre et $t_1 = u$

2.2.4.2 Pluviomètre à lecture directe

Pour l'observatoire CATAENAT, équipé de pluviomètres à lecture directe, l'erreur aléatoire est considérée comme nulle. L'erreur systématique correspond aux approximations de lecture directe sur l'appareil (fonction de la hauteur de pluie). Leroy (2000) indique que l'erreur de lecture est de 0,25 mm pour $Pl < 10$ mm et 0,5 mm pour $Pl > 10$ mm. Dans ce cas :

$$u(Pl) = \begin{cases} \frac{0,25}{\sqrt{3}} \text{ pour } Pl < 10 \text{ mm} \\ \frac{0,5}{\sqrt{3}} \text{ pour } Pl > 10 \text{ mm} \end{cases} \quad (\text{Eq. 33})$$

3. Cohérence entre les sites suivant leurs profils chimiques

Les analyses exploratoires multidimensionnelles ont pour but de décrire et de synthétiser l'information contenue dans un vaste tableau de données (Lebart et al., 2006). Dans ce cadre, la classification hiérarchique ascendante est largement utilisée pour réduire la complexité des données observées (Plaisance et al., 1996a, Avila and Alarcon, 1999, Celle-Jeanton et al., 2009, Akbal et al., 2011). Cette analyse statistique permet de déterminer des comportements similaires entre plusieurs sites d'observation. Les outils statistiques multivariés, qui ont été appliqués dans cette partie, sont présentés en détail en Annexe 4. L'objectif est d'examiner la cohérence spatiale, à grande échelle, des composants chimiques des retombées atmosphériques, à travers le territoire français et à partir des regroupements de sites ayant des caractères chimiques proches. Cette analyse permet en particulier d'étudier la cohérence spatiale des sites proches géographiquement, appartenant à des observatoires différents, qui devraient présenter une composition ionique des retombées atmosphériques assez voisine. Les sites peuvent être comparés sur la base d'une analyse espèce par espèce. Mais il est également intéressant de comparer et regrouper les sites suivant leur profil chimique.

3.1 Description des données et élaboration des profils chimiques

L'analyse par classification hiérarchique ascendante permet de regrouper des individus (sites de mesure) dans des classes, sur la base de ressemblances déterminées à partir des variables (espèces ioniques), définissant ces individus. La classification hiérarchique ascendante a été effectuée à partir des données des trois observatoires, sur les concentrations moyennes pondérées des ions non marins SO_4^{2-} , des ions NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- et Na^+ , des ions non marins terrigènes Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , et des ions H^+ sur la période 1995-2007. Cette période a été choisie puisqu'elle est commune à tous les sites, et que certains sites ont été opérationnels tardivement, par exemple WM32PE (Tableau 2-2). Préalablement à l'analyse multivariée, il pourra être utile de standardiser les données, de manière à rendre comparables des variables qui peuvent présenter, pour des raisons d'échelle de variations, des moyennes et des variances très différentes. Les données ont donc été centrées et réduites (Annexe 4).

Les concentrations non marines des retombées atmosphériques humides et totales, mesurées sur les sites des trois observatoires, sont considérées comme les variables des profils chimiques. Un profil chimique est établi pour chaque site à partir des concentrations moyennes pondérées 1995-2007 standardisées des ions (Annexe 4). La représentation du profil est donnée par un graphique en étoile, qui est un outil de visualisation des ressemblances entre différents sites, décrits par plusieurs variables ioniques. Dans notre cas, une « étoile » représente le profil chimique d'un site. Chaque étoile est constituée d'une série de raies partant d'un point central, dont la longueur de raie est proportionnelle à la valeur de concentration d'un ion donné.

3.2 Identification de sites atypiques

A partir des données de la période 1995-2007, qui se composent de 47 individus (les sites de mesure) et de 9 variables (les ions), la classification ascendante hiérarchique a donc été appliquée. L'arbre de classification obtenu est présenté Figure 2-20 (haut). On observe deux groupes de deux (1,2) et (3,4) assez homogènes et un dernier plus distinct (gr5) qui s'agrège en dernier. Les sauts de dissimilarité sont compris entre les nœuds 90 et 93. Le groupe 4 comprend deux sites, il est assez éloigné du groupe 3. En conséquence, pour affiner la classification, les six sites des groupes 4 et 5 ont été extraits de l'analyse (BC85DM, BC17GO, BC20EV, WC20EV, BC05CR et WM05CA).

3.3 Liens entre la localisation géographique et les profils chimiques

Une seconde classification hiérarchique ascendante a donc été réalisée avec 41 sites, toujours sur neuf variables ioniques. Le dendrogramme permet d'obtenir six groupes (Figure 2-20, bas). Nous considérerons donc ces six groupes, auxquels s'ajoutent les deux groupes précédents.

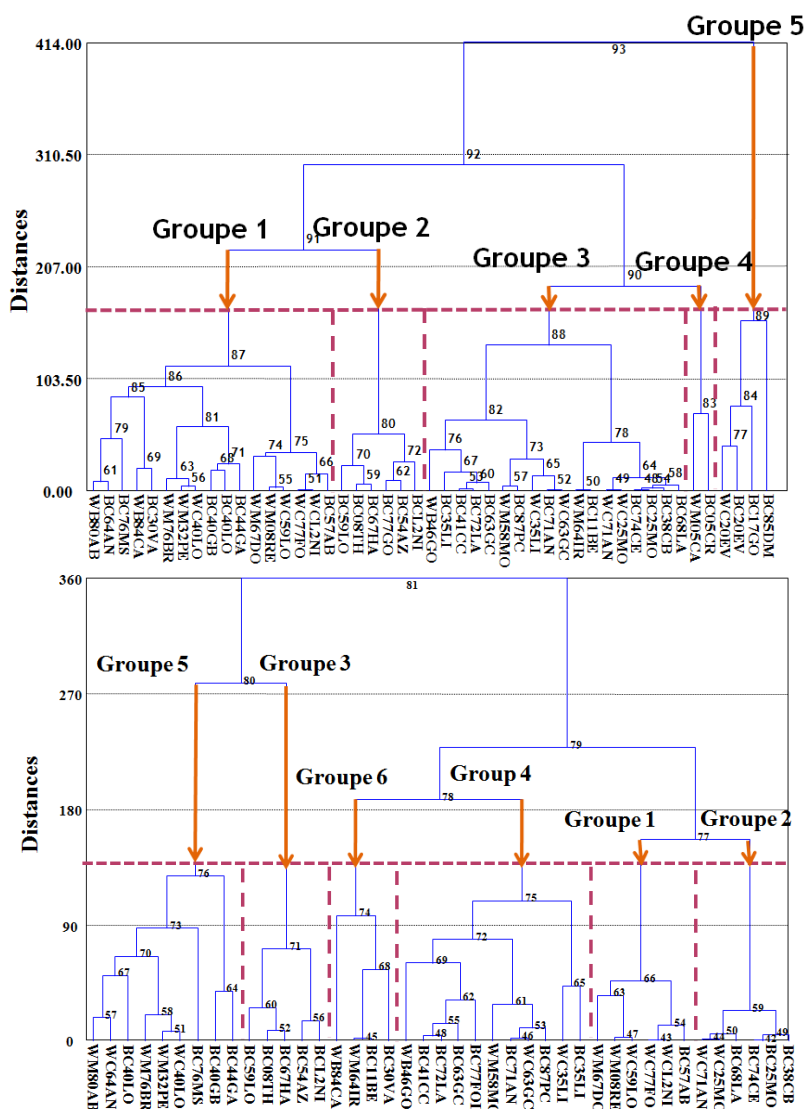


Figure 2-20 : Dendrogrammes obtenus à partir des profils chimiques des 47 sites (haut) et des 41 sites (bas)

Les groupes de sites sont reportés sur la carte Figure 2-21 et colorés suivant leur appartenance. L'Annexe 5 résume les groupes d'appartenance des sites. Les profils chimiques moyens des huit groupes sont présentés sous forme de graphiques en étoile (Figure 2-22). Lorsque les sites présentent des mesures humides et totales de retombées atmosphériques, deux cas peuvent être différenciés :

- les retombées atmosphériques humides et totales présentent des profils chimiques similaires et sont rassemblées dans le même groupe. C'est le cas des sites WC_BC25MO (gr 2), WC_BC35LI (gr 4), WC_BC40LO (gr 4), WC_BC63GC (gr 5) et WC_BC20EV (gr. 8). Alors, le carré des sites est entièrement de la même couleur ;
- les retombées atmosphériques humides et totales ne présentent pas des profils chimiques ressemblants et ne sont pas rassemblées dans le même groupe. C'est le cas de WC_BC71AN, WC_BC77FO, WC_BCL2NI et WC_BC59LO. Alors, la couleur de remplissage du carré est celle du groupe auquel appartient la mesure humide, et la couleur du contour du carré est celle du groupe, auquel appartient la mesure totale.

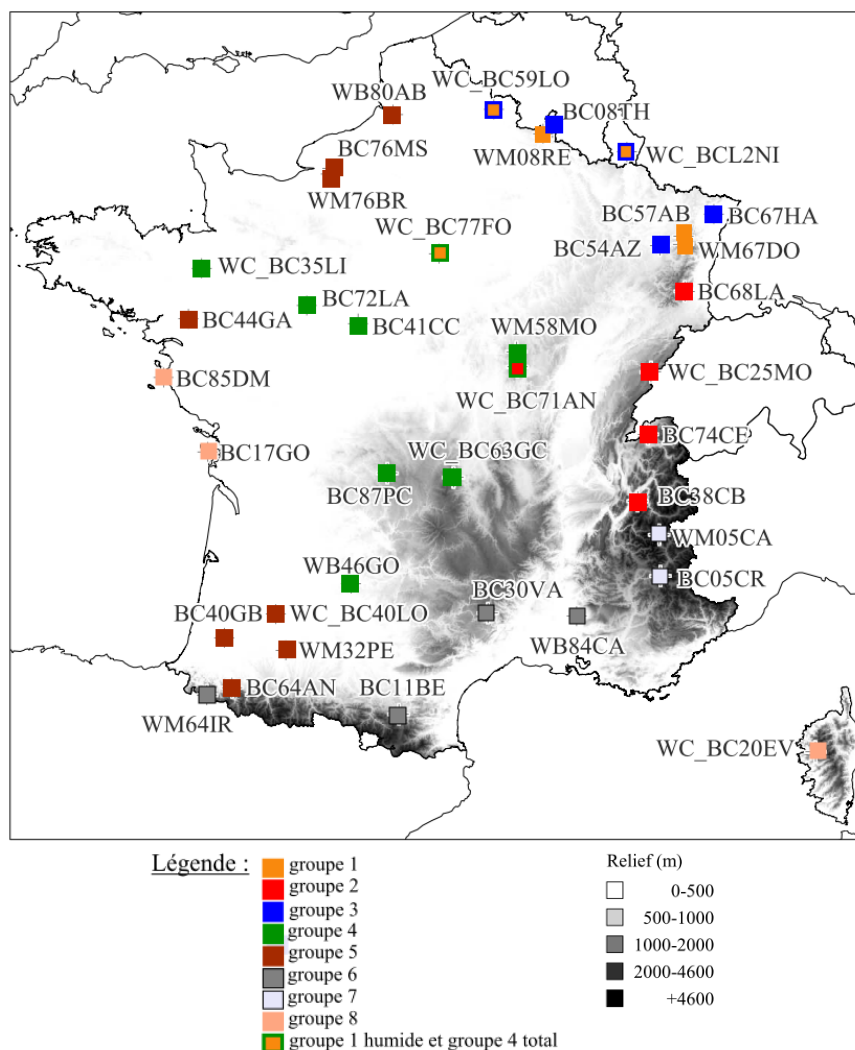


Figure 2-21 : Cartographie des sites regroupés suivant la classification hiérarchique ascendante des profils chimiques.

- **Groupe 1**

Le groupe est constitué de six sites de collecte de retombées humides des observatoires MERA et CATAENAT, localisés au nord et au nord-est de la France, à l'exception d'un site de collecte de retombées totales, BC57AZ, néanmoins localisé à proximité de WM67DO (Figure 2-21). Le profil chimique du groupe est très homogène (Figure 2-22). Il est fortement marqué par une acidité élevée et par les ions anthropiques (NO_3^- , nssSO_4^{2-} et NH_4^+). Sicard (2006) et Plaisance et al (1996b) ont montré que les sites du nord-est de la France ont les profils chimiques les plus forts en composés anthropiques nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ et en H^+ . Ces régions sont souvent exposées aux flux de masses d'air urbaines et industrielles, en provenance de zones à fortes émissions de composés acidifiants de l'Europe du Nord (Charron et al., 2000).

- **Groupe 2**

Ce groupe est constitué de deux sites de collecte de retombées humides et quatre sites de collecte de retombées totales de l'observatoire CATAENAT, localisés sur la partie est de la France (Figure 2-21). Tous les sites du groupe 2 sont localisés en moyenne et haute montagne. Le profil chimique est modérément marqué par les espèces anthropiques (NH_4^+ , NO_3^- , nssSO_4^{2-}) avec une acidité moyennement forte (Figure 2-22). Ce profil est assez similaire à celui du groupe 1. Du fait de leur localisation géographique en altitude, les sites du groupe 2 sont peut être moins influencés par les flux en provenance de l'Europe du Nord.

- **Groupe 3**

Le groupe 3 est composé de cinq sites. Il s'agit essentiellement des sites de mesure de retombées totales, de l'observatoire CATAENAT, tous localisés au nord, nord-est de la France (Figure 2-21). Le profil chimique moyen du groupe est moins acide que le groupe 1 mais avec une présence de NO_3^- et NH_4^+ plus forte (Figure 2-22). La part importante de nssK^+ est à associer à la typologie de la mesure à savoir les retombées totales qui contiennent une part déposée par retombées sèches (Thimonier, 1998), potentiellement issue de sources locales telle que la remise en suspension des particules issues du trafic routier (Nicolas et al., 2011). Les deux sites BCL2NI et BC54AZ s'agrègent tardivement au nœud 71 avec les trois autres sites, l'élément de distinction est l'ion nssK^+ (Figure 2-23).

- **Groupe 4**

Ce groupe comprend onze sites issus des trois dispositifs, plutôt situés au centre de la France (Figure 2-21). Le profil chimique est assez hétérogène concernant NO_3^- et H^+ (Figure 2-22). Il est moins acide en moyenne que les autres groupes et présente une composante NH_4^+ significative. NH_4^+ est souvent l'ion anthropique dont la concentration standardisée est la plus forte.

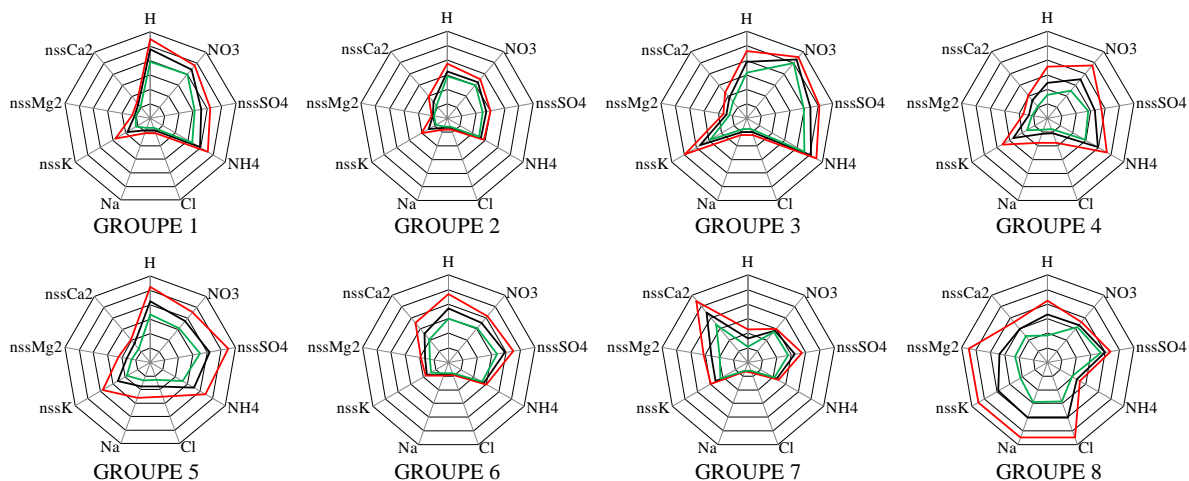


Figure 2-22 : Profils chimiques moyens (noir), maxima (rouge) et minima (vert) des groupes suivant la classification hiérarchique ascendante

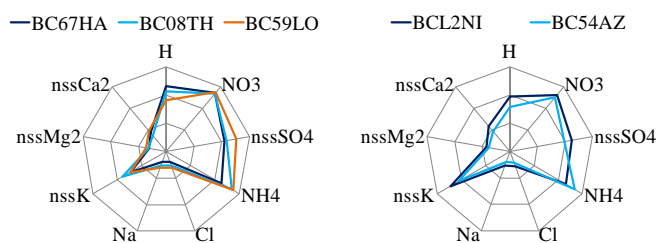


Figure 2-23 : Profils chimiques des sites du groupe 3 suivant la classification hiérarchique ascendante

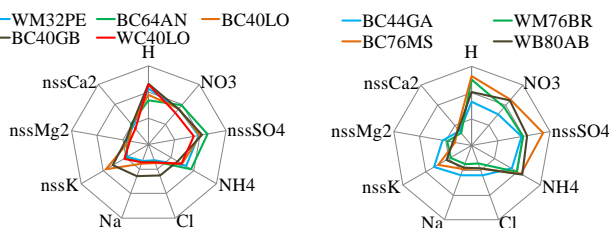


Figure 2-24 : Profils chimiques des sites du groupe 5 suivant la classification hiérarchique ascendante

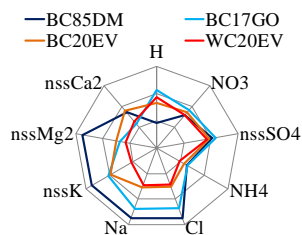


Figure 2-25 : Profils chimiques des sites du groupe 8 suivant la classification hiérarchique ascendante

- **Groupe 5**

Ce groupe est constitué de quatre sites au sud-ouest et de quatre autres sites au nord-est, tous sous l'influence des façades maritimes (Figure 2-21). Ils sont marqués par une acidité et une contribution forte et hétérogène des espèces anthropiques (NH_4^+ , NO_3^- , nssSO_4^{2-}) (Figure 2-22). Sicard (2006) et Plaisance et al (1996b) ont montré que les sites de la moitié ouest et du centre ont des profils particulièrement marqués en NH_4^+ . La fertilisation intensive et les activités d'élevage agricole provoquent des émissions de NH_3 , qui sont à l'origine des ions NH_4^+ dans les retombées atmosphériques. Les régions du Nord-Ouest (Bretagne, Normandie, Nord-Pas-de-Calais) et du Centre (Limousin) et du sud de l'Aquitaine sont les plus émettrices (Wauquiez, 2005). Les sites du sud-ouest sont caractérisés par une composante acide moins forte que les sites du nord-ouest, notamment en ions nssSO_4^{2-} . Il pourrait être logique que ces sites soient influencés par des flux similaires que ceux qui influencent les sites du nord-ouest mais différents selon les zones qu'ils traversent (Figure 2-24).

- **Groupe 6**

Ce groupe comprend quatre sites localisés au sud de la France (Figure 2-21). Le profil chimique du groupe est moyennement acide et comprend une part significative d'espèces terrigènes notamment nssCa^{2+} (Figure 2-22). Les ions Ca^{2+} sont fréquemment identifiés dans les échantillons des retombées atmosphériques comme en provenance d'épisodes de flux de Sud, d'origine saharienne (Avila et al., 1998 ;Calvo et al., 2010).

- **Groupe 7**

Il s'agit de deux sites alpins, regroupant un site de l'observatoire CATAENAT et un de l'observatoire MERA (Figure 2-21). Dans le profil chimique du groupe, la part anthropique est faible contrairement à la part terrigène (nssCa^{2+} , nssMg^{2+} , nssK^+) (Figure 2-22). Du fait de cette localisation orographique, ils peuvent ne pas être influencés par les masses d'air polluées par les activités anthropiques. Notamment en hiver, lorsque la couche limite atmosphérique, où circulent ces masses d'air, est peu épaisse, ces sites pourraient être plutôt en troposphère libre. En revanche, ils peuvent être influencés par des masses d'air en provenance du Sahara, connues pour leurs apports en ions Ca^{2+} , principalement en saison estivale (Rogora et al., 2004).

- **Groupe 8**

Deux sites en façade océanique et un site en façade méditerranéenne constituent ce groupe (Figure 2-21). Les profils chimiques sont fortement hétérogènes mais la contribution de Na^+ et Cl^- est marquée (Figure 2-22). L'influence marine est ici remarquable. Une influence anthropique ou terrigène peut être à l'origine des apports de nssMg^{2+} et nssK^+ sur le site BC85DM (Figure 2-25). Sicard (2006) et Plaisance et al (1996b) ont montré que les sites sous fortes influences marines sont aussi isolés.

3.4 Comparaison des mesures de retombées totales et humides

La classification hiérarchique ascendante a permis de définir que sur certains sites à double mesure, les mesures humides et totales étaient rassemblées dans le même groupe, en moyenne sur la période 1995-2007. Il y a eu de nombreuses études comparant les mesures de retombées atmosphériques totales et humides, dans de nombreuses régions du monde (Stedman et al., 1990, Akkoyunlu and Tayanc, 2003, Staelens et al., 2005, Chantara and Chunsuk, 2008). Ces travaux sont tous arrivés à des conclusions similaires à Cape et al. (2009) :

- la différence entre la composition chimique des retombées totales et humides est très dépendante de la localisation (rurale, suburbaine ou urbaine) et des terrains environnants (arides, prairies, cultures) les collecteurs. En effet, nous arrivons à la même conclusion, lors de l'analyse des résultats de la classification hiérarchique ascendante, en remarquant que certains sites à double mesure sont regroupés dans le même groupe et d'autres dans des groupes différents ;
- les ions dérivés des sols et emportés par le vent, sous forme de particules de grosse tailles, tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , parfois SO_4^{2-} ou les ions provenant des embruns marins (Na^+ , Cl^-) montrent des différences beaucoup plus importantes que pour les ions provenant des gaz ou des particules submicroniques (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}). Pour étudier sur quels éléments les différences entre les retombées humides et totales sont les plus importantes, nous étudierons ci-après les ratios des compositions chimiques ;
- les périodes d'échantillonnages plus longues montrent de plus grandes différences ;
- la conception des échantillonneurs est un facteur important contrôlant la composition chimique des échantillons, des conceptions différentes donnent des résultats différents.

Ces deux derniers points n'ont pas été évalués sur la base de données de l'observatoire CATAENAT.

3.4.1 Ratio des compositions chimiques

Le Tableau 2-9 présente les ratios total/humide des concentrations moyennes pondérées d'ions inorganiques, aux sites à double mesure de l'observatoire CATAENAT, sur la période 1995-2007. L'ion qui présente les ratios les plus importants est l'ion K^+ . En moyenne, sur les neuf sites, les concentrations de K^+ dans les retombées mesurées par des collecteurs totaux sont deux fois plus importantes que celles mesurées dans les collecteurs humides. Ce résultat va dans le même sens que celui de Staelens et al (2005), qui ont calculé un ratio équivalent à 2,28. La valeur minimale est de 1,70 pour le site 20EV. Cependant, les concentrations de K^+ sont souvent inférieures à la limite de détection rendant les différences entre les deux types de collecteur difficilement interprétables.

Les cations basiques terrigènes Ca^{2+} , Mg^{2+} et les ions marins Na^+ et Cl^- ont également des ratios élevés en moyenne avec des variations qui peuvent être importantes entre les sites. Pour l'ion Ca^{2+} , en

moyenne le ratio équivaut à $1,55 \pm 0,20$. Thimonier (1998) rapporte que, les concentrations des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ sont souvent plus élevées dans les collecteurs totaux que dans les collecteurs humides, en raison de la déposition de particules terrigènes sur les parois des collecteurs, pendant les périodes sans pluies. Erisman et al. (2003) indiquent qu'une partie des différences entre les collecteurs de retombées humides et totales, peut être aussi le résultat de l'ouverture retardée du couvercle, au début de la précipitation, lorsque les concentrations de composés peuvent être plus élevées. Le collecteur humide pourrait, de cette manière, sous-estimer les retombées humides. Les différences les plus faibles entre les collecteurs totaux et humides sont trouvées pour les ions NO_3^- , SO_4^{2-} et NH_4^+ (Tableau 2-9). Ces composés peuvent se déposer sur les parois des collecteurs sous forme gazeuse ou sous forme particulaire. Dämmgen et al. (2005) indiquent que ces ions présentent moins de différences entre les collecteurs totaux et humides en raison de la taille plus fine des aérosols. Cependant, des variations dans leurs dépositions sèches existent, en fonction de la concentration ambiante locale des gaz et aérosols, des phénomènes de turbulence autour du collecteur et de son efficacité de collecte (Draaijers et al., 1998). Les concentrations de H^+ dans les collecteurs totaux sont systématiquement inférieures à celles des collecteurs humides. L'acidité des retombées, mesurée par les collecteurs totaux, est donc moins forte que celle mesurée par les collecteurs humides. Ce résultat confirme la plus forte présence d'éléments alcalins dans les retombées totales. Cape et al (2009) ont rapporté la même conclusion sur les ions H^+ et ont également trouvé que les concentrations de NH_4^+ sont supérieures dans les collecteurs humides par rapport aux collecteurs totaux. Cette dernière remarque n'est pas confirmée par nos observations. En outre, comme Staelens et al. (2005) le soulignent, les ratios totaux/humides sont fortement dépendants du temps d'échantillonnage, des conditions météorologiques, de la localisation géographique et du type de collecteur.

Tableau 2-9 : Ratio total/humide des concentrations moyennes pondérées d'ions inorganiques aux sites à double mesure de l'observatoire CATAENAT sur la période 1995-2007

	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	Cl^-	H^+
59LO	1,17	1,22	1,22	1,84	1,35	2,38	1,20	1,19	0,68
35LI	1,25	1,32	1,15	1,52	1,28	2,25	1,33	1,31	0,93
77FO	1,15	1,16	1,09	1,70	1,32	1,92	1,27	1,32	0,80
71AN	1,12	1,15	1,23	1,42	1,26	2,04	1,33	1,25	0,76
63GC	1,07	1,05	1,16	1,38	1,22	1,33	1,07	1,10	0,66
L2NI	1,20	1,28	1,19	1,90	1,87	2,24	1,50	1,71	0,96
20EV	1,09	1,07	1,28	1,46	1,12	1,69	1,07	1,08	0,87
40LO	1,16	1,15	1,02	1,41	1,09	1,82	1,09	1,08	0,80
25MO	1,12	1,14	1,07	1,37	1,32	2,33	1,51	1,32	0,90

3.4.2 Contribution des retombées gazeuses et particulaires

Nous avons vu précédemment que les mesures de retombées totales sont influencées par des dépositions de gaz, d'aérosols ou de particules (Stedman et al., 1990, Cape et al., 2009). En supposant que, la différence entre les mesures totales et humides soit le résultat de dépositions de composés

gazeux et particulaires, l'attribution du dépôt de composés gazeux et de particules peut être calculée comme suit (Aikawa et al., 2003) :

$$Attribution_{gaz-particule} = \frac{([total] - [humide]) \times 100}{[total]}$$

Le principal ion déposé sous formes gazeuse et particulaire est K^+ . Selon la Figure 2-26, l'attribution des dépôts de composés gazeux et de particules pour les ions K^+ est généralement supérieure à 40 %. Les valeurs du ratio total/humide de K^+ sont attribuées à des dépôts secs de composés gazeux et particulaires. Fortement censurées, les concentrations de ce cation sont issues de sources terrigène et marine souvent associées aux ions Mg^{2+} et Ca^{2+} (Calvo et al., 2012). Le second ion majoritairement déposé par voie sèche, Ca^{2+} est aussi d'origine terrigène. L'attribution des dépôts de composés gazeux et de particules pour les ions Ca^{2+} est comprise entre 25 % et 50 %. Les dépôts secs sous forme gazeuse et particulaire de Ca^{2+} sont importants pour les sites 59LO, 77FO, L2NI. Ces trois sites associés au groupe 1,3 et 4 ont des composantes acidifiantes importantes. Les dépôts de Ca^{2+} peuvent se faire sous forme particulaire via la neutralisation de HNO_3 par les particules terrigènes riches en $CaCO_3$ (Wagner and Steele, 1988) ou par celle de H_2SO_4 lorsque qu'il n'est pas neutralisé par NH_3 (Metzger et al., 2002). L'attribution des dépôts de composés gazeux et particulaires de NH_4^+ est de l'ordre de 10 %, elle est maximale à 20 % sur le site 20EV. L'ion NH_4^+ peut être issu du dépôt gazeux de NH_3 , où de la dissolution des aérosols de sulfate ou de nitrate d'ammonium. Cependant, le processus de déposition le plus efficace pour l'ammonium sous forme particulaire est le dépôt humide (Asman et al., 1998). Toutefois, il convient de noter que les zones agricoles sont des sources de NH_3 et que les zones environnantes, où peuvent être localisés les collecteurs, sont des puits importants pour cette espèce gazeuse. De ce fait, les attributions des dépôts de composés gazeux et particulaires pourraient être plus importantes pour les collecteurs. Néanmoins, les conditions de conservation des échantillons de retombées totales ne sont pas optimales pour la conservation de cet ion. L'attribution des dépôts de composés gazeux et particulaires de NO_3^- varie entre 6 et 20 %, sur les sites 63GC et 35LI respectivement. D'une manière générale, les attributions des dépôts de composés gazeux et particulaires d'ions anthropiques SO_4^{2-} et NO_3^- sont parmi les plus faibles.

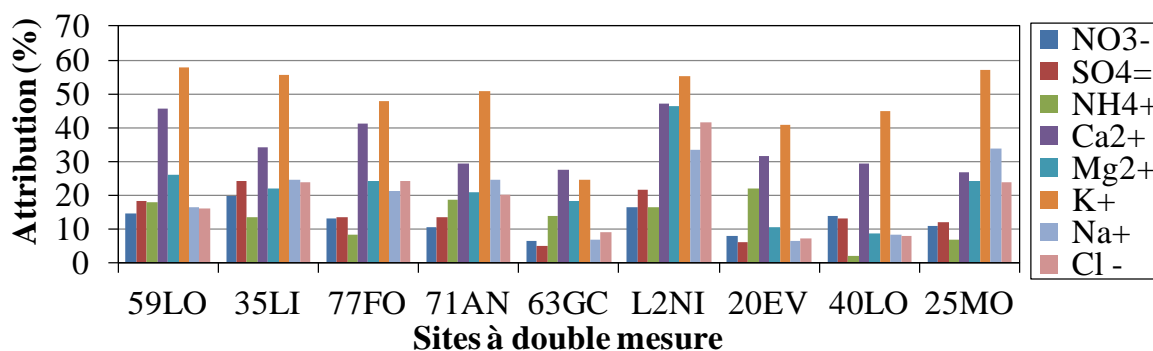


Figure 2-26 : Pourcentage d'attribution des dépôts de composés gazeux et particulaires aux retombées totales des sites à double mesure de l'observatoire CATAENAT

4. Conclusion du chapitre

La base de données, qui est utilisée dans ces travaux, est issue de plusieurs observatoires de retombées atmosphériques en France. Chacun d'entre-deux possède un objectif qui lui est propre mais ils s'accordent sur la surveillance de la composition chimique des retombées atmosphériques. Les historiques s'étendant sur une vingtaine d'années permettent de disposer, aujourd'hui, de séries temporelles de la composition ionique des retombées atmosphériques. Chaque observatoire a été décrit en détail qu'il s'agisse du type de collecteur de retombées atmosphériques, de la localisation et de l'historique des sites, des techniques analytiques appliquées par le laboratoire commun et des programmes d'assurance qualité.

Pour consolider la compilation de ces bases de données de retombées atmosphériques, nous avons proposé un modèle probabiliste permettant d'une part de déterminer les valeurs de remplacements pour les mesures inférieures aux limites de détection (données censurées) et, d'autre part, de signaler des valeurs suspectes. Ainsi, 1% des données ont été qualifiées de données extrêmes. Ce taux est faiblement variable en fonction des espèces ioniques et des années prises en compte. Ces données considérées comme valeurs extrêmes n'ont pas été retirées des bases de données, mais elles ont pu servir, par exemple, pour tester la sensibilité d'analyses statistiques. Une comparaison, effectuée avec l'historique de l'observatoire MERA, consistant à remplacer les données censurées par LD/2, montre des écarts avec les données remplacées parfois substantiels. Ces valeurs censurées ont été remplacées par leurs prévisions, qui possèdent maintenant une saisonnalité et une distribution normale, à l'image de celles détectées dans les données non censurées. Ce sont les bases de données avec remplacement de valeurs censurées, qui ont servi pour les analyses statistiques déployées dans ces travaux. Les indicateurs mensuels par agrégation de données quotidiennes ou hebdomadaires ne sont plus biaisés par les données censurées. En perspective de ce travail collaboratif avec O. Roustant de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, une évolution du modèle probabiliste est envisagée, en ce qui concerne la procédure d'estimation par maximum de vraisemblance, qui est - à priori- sensible aux valeurs extrêmes. Ce travail a fait l'objet d'un acte de conférence (Pascaud et al., 2011) et un article est en cours de rédaction.

Une démarche a permis d'évaluer l'incertitude associée aux données de concentrations ou de dépôts, pour chaque observatoire, en intégrant les différentes évolutions techniques. Suivant le besoin des méthodes statistiques employées, une incertitude peut être associée à chacune des données. La connaissance et l'analyse des incertitudes permettent d'envisager une interprétation des bases de données en toute objectivité.

La classification hiérarchique ascendante a permis de créer des groupes qui comprennent des sites de mesure avec des caractéristiques similaires. Les groupes se distinguent logiquement selon l'acidité et la présence de polluants anthropiques, d'ions terrigènes et d'ions marins. Ce regroupement est également dépendant de la situation géographique (altitude, influence marine, faible influence

anthropique, forte influence anthropique), par type de collecteur de retombées atmosphériques (humides et/ou totales). Ces résultats mettent en évidence la cohérence entre les observatoires, avec la présence de sites de différents observatoires dans un même groupe. Dans le nord-est de la France, il faut néanmoins noter que, les sites de collecte des retombées totales se distinguent des sites de collecte des retombées humides par des profils chimiques plus forts en NH_4^+ et en nssK^+ . Les attributions de composés gazeux et particulaires d'ions anthropiques et de cations basiques sont particulièrement importants dans cette partie de la France. Pour aller plus loin, cette analyse des regroupements de sites pourrait être couplée à une analyse des provenances de masses d'air, pour identifier les zones d'influences et établir le lien avec la chimie des retombées atmosphériques. Pour l'identification des zones sources potentielles, les modèles sources-récepteurs orientés ont été développés et notamment utilisés en chimie des précipitations (Charron et al., 1998, Izquierdo et al., 2012).

L'analyse de l'homogénéité, de la qualité et de la comparabilité des bases de données était un préalable avant des analyses descriptives plus avancées. Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser aux déterminants de la chimie des retombées atmosphériques mesurées par trois observatoires en France.

Chapitre 3. Déterminants des évolutions temporelles de la chimie des retombées atmosphériques

A partir des approches statistiques appliquées dans le chapitre précédent, il a été établi que les bases de données des observatoires de retombées atmosphériques en France sont cohérentes et de haute qualité. Dans ce chapitre, ces bases de données vont permettre d'extraire les déterminants de la chimie des retombées atmosphériques. Les caractéristiques chimiques sont définies à partir des concentrations et des dépôts ioniques, fortement dépendants de la pluviométrie. Dans un premier temps, nous allons déterminer les particularités spatiales et temporelles des pluviométries en France, mesurées par les observatoires CATAENAT, MERA et BAPMoN, puis, nous comparerons les mesures des observatoires à celles réalisées par Météo-France et des modélisations issues d'un système d'analyse de Météo-France, dans le but de se rendre compte du phénomène très localisé des précipitations. Dans un second temps, nous analyserons les caractéristiques de la composition chimique, en distinguant l'acidité, les composés acidifiants et les composés neutralisants des retombées atmosphériques. Puis, le chapitre se terminera par une discussion sur les impacts des retombées atmosphériques sur les écosystèmes terrestres, où seront développés les concepts de potentiel d'acidité des retombées atmosphériques et de charge critique d'acidité des écosystèmes.

1 Caractérisation de la pluviométrie sur le territoire français

L'étude des variations de la pluviométrie sur les plans temporel et spatial est un préalable à l'analyse des dépôts et des concentrations de composés dans les retombées atmosphériques humides et totales, car la quantité de précipitations, déterminée par des phénomènes météorologiques, conditionne les quantités d'ions mesurées dans les échantillons (Derexel, 1991, Plaisance et al., 1996a).

Les hauteurs de précipitations sont comparées dans ce sous-chapitre à partir de trois bases de données : les mesures des sites de collecte des trois observatoires, les mesures réalisées par Météo-France à proximité des sites des observatoires et enfin les résultats des modélisations réalisées par Safran²⁴.

La pluviométrie annuelle cumulée, mesurées aux sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA, a été calculée à partir de données hebdomadaires et journalières issues des pluviographes, des pluviomètres à augets et des pluviomètres à lecture directe (Annexe 6). Sur les observatoires CATAENAT et MERA, des mesures de températures sont également réalisées (Annexe 6).

(2) Dans le cadre de sa mission d'état, Météo-France opère différents types de réseaux pluviométriques ainsi qu'un réseau de radars. Le Réseau d'Observation du Climat est composé d'environ 3000 stations de mesure au sol, tenues par des observateurs bénévoles (Annexe 7). Les données du réseau de mesure pluviométrique à temps différé, en complément du réseau temps réel, sont destinées aux études climatologiques. Parmi les variables climatiques disponibles, les données journalières de précipitation totale, issues des stations pluviométriques, ont été utilisées pour la période 1993-2008, avec moins de 10% de valeurs manquantes dans l'année. Les relevés des précipitations sont réalisés quotidiennement à 6 heures UTC à l'aide de pluviomètre à lecture directe.

(3) Safran est un système d'analyse de phénomènes atmosphériques à méso-échelle, qui fournit les paramètres climatiques (température, humidité, vent, précipitations solides et liquides, rayonnement solaire et infrarouge incident) par pas de 300 m d'altitude et interpolés sur une grille de calcul régulière (8 x 8 km). Par le biais de l'interpolation, la donnée issue des analyses Safran ne doit pas être considérée comme une observation mais davantage comme une valeur moyenne sur les mailles de la grille. Le système Safran a fait l'objet de validations approfondies qui apporteront plus de détails au lecteur intéressé (Quintana-Segui et al., 2008, Vidal et al., 2010). Dans le cadre de ma thèse, Safran a été exécuté sur la période couvrant du 1^{er} août 1958 au 31 juillet 2010. Les données de précipitations totales sont en fréquence journalière et répertoriées en année hydrologique (de juillet à juillet).

La localisation géographique des sites des observatoires comparée avec celle des stations météorologiques de Météo-France et des mailles de l'analyse Safran est listée dans l'Annexe 8.

²⁴ Système d'Analyse Fournissant des Renseignements Atmosphériques à la Neige

1.1 Régimes pluviométriques et influences climatologiques sur les sites des observatoires

La Figure 3-1 représente la répartition géographique de la pluviométrie annuelle moyenne. Plus de 50% des 38 sites d'observations dont les périodes d'échantillonnages couvrent la période 1995-2008, sont caractérisés par des pluviométries annuelles moyennes inférieures à 1000 mm (Figure 3-1). En grande majorité ces sites sont localisés dans le sud-ouest, l'ouest, le nord-ouest et le nord du territoire, c'est-à-dire dans les bassins sédimentaires Aquitain et Parisien, et dans le massif Armoricain. En bordure littorale atlantique, le climat est de type océanique franc et se dégrade en progressant à l'intérieur des terres. Depuis les façades de l'océan Atlantique et de la Manche, l'air peut circuler d'Ouest en Est. Sans véritable obstacle, l'influence océanique sur le climat des régions peut être ressentie sur des centaines de kilomètres. En revanche, l'influence méditerranéenne peut être plus restreinte car la dynamique des masses d'air est contrainte par les reliefs des Pyrénées, du Massif Central et des Alpes. La topographie fait barrière et la vallée du Rhône canalise les flux (Joly et al., 2010).

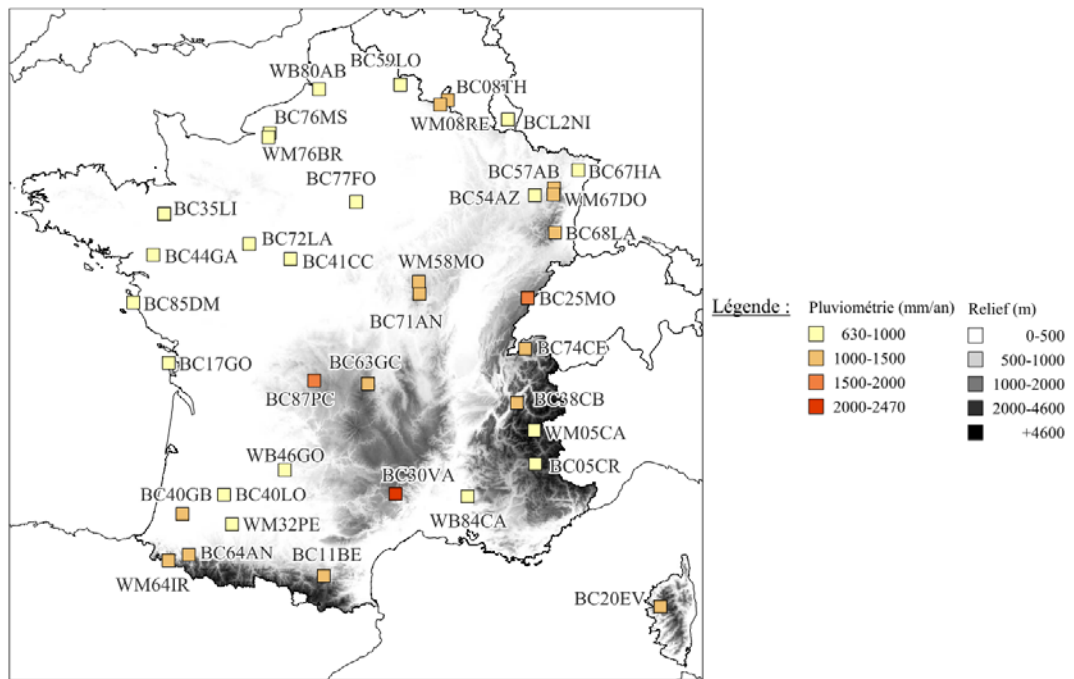


Figure 3-1 : Répartition géographique de la pluviométrie annuelle moyenne sur les périodes du Tableau 2-2

Les sites de haute montagne comme WM64IR (1300 m) et BC74CE (1200 m) mesurent des quantités de précipitations annuelles moyennes importantes (1151 ± 372 mm entre 1990-2008 et 1430 ± 188 mm entre 1993-2008 respectivement) mais relativement inférieures à celles des sites BC87PC et WC_BC71AN localisés en basse montagne à 650 m (1594 ± 186 mm entre 1993-2008 et 1550 ± 243 mm entre 1993-2008 respectivement). Ces sites ne sont pas géographiquement proches mais présentent le même type de climat, un climat de montagne qui associe Pyrénées, Massif Central,

Alpes, Jura, Morvan, Ardennes et malgré des altitudes modestes, les plateaux à l'est de la Champagne, une partie de la Lorraine et de la Franche-Comté (Joly et al., 2010).

Les types de climat considérés sur le territoire français influencent la répartition annuelle et mensuelle de la pluviométrie moyenne et de la température et peuvent avoir un impact potentiel sur les retombées atmosphériques lorsque l'atmosphère est plus ou moins chargée en polluants. La variabilité des cumuls annuels de la pluviométrie, mesurée sur les sites des trois observatoires, est représentée par des boîtes à moustaches en Figure 3-2, regroupées selon les groupes identifiés par classification hiérarchique ascendante dans le chapitre 2 (§3.3.3). Une étude plus approfondie des régimes pluviométriques, en particulier la répartition des pluies selon les saisons ou les mois, permet de mieux traduire les nuances entre les différents climats. La variabilité des cumuls mensuels de la pluviométrie est présentée à partir de diagrammes ombrothermiques, qui ont pour objectif d'identifier la climatologie pour un site donné (Figure 3-3 à Figure 3-9). Ces diagrammes ont été construits à partir des données climatiques automatiques (Annexe 7).

1.1.1 Sites sous influence de flux de Sud

Les cumuls annuels de la pluviométrie sont les plus forts au site BC30VA (Figure 3-2), la valeur de la médiane, sur l'historique de ce site, est proche de 2500 mm par année. Ce site est localisé dans la partie sud-est du Massif Central et plus précisément dans les Cévennes. C'est l'unique site, parmi les 45 sites, où le cumul annuel médian est supérieur à 2000 mm. En effet, de fortes précipitations convectives surviennent, généralement à l'automne, dans cette zone (Staron, 1993, Vidal et al., 2010). En 2003, Peiffer et al. (2008) rapportent que les stations automatiques Météo-France, à proximité de ce site, ont enregistré une valeur de pluviométrie annuelle la plus extrême pour la période 1996-2004, avec plus de 2600 mm d'eau tombée dans l'année. Malgré un été très sec, les derniers mois de l'année 2003 ont été très humides dans cette zone. Sur le site BV30VA, la variabilité interannuelle est importante car l'intervalle interquartile (Q75-Q25) est supérieur à 1000 mm pour la période 1993 et 2008. Les variabilités mensuelles et saisonnières sont aussi très marquées (Figure 3-3). L'essentiel de la pluviométrie annuelle est réparti sur les mois d'hiver. Les cumuls annuels de la pluviométrie du site BV30VA sont très supérieurs à ceux des trois sites composant le **groupe 6** et plus généralement très supérieurs à tous ceux des sites présentés en Figure 3-2.

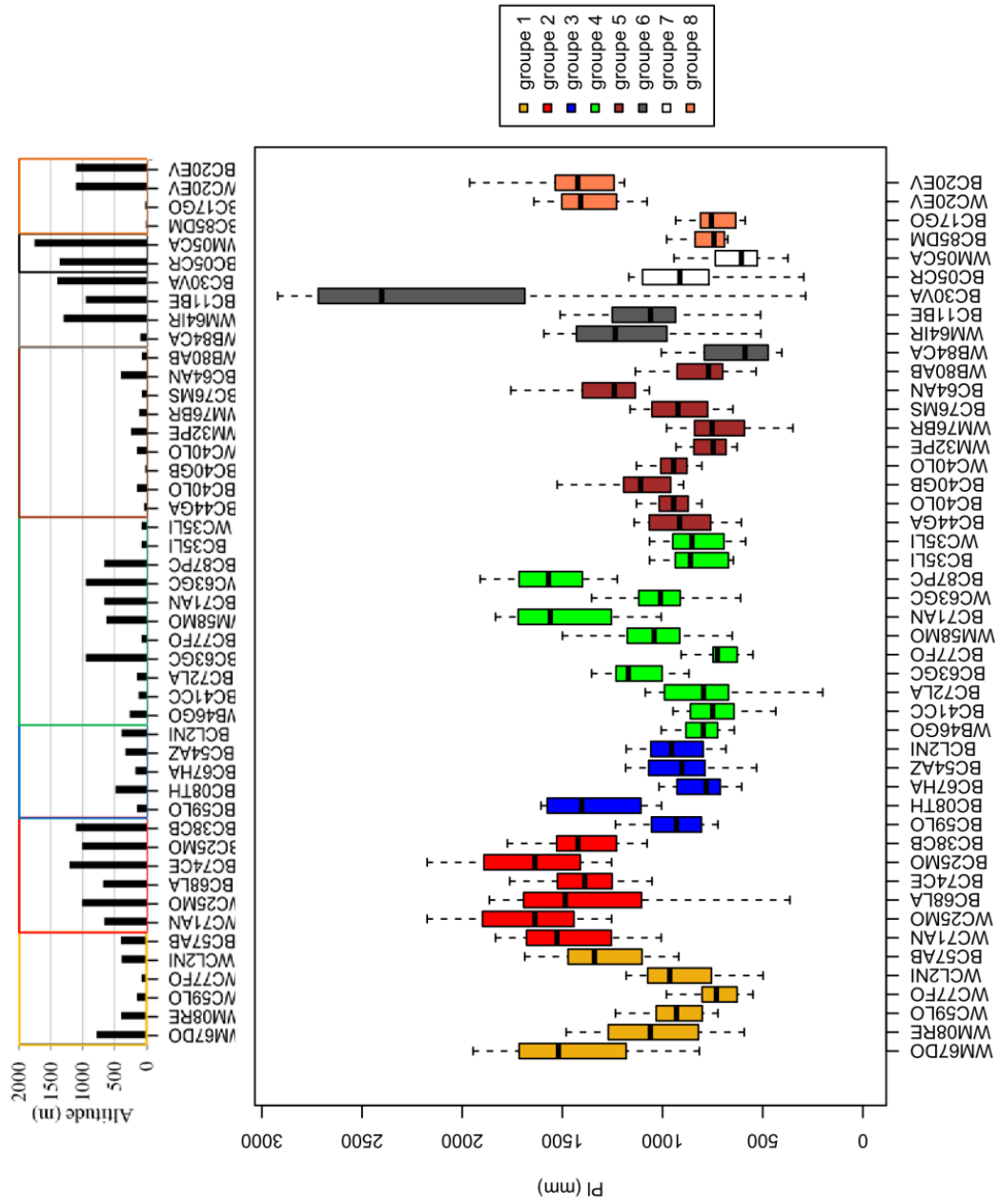


Figure 3-2 : Distributions de la pluviométrie annuelle (en bas) et distributions des altitudes (en haut) des sites des trois observatoires selon les périodes du Tableau 2-2. La représentation de type boîte à moustache est décrite en Annexe 2

Dans le groupe 6, les sites WM64IR et BC11BE ont des cumuls annuels médians relativement similaires, 1230 et 1059 mm respectivement, pour les périodes respectives 1990-2008 et 1993-2008. Le site WB84CA présente néanmoins les cumuls annuels les plus faibles du groupe et parmi les plus faibles des 45 sites car la médiane des cumuls annuels est faiblement supérieure à 500 mm (Q50 = 588 mm). Ce site, WB84CA, est localisé à une centaine de kilomètres au sud sud est d'Aix-en-Provence. Le climat de cette région est méditerranéen. Il présente des amplitudes thermiques interannuelles de plus de 17°C entre juillet et janvier et la pluviométrie annuelle est faible avec des étés arides et des hivers plutôt bien arrosés (Joly et al., 2010). Il y a dans le groupe 6, une forte disparité des pluviométries mesurées, également due à l'altitude des sites. Fowler al. (1988) montrent qu'une augmentation d'altitude de 600 m est généralement associée à un doublement du volume des précipitations. Le site WB84CA est localisé en plaine et les trois autres sites du groupe sont à 950 m et plus de 1000 m d'altitude (Figure 3-2).

Le site WM05CA du **groupe 7**, similairement à WB84CA du groupe 6, présente les plus faibles cumuls de pluviométrie car la médiane des valeurs est de 528 mm pour la période 1990-2009. Avec 1750 m d'altitude, le site WM05CA est le plus haut des sites sur les trois observatoires (Figure 3-2). A proximité et au sud de WM05CA, le site BC05CR est à 1360 m d'altitude. Plus importante, la pluviométrie annuelle médiane est de 914 mm (1993-2008). Néanmoins, la formation des hydrométéores en altitude est souvent de type orographique. La variabilité mensuelle aux sites WM05CA et BC05CR est similaire sur les périodes 1999-2009 et 1995-2009 (Figure 3-3). Il pleut en moyenne le plus en octobre-novembre, environ 80 mm et le moins, autour de 30 mm en février. Les mois chauds d'été sont marqués par des températures moyennes de 14,0°C sur la période 1999-2009 à WM05CA et 15,6°C et sur la période 1995-2009 à BC05CA. Malgré des différences entre les cumuls annuels de pluviométrie aux sites du groupe 7, les diagrammes ombrothermiques sur les périodes 1999-2009 et 1995-2009, permettent de remarquer que les pluviométries aux sites WM05CA et BC05CR ont des variations mensuelles similaires. Sur l'observatoire MERA, les mesures de pluviométrie et de retombées atmosphériques, lors des premières années d'échantillonnage, peuvent fréquemment présenter des manques, notamment sur les sites de montagne, tel que le site WM05CA. En effet, des problèmes techniques inhérents aux conditions climatiques, ont été relevés et il sera intéressant, par la suite, d'identifier les années qui présentent ces défaillances. Cette hypothèse technique est potentiellement une explication à la différence des cumuls annuels médians, opposée à l'effet orographique décrit par Fowler et al., 1988, puisque BC05CR est caractérisé par 400 m de dénivelé en moins et environ 400 mm de pluviométrie en plus que le site WM05CA.

Le site à double mesure de retombées WC_BC25MO du **groupe 2** reçoit aussi de fortes quantités de précipitations (médiane ~1640 mm pour la période 1993-2008), avec un intervalle interquartile de 480 mm (Figure 3-2).

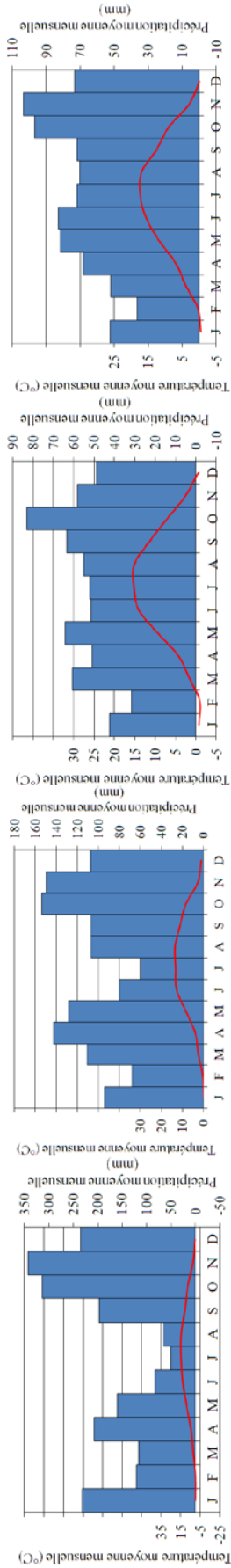


Figure 3-3 : Diagrammes ombrothermiques sur deux sites du groupe 6 et des deux sites du groupe 7

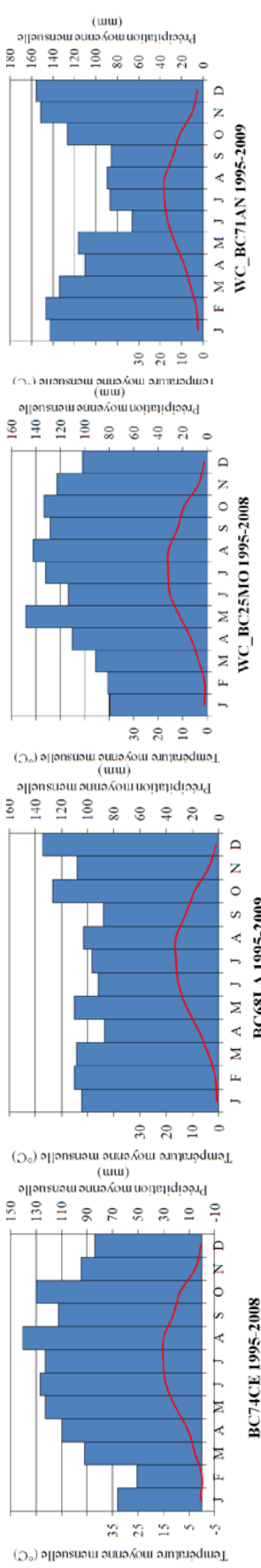


Figure 3-4 : Diagrammes ombrothermiques sur quelques sites du groupe 2

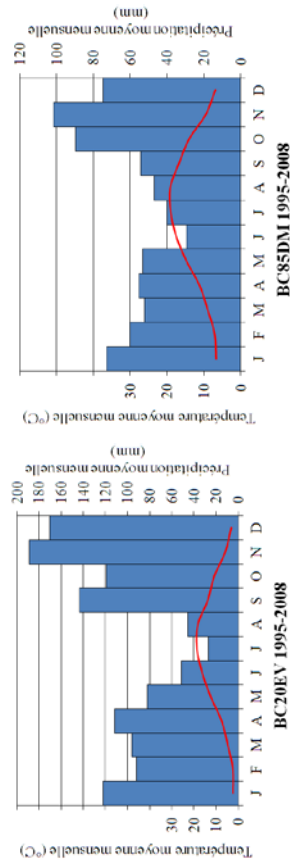


Figure 3-5 : Diagrammes ombrothermiques sur deux sites du groupe 8

Ce site est localisé à 1000 m d'altitude où les précipitations orographiques peuvent agir. Tous les sites du groupe 2 sont localisés en montagne, voir en haute-montagne. La plus forte variabilité interannuelle du groupe 2 est enregistrée au site BC68LA, le cumul de pluviométrie médian est de 1485 mm et l'intervalle interquartile est de 588 mm. La Figure 3-4 représente les variations mensuelles de pluviométrie aux sites du groupe 2, moyennées sur leurs historiques à partir des stations météorologiques (Annexe 7). Bien qu'un site présente une variabilité interannuelle importante, le groupe 2 est le groupe le plus homogène en termes de cumul de pluviométrie annuelle, avec une différence maximale des cumuls médians d'environ 250 mm. Les sites BC74CE et WC_BC25MO possèdent des évolutions saisonnières similaires, caractéristiques des variations repérées dans les Alpes, avec un cycle annuel ayant un maximum en été et un minimum en fin d'hiver (Frei and Schär, 1998). En revanche, pour le site BC68LA, localisé plus en périphérie de la chaîne montagneuse, le cycle annuel est moins marqué. Le cycle annuel au site WC_BC71AN est très différent car durant les mois d'été, il ne pleut en moyenne pas plus de 100 mm. Le profil mensuel est à l'inverse des sites montagneux du même groupe, les précipitations maximales sont en hiver et les minimales sont en été.

La Figure 3-6 illustre l'effet particulier de la zone montagneuse alpine et celle des Cévennes sur les précipitations : (1) la pluviométrie de la zone Sud des Alpes est généralement plus faible que la pluviométrie de la zone Nord des Alpes ; (2) les pluviométries estivales s'intensifient dans la partie Nord des Alpes par rapport aux pluviométries hivernales ; (3) les précipitations orographiques sur les Cévennes sont les plus fortes en périodes automnales et hivernales

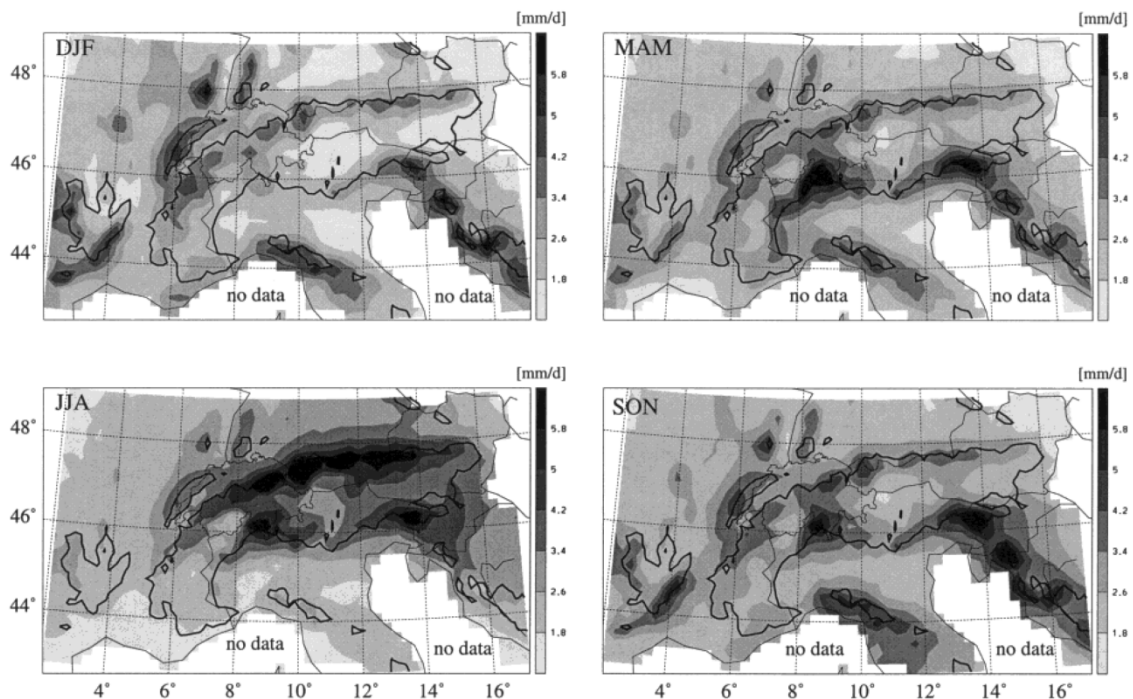


Figure 3-6 : Moyenne saisonnière de pluviométrie pour la période 1971-1990 sur le sud est de la France (Frei and Schär, 1998). DJF: hiver ; MAM: printemps ; JJA: été ; SON: automne

Ces résultats confirment les cycles annuels des sites des groupes 6 et 7 ; les faibles pluviométries des sites du groupe 7, localisés dans la zone Sud-Alpine et celles du site WB84CA du groupe 6 ; les pluviométries extrêmes enregistrées au site BC30VA, localisé dans la zone Sud des Cévennes.

Parmi les trois sites du **groupe 8**, le double site WC_BC20EV est situé en Corse sur les hauteurs du village d'Evisa à 1100 m d'altitude. Les deux autres sites, BC85DM et BC17GO, sont localisés sur la façade ouest-atlantique et BC17GO est situé sur l'île d'Oléron. Ces deux derniers sites sont à moins de 10 m d'altitude. Sur les sites en façade maritime atlantique, il n'y pas de forçage orographique et les cumuls annuels de pluviométrie, aux sites BC85DM et BC17GO, sont les plus bas du groupe 8, les valeurs médianes sont respectivement de 743 et 756 mm sur la période 1993-2008 (Figure 3-2). Sur le site en façade maritime méditerranéenne, on observe des cumuls annuels élevés de pluviométrie, la valeur médiane est 1420 mm sur la période 1993-2008 pour le site BC20EV. Les variations annuelles sont similaires entre la façade atlantique et méditerranéenne. On observe un mois sec dans les cycles annuels des deux sites, juillet pour le site BC20EV et juin pour le site BC85DM. Les mois pluvieux sont les mois d'automne entre septembre et décembre (Figure 3-5).

1.1.2 Sites sous influence atlantique

Le **groupe 4** est constitué de sites où la pluviométrie médiane varie entre 726 et 1570 mm (Figure 3-2) et les sites sont dispersés dans le grand centre du territoire français. Parmi les onze sites du groupe, quatre sites se démarquent par des valeurs médianes de pluviométrie plus élevées et des altitudes plus importantes. Ces sites sont localisés dans la périphérie nord du Massif Central et dans le massif du Morvan. Les cumuls annuels médians de pluviométrie sont les plus forts (1560 et 1570 mm pour la période 1993-2008) aux sites BC71AN et BC87PC respectivement. Les sites WM58MO et BC71AN, localisés à une trentaine de kilomètres l'un de l'autre dans le massif du Morvan, ont des valeurs médianes de cumuls annuels différentes d'environ 500 mm (1041 mm pour la période 1990-2009 au site WM58MO et 1560 mm pour la période 1993-2008 au site BC71AN), pour autant leurs altitudes sont similaires de l'ordre de 650 m. Après le site BC30VA, le site BC71AN est caractérisé par la pluviométrie annuelle moyenne la plus forte de l'observatoire CATAENAT (Peiffer et al., 2008). Les valeurs mensuelles maximales dépassent 140 mm par mois sur ce site. Les hivers y sont très pluvieux par rapport au site WM58MO (Figure 3-7). Les sites WC_BC63GC et BC87PC, localisés dans la périphérie nord du Massif Central, ont des valeurs médianes de cumuls annuels différentes d'environ 400 mm. Mais ici, il y a une différence d'altitude. Le site BC87PC est localisé à 650 m d'altitude, sa valeur médiane de pluviométrie annuelle est plus basse que celle du site WC_BC63GC localisé à 950 m. Les cycles annuels au site WC_BC63GC sont représentatifs d'un climat de montagne avec des étés pluvieux et des hivers plus secs, mais les pluviométries mensuelles dépassent rarement 100 mm.

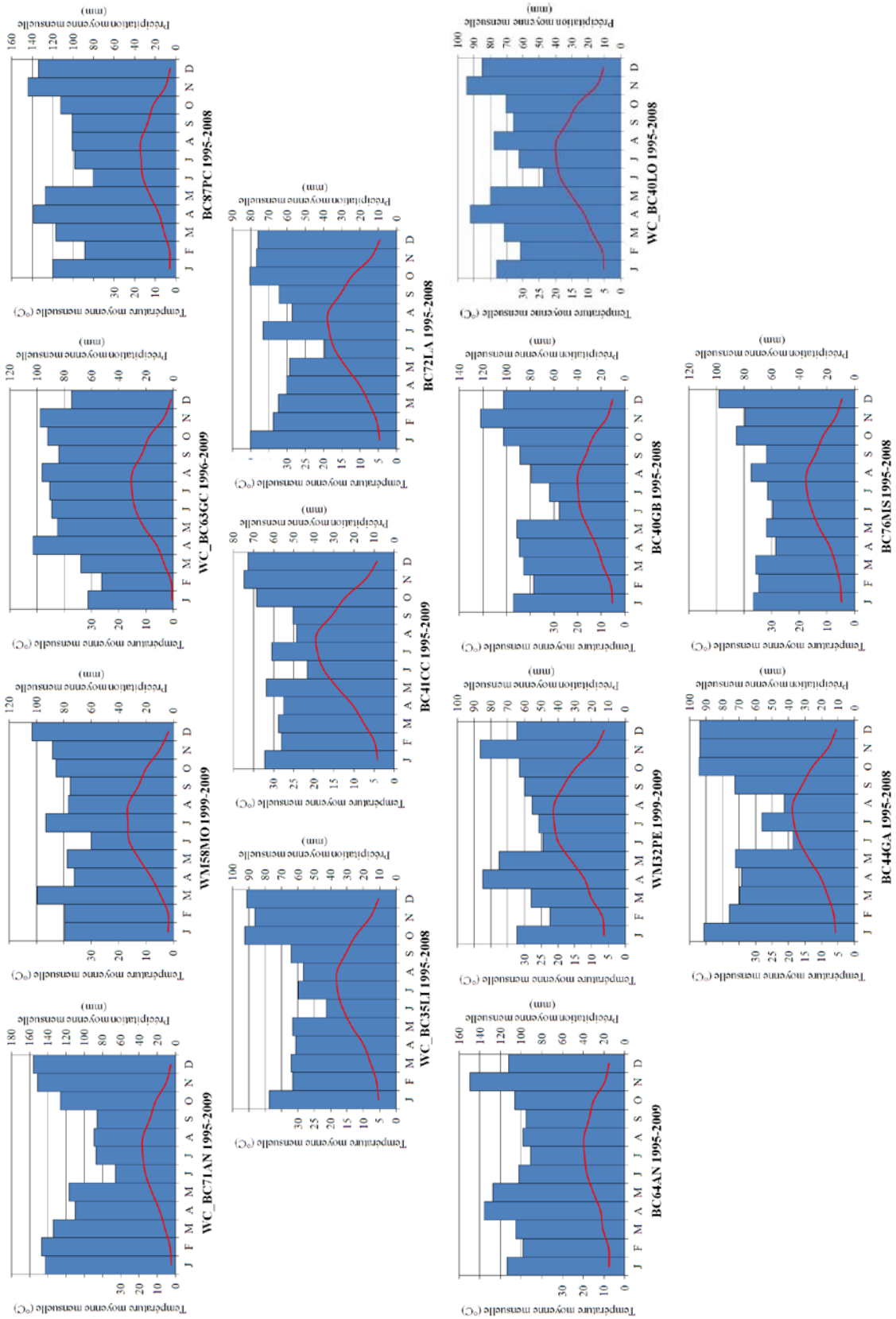


Figure 3-7 : Diagrammes ombrothermiques sur des sites des groupes 4 et 5

Alors que sur le site BC87PC, les cycles annuels révèlent un climat plus océanique avec des hivers pluvieux et des étés secs, mais les pluviométries mensuelles sont souvent supérieures à 100 mm. Le groupe 4 se compose de quelques sites à forte influence climatique océanique dont les sites WC_BC35LI, BC72LA, BC41CC et dans une moindre mesure, les sites BC77FO et WB46GO. Les valeurs médianes des cumuls annuels de pluviométries sont comprises entre 726 et 860 mm, pour les sites BC77FO et WC_BC35LI respectivement, sur la période 1993-2008 (Figure 3-2). Les cycles annuels sont similaires (Figure 3-7). Il y a une tendance plus pluvieuse au cours des mois d'hiver, sur le site WC_BC35LI, localisé en Ile et Vilaine, à l'extrême ouest du territoire.

Le **groupe 5** est constitué de sites localisés à une faible distance des côtes maritimes. Les médianes des pluviométries annuelles varient entre 747 et 1240 mm (Figure 3-2). Dans ce groupe, le site caractérisé par la plus forte altitude (BC64AN à 400 m d'altitude) est aussi caractérisé par la plus forte valeur de la médiane. De faibles pluviométries annuelles permettent de définir les départements des Landes, du Gers et de la Seine Maritime comme sous influence climatique maritime prédominante. Les cycles annuels des sites, localisés dans le sud-ouest de la France (BC64AN, WM32PE, BC40GB et WB_BC40LO), ont une saison d'été moins pluvieuse que les autres saisons (Figure 3-7). La pluviométrie du mois de juin est proche ou inférieure à 60 mm (sauf pour le site BC64AN). Les mois de novembre, avril et mai sont en moyenne les mois les plus pluvieux de l'année. Pour le site en Loire-Atlantique (BC44GA), la saison estivale est marquée par des pluviométries mensuelles inférieures à 40 mm. Dans le nord-est de la France (BC76MS), les mois les plus pluvieux sont ceux de la fin d'année : octobre, novembre et décembre.

1.1.3 Sites sous influence de flux Nord-est

Les sites qui composent le **groupe 1** ont des pluviométries médianes, sur leurs périodes d'échantillonnages, très variables (Figure 3-2). La valeur médiane minimale du groupe correspond au site WC_BC77FO, la valeur maximale du groupe correspond au site WM67DO, respectivement à 731 et 1520 mm. La relation entre la quantité de précipitations et l'altitude est une fois de plus démontrée. Dans ce groupe, le coefficient de détermination, noté R^2 , de la régression $f(\text{Pluviométrie}) = \text{Altitude}$ est de 0,81. La variabilité interannuelle sur le site WC_BC77FO est très faible puisque l'intervalle interquartile est de 175 mm. Dans les cycles annuels, avril, juin, août et septembre paraissent être des mois moins pluvieux (Figure 3-8). A l'exception de ces mois, l'ensemble paraît cohérent et la pluviométrie est répartie de manière homogène sur l'année.

La pluviométrie annuelle médiane est similaire sur les sites du **groupe 3** (Figure 3-2), entre 903 à 955 mm, à l'exception du site BC08TH qui a la valeur médiane la plus importante (1403 mm) et du site BC67HA qui a la valeur médiane la plus basse (782 mm). Les altitudes respectives de ces deux sites sont 480 et 175 m.

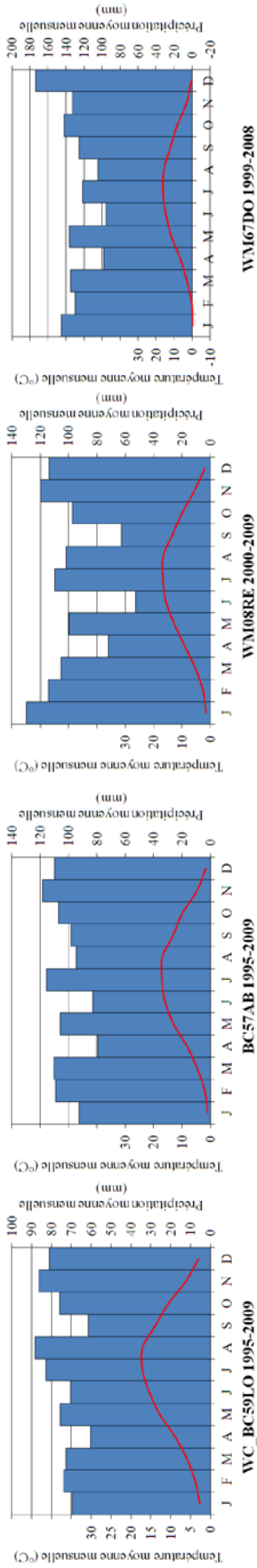


Figure 3-8 : Diagrammes ombrothermiques sur des sites du groupe 1

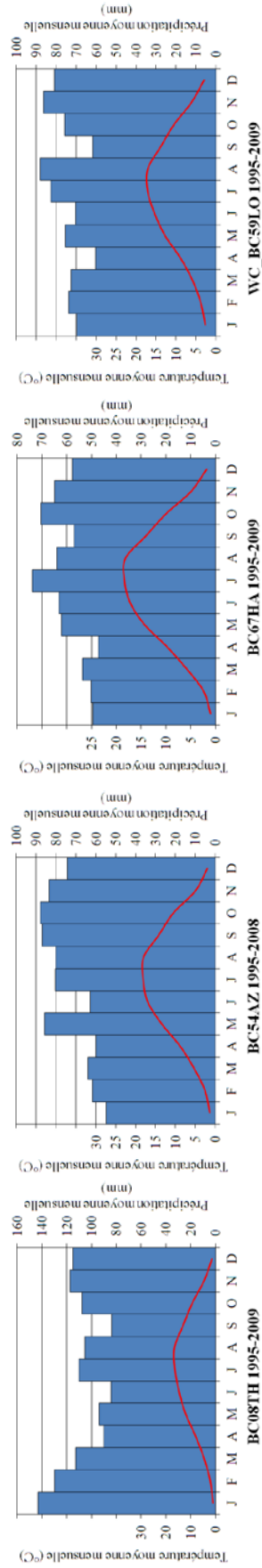


Figure 3-9 : Diagrammes ombrothermiques sur des sites du groupe 3

Bien que BC08TH soit le site le plus élevé du groupe, son profil mensuel n'est pas caractéristique d'un climat de montagne car les mois d'été recueillent moins de précipitation que les mois d'hiver. En revanche, BC54AZ et BC67HA possèdent des profils mensuels qui se rapprochent des profils montagneux. On y retrouve les mois pluvieux d'automne et de début d'hiver. WM08RE et BC08TH sont des sites localisés à proximité l'un de l'autre mais la classification hiérarchique les a placés dans deux groupes différents en terme d'acidité (cf. chapitre 2). On note que la médiane des valeurs de pluviométrie annuelle, sur la période 1993-2008 au site BC08TH, est supérieure à la médiane des valeurs de pluviométrie annuelle, sur la période 1990-2009 au site WM08RE. Sur les profils mensuels de ces deux sites (Figure 3-8 et Figure 3-9), on observe que la différence peut provenir de la pluviométrie des mois d'avril, de juin et d'août car elle est plus faible pour le site WM08RE ; de même pour les mois de fin d'hiver janvier et février.

1.2 Comparaison des hauteurs de précipitations mesurées : observatoires / Météo-France / Safran

1.2.1 Localisation géographique

Compte-tenu du maillage relativement fin de 8 km par 8 km, la distance d'un site d'observation avec le centre d'une maille Safran ne peut être supérieure à 8 km, sauf lorsque le site est situé en bordure du territoire ou à l'extérieur de la définition de la grille (Annexe 9). C'est le cas pour les sites WB80AB et BC08TH dont la distance avec la maille correspondante est d'environ 10 km. Le site WC_BCL2NI, localisé dans le Grand Duché du Luxembourg, est à plus de quinze kilomètres de la maille Safran correspondante. Malgré une forte densité du réseau de stations météorologiques de Météo-France (Annexe 7), la distance des sites d'observations avec les stations météorologiques (MFR) peut être importante. Certains sites sont localisés à plus de 10 km en X et en Y de leur station MFR correspondante, notamment les sites BC08TH, BC11BE, BC74CE, WC_BC35LI, WC_BC59LO, WC_BCL2NI et WM67DO. Le site le plus éloigné est le site WC_BCL2NI.

Il existe également des différences sur la localisation altimétrique. Les sites d'observations localisés en haute altitude tels que BC08TH, BC11BE, BC38CB peuvent être à plus de 400 m de dénivelé (Figure 3-10). La différence d'altitude est donc relativement marquée entre les sites des observatoires, les stations météorologiques de Météo-France et le maillage de Safran. La pluviométrie est un phénomène parfois très local et on peut donc s'attendre à des différences entre les hauteurs de pluies mesurées, notamment quand la différence d'altitude est importante.

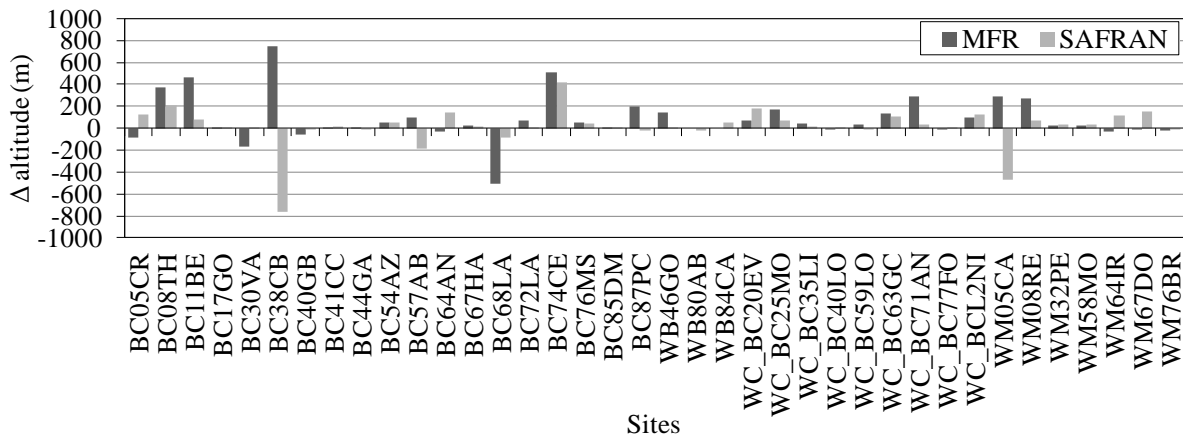


Figure 3-10 : Différence d'altitude entre les sites d'observations et les stations météorologiques de Météo-France (MFR) ou les mailles de l'analyse Safran (SAFRAN)

1.2.2 Variabilité annuelle

Les sites de la façade océanique tels que WC_BC35LI, BC41CC, BC44GA, BC72LA, BC85DM, ont eu des années sèches (1996, 1997, 2005) et des années humides (1994, 2000, 2007) très marquées sur les trois valeurs annuelles de précipitations mesurées par les sites d'observations et par les stations MFR et modélisées par les analyses Safran (Figure 3-11). De même, pour la partie méditerranéenne, l'année très humide de 1996, remarquée pour les sites BC30VA, BC11BE et WC_BC20EV, est confirmée par les mesures Météo-France et la modélisation Safran. Pour de nombreux sites, les pluviométries mesurées sur les observatoires par Météo-France et modélisées avec Safran, varient inter-annuellement de manière similaire et en adéquation.

Malgré certaines différences exceptionnelles, les trois valeurs annuelles de précipitations (enregistrées par les sites d'observations, enregistrées par les stations MFR et modélisées par les analyses Safran) ont une variabilité interannuelle similaire. En revanche, les valeurs absolues de pluviométrie peuvent fortement varier (Figure 3-11). Les cumuls annuels des modélisations Safran et des observations sur le site BC08TH sont toujours supérieurs à ceux des stations de Météo-France. Il est possible que l'éloignement de la station Météo-France soit une explication à cette différence. Les cumuls annuels des modélisations Safran sont souvent supérieurs aux mesures des sites d'observations et des stations Météo-France. Des années exceptionnelles ressortent sur l'observatoire CATAENAT, telle que l'année 1996 pour les sites BC11BE, BC20EV. Sur l'observatoire MERA, les sur-estimations des modélisations Safran sont fréquentes, notamment en début de période considérée. La comparaison des cumuls annuels entre les sites WM08RE, WM58MO, WM64IR, WM76BR et les modélisations Safran laissent apparaître une différence importante. La rupture existante sur les pluviométries mesurées sur la période 1990-1992, ne semble pas « naturelle ». Nous supposons que, lors des saisons hivernales, entre les années 1990 et 1992, les pluviomètres de ces sites ont pu avoir des problèmes de fonctionnement. Ces difficultés ont pu être causées par des gels ou des événements neigeux trop récurrents, impliquant un manque de données hivernales et donc une sous-estimation du cumul annuel

de la pluviométrie. Néanmoins pour confirmer ce résultat, nous ne disposons pas des pluviométries mesurées par les stations MFR avant 1993. Outre ces problèmes techniques potentiels pour l'observatoire MERA, d'une manière générale, les valeurs de pluviométries annuelles modélisées par Safran sont supérieures à celles mesurées sur de nombreux sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA.

1.2.3 Variabilité mensuelle

Sur la base des cumuls mensuels de pluviométrie mesurés pendant les périodes étudiées sur les sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA (Figure 3-12 et Figure 3-13), la corrélation observée avec les pluviométries modélisées par l'analyse Safran est comprise dans la gamme [0,42 ; 0,87] de coefficient de détermination (R^2). Les sites à influence marine, BC44GA, WC_BC40LO, BC85DM, WB84CA, présentent de fortes valeurs de coefficients de détermination (supérieures à 0,80) et ont de faibles dispersions autour de la droite de corrélation. En revanche, les sites de montagne, BC11BE, WC_BC20EV, WM05CA et WM64IR, ont de faibles valeurs de coefficients de détermination (inférieures à 0,60) et la dispersion des points autour de la droite de corrélation est plus importante. Ces anomalies peuvent être le résultat de l'effet orographique sur les précipitations mesurées sur ces sites pris en compte différemment dans les modélisations Safran. Par ailleurs, la pluviométrie mensuelle moyenne au site BC30VA est fortement sous-estimée par la modélisation Safran où la valeur de la pente est de 0,50. La particularité de la pluviométrie sur la zone des Cévennes n'est pas reproduite par le modèle Safran. La taille de la maille des modélisations Safran pourrait être insuffisante pour reproduire les pluviométries dans les zones où la pluviométrie est influencée par l'orographie.

Selon la courbe de tendance linéaire, les modélisations de précipitations dans la maille correspondante au site WM05CA sont une fois et demie plus importantes que les pluviométries mesurées au site. Les problèmes techniques relevés précédemment pourraient expliquer la sous-estimation des mesures par rapport aux modélisations. De même, les valeurs mensuelles de pluviométries modélisées aux sites BC38CB, BC68LA, WC_BC77FO, BC85DM, WB80AB, WM58MO, WM64IR, et WM76BR sont supérieures aux valeurs mesurées. Les pentes des courbes de corrélation pour ces sites sont comprises entre 1,02 et 1,29.

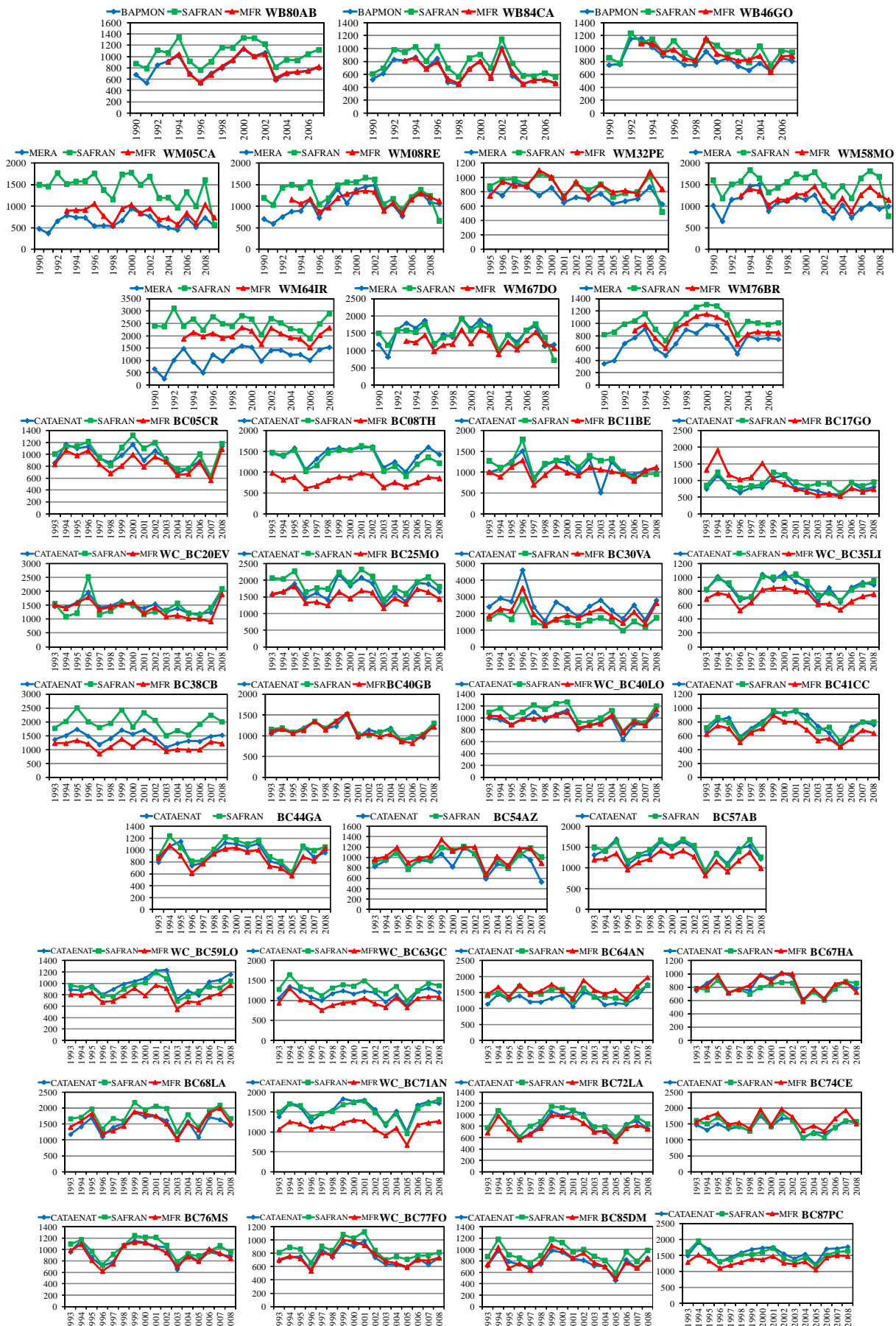


Figure 3-11 : Séries temporelles (années en abscisse) des pluviométries annuelles (mm en ordonnée) entre les mesures météorologiques des observatoires comparées aux mesures enregistrées par les stations météorologiques de Météo-France (MFR) et modélisées dans la maille de la grille d'analyse Safran (SAFRAN)

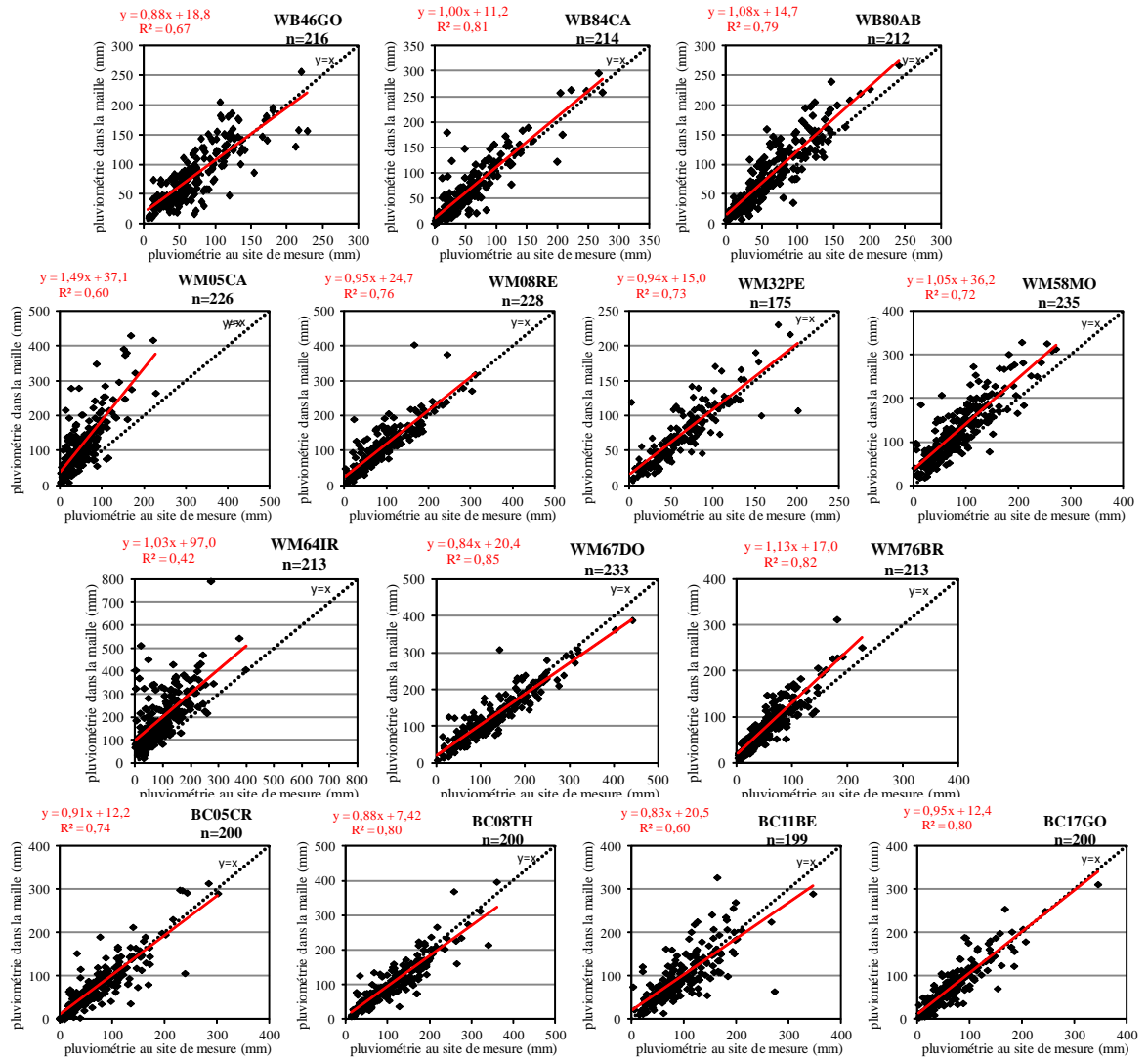


Figure 3-12 : Régressions linéaires de la pluviométrie mensuelle (mm) entre les mesures météorologiques des observatoires CATAENAT, BAPMoN et MERA (abscisse) et la modélisation par l'analyse SAFRAN dans les mailles voisines les plus proches

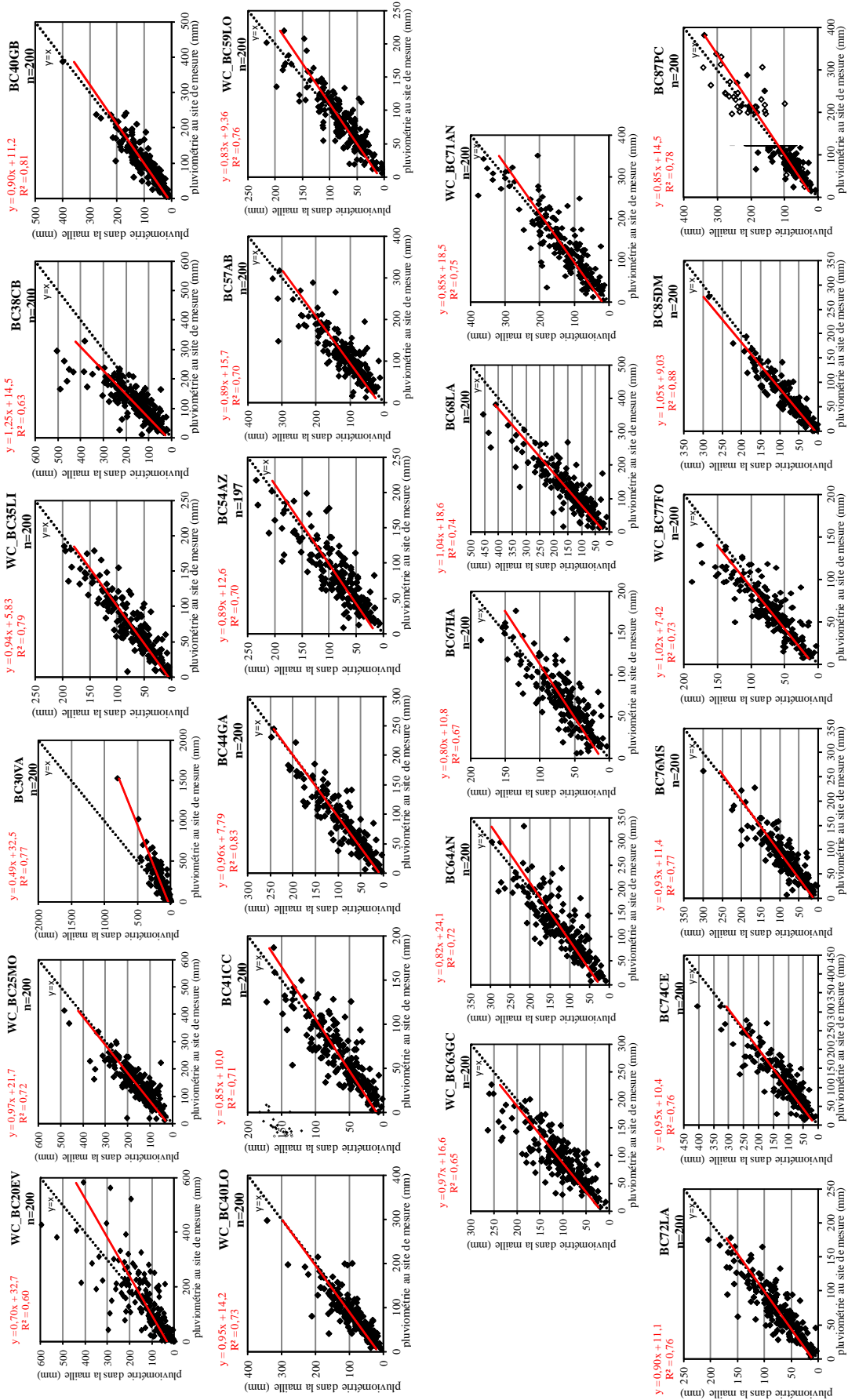


Figure 3-13 : (suite)

2 Analyses descriptives de la composition chimique des retombées atmosphériques humides et totales et de leurs impacts

Dans le chapitre 2, la classification hiérarchique ascendante, a regroupé les sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA, par profil chimique et donc plutôt de manière qualitative. Cette approche a permis de démontrer qu'il existe une cohérence des observatoires et des influences climatiques comparables. L'objectif de cette sous-partie du chapitre 3 est de comparer quantitativement les différents groupes de sites, selon les compositions ioniques des retombées atmosphériques échantillonnées en France par les observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA, depuis 1990 jusqu'en 2009 (périodes spécifiques à chaque site déterminées au Tableau 2-2). La détermination de la composition chimique des retombées atmosphériques humides et totales fournit des informations sur les sources qui contribuent à la chimie des précipitations et permet d'améliorer la compréhension de la dispersion locale et régionale des polluants et d'évaluer leurs impacts potentiels sur les écosystèmes par des processus de dépôt (Seto et al., 2002, Vuorenmaa, 2004 ; André et al., 2007). Les retombées atmosphériques se chargent en polluants par deux processus mentionnés dans le chapitre 1 (§ 1.2.3). La composition chimique des retombées atmosphériques peut être étudiée à partir des concentrations ou des dépôts des ions dissous. Les données de dépôts reflètent le processus du « rain-out » au sein des nuages alors que les données de concentrations reflètent le processus du « wash-out » de la colonne atmosphérique.

Les dépôts et les concentrations ioniques majeures ont été utilisés pour décrire les retombées atmosphériques, mesurées par les trois observatoires MERA, BAPMoN et CATAENAT. La moyenne française, ou d'un groupe de sites, ou sur la période (résultant de la classification des sites présentée au chapitre 2, § 3.3.3) est obtenue à partir d'une moyenne arithmétique des dépôts ou des concentrations ioniques annuelles et saisonnières. En revanche, les moyennes mensuelles, saisonnières et annuelles sont des moyennes pondérées par les hauteurs de précipitation. Pour le calcul du pH moyen, les moyennes pondérées ont été réalisées sur les concentrations en H^+ correspondantes puis transformées en valeurs de pH. Les paramètres qui font l'objet d'une analyse descriptive sont les suivants : pH, les concentrations ($\mu eq.l^{-1}$) et les dépôts ($eq.ha^{-1}$) de SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ et Ca^{2+} et les parts non marines (Keene et al., 1986) de l'ion SO_4^{2-} notées $nssSO_4^{2-}$. Les périodes d'observations des sites de mesure sont répertoriées dans le Tableau 2-2. Des saisons sont définies par le Tableau 3-1, à partir de la fréquence de 28 jours des données de l'observatoire CATAENAT.

Tableau 3-1 : Saisons et correspondances calendaires utilisées

Saison	Début entre ... et ...	Termine entre ... et ...
hiver	29/11 - 10/12	23/03 - 31/03
printemps	24/03 - 01/04	15/06 - 24/06
été	16/06 - 25/06	18/08 - 05/09
automne	19/08 - 06/09	28/11 - 09/12

2.1 L'acidité libre : le pH

2.1.1 Comparaison des valeurs de pH annuel

Selon des études antérieures, les teneurs atmosphériques de CO₂, de NO_x et de SO₂ dans une atmosphère non polluée, se dissolvent dans les gouttelettes de nuage et permettent d'aboutir à des valeurs de pH comprises entre 5,0 et 5,6 (Galloway and Likens, 1976 ; Galloway et al., 1982). L'addition de composants acides par les activités anthropiques ou les émissions naturelles fait diminuer cette valeur (Charlson and Rodhe, 1982). Par convention, les eaux de pluies sont considérées comme acides lorsque le pH est inférieur ou égal à 5 (l'équilibre avec le CO₂ donne un pH de 5,6 et d'autres acides naturels diminuent le pH à 5). Les eaux de pluies sont considérées comme alcalines lorsque le pH est supérieur ou égal à 6 (Galloway et al., 1976a).

La Figure 3-14 représente les distributions des valeurs annuelles de pH par groupes de sites des observatoires français sur les périodes définies dans le Tableau 2-2. Sur l'ensemble des groupes, les pH annuels sont en moyenne de 5,2 et varient d'un écart-type de 0,2. Toutefois, certaines valeurs annuelles indiquent que les retombées humides et totales annuelles sur le territoire français peuvent être acides (pH < 5).

Le groupe 1 est constitué de sites où les retombées atmosphériques humides et totales sont considérées comme acides, en moyenne de 5,0 ± 0,1. Au site WM08RE, par exemple, 40 % des valeurs de pH des évènements pluvieux, sont inférieures à 5 et 15 % sont fortement acides (pH < 4,5) (Figure 3-15). Cette caractéristique très acide dans la zone de ce site est confirmée par la valeur moyenne de pH de 5,1 enregistrée sur la période 2002-2005, sur un site Belge voisin (André et al., 2007).

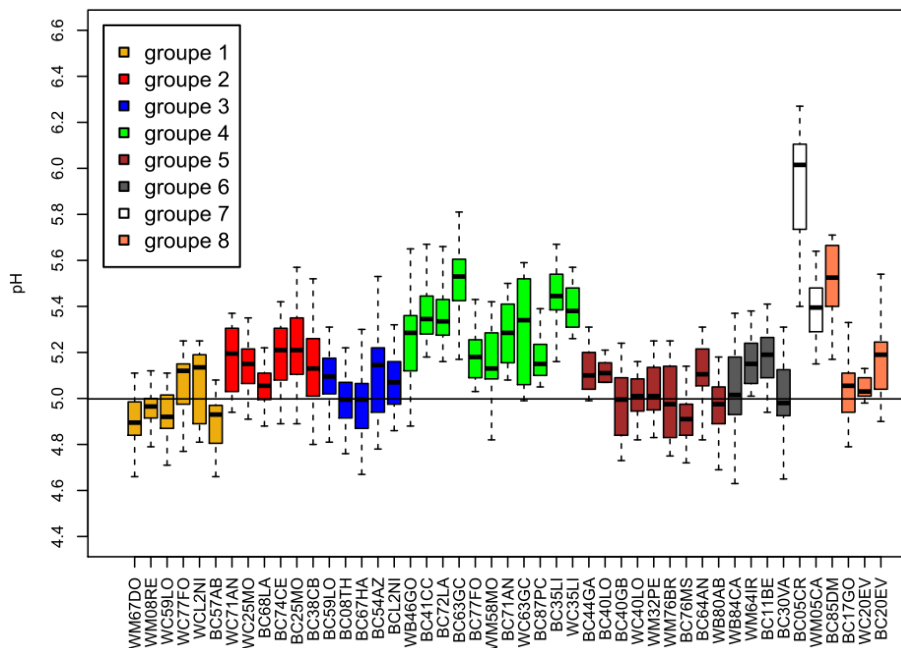


Figure 3-14 : Distribution des moyennes pondérées annuelles de pH pour les sites des observatoires de retombées atmosphériques humides et totales. La barre noire signifie un pH égal à 5.

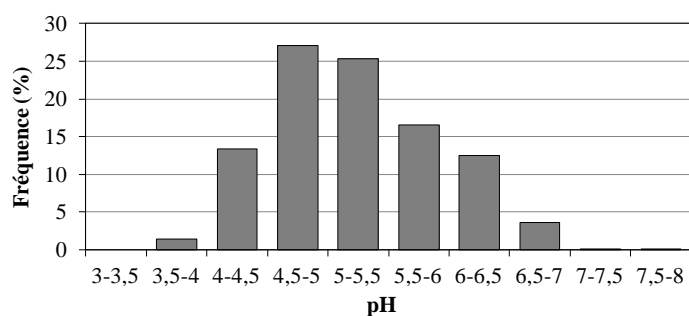


Figure 3-15 : Fréquence des valeurs de pH des échantillons journaliers de retombées atmosphériques humides collectés à WM08RE sur la période 1990-2008

Les groupes 2, 3, 5, 6 présentent également des sites où les retombées atmosphériques peuvent être acides, sur la base annuelle (Figure 3-14). En revanche, leurs valeurs annuelles de pH peuvent varier fortement, notamment dans le groupe 6 au site WB84CA et dans le groupe 3 au site BC54AZ. Les groupes 4 et 7, sont constitués, quant à eux, de sites où le pH annuel des retombées atmosphériques est le plus important, en moyenne $5,3 \pm 0,1$ et $5,2 \pm 0,2$ respectivement. On note que les variations interannuelles des valeurs de pH sont très fortes au site WC63GC. On remarque une forte hétérogénéité au sein des groupes 7 et 8, où les sites BC05CR et BC85DM, respectivement sont fortement alcalins.

La moyenne du pH des retombées atmosphérique en France est égale à 5,2. Cette valeur, issue de nos travaux, est comparable aux valeurs rapportées par différents auteurs (Tableau 3-2).

Tableau 3-2 : pH et concentrations moyennes des ions inorganiques ($\mu\text{eq.l}^{-1}.\text{an}^{-1}$) mesurées dans les retombées atmosphériques en France ($n=17$) et dans le monde

	cette étude ^a	France ^b	Italie ^c	Irlande ^d	Espagne ^e	Chine ^f	Inde ^g
Environnement	rural	rural	rural	rural	rural	urbain	urbain
Période	1990-2009	1990-2003	1998-1999	1991-1998	1984-2009	2004	2000-2001
pH	5,2	5,1	5,1	5,0	5,3	4,5	6,5
NO_3^-	21	21	30	12	31	37	41
nssSO_4^{2-}	25	27	43	36	-	-	-
SO_4^{2-}	30	31	49	78	33	117	128
NH_4^+	28	38	31	21	29	97	20
Na^+	42	50	67	178	23	7,5	33
Cl^-	47	58	65	201	28	10	34
Ca^{2+}	28	20	67	33	66	56	151
Mg^{2+}	12	16	22	80	8,6	4,4	56
K^+	3,1	2,8	9,3	4,4	-	5,3	34

^a cette étude, 17 sites de mesure de retombées atmosphériques totales et humides

^b Sicard et al., 2007, 11 sites de mesure de retombées atmosphériques humides

^c Mosello et al., 2002, 15 sites de mesure de retombées atmosphériques totales

^d Aherne and Farrell, 2002, 10 sites de mesure de retombées atmosphériques totales et humides

^e Izquierdo et al., 2012, 1 site de mesure de retombées atmosphériques totales

^f Zhang et al., 2007a, 1 site de mesure de retombées atmosphériques humides

^g Chandra Mouli et al., 2005, 2 site de mesure de retombées atmosphériques humides

Le pH moyen calculé dans ces travaux équivaut à la valeur proposée par Sicard et al. (2007) et Mosello et al. (2002). Les valeurs en Irlande sont plus basses, toutefois, la période d'étude est plus

ancienne et ne prend en compte que huit années. Sur le continent asiatique, les valeurs de pH en Inde sont supérieures à celles de la Chine, en raison de la contribution plus importante des ions Ca^{2+} dans les retombées atmosphériques mesurées en Inde. Les concentrations des ions inorganiques seront détaillées dans les paragraphes suivants et il sera fait référence au Tableau 3-2 ci-dessus.

2.1.2 Répartition géographique

L'étude des variations spatiales des pluviométries sur le territoire français dans le sous-chapitre précédent a permis de conclure que le climat français n'était pas uniforme et qu'il coexistait quelques grandes régions climatiques, sous influences variables telles que l'effet de la distance à la façade maritime et l'action du relief. Il paraît alors intéressant de pouvoir évaluer si les mêmes caractéristiques déterminent la répartition géographique de l'acidité des retombées atmosphériques en France.

La Figure 3-16 illustre la répartition géographique des pH annuels moyens des retombées atmosphériques humides et totales. Les régions les plus acides sont déterminées par les sites du nord et de l'est de la France. Le minimum de pH est enregistré au site BC57AB, avec une valeur de $4,9 \pm 0,1$. Ces régions sont exposées aux flux de masses d'air urbaines et industrielles, en provenance de zones à fortes émissions de composés acidifiants, notamment localisées en Europe Centrale (Charron et al., 2000) ou au nord et à l'est du territoire français (Grande-Bretagne, Belgique, Pays-Bas et Allemagne).

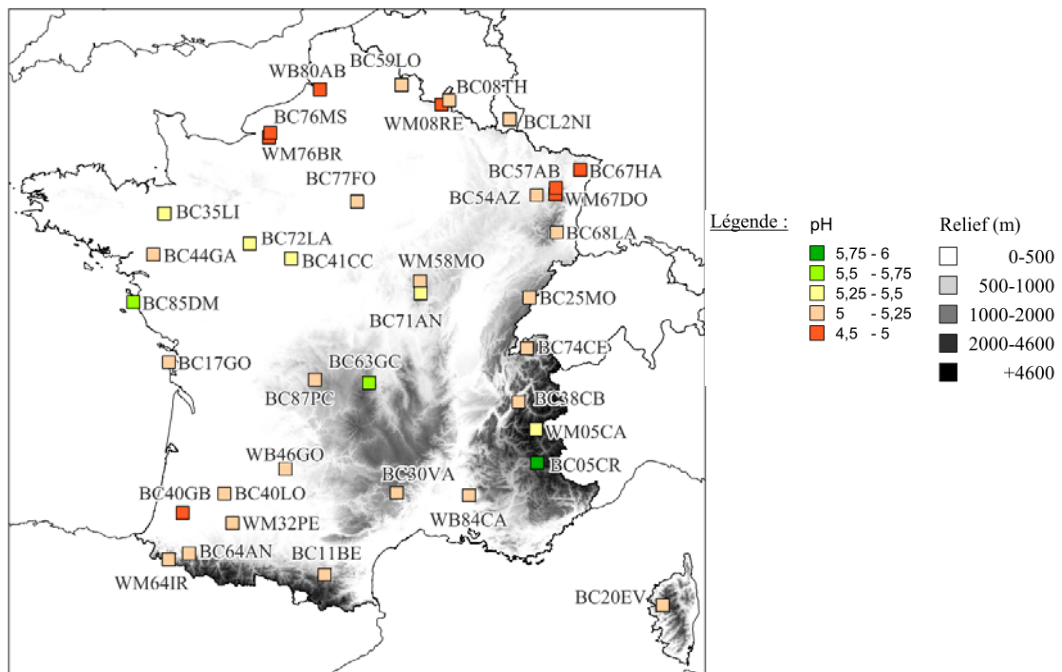


Figure 3-16 : Répartition géographique des pH annuels moyens pour les sites des observatoires sur les périodes du Tableau 2-2

Sicard et al. (2007) indiquent qu'il existe un faible gradient Est-Ouest dans la distribution des valeurs de pH en France, à partir de l'observatoire MERA et sur la période 1990-2003. L'analyse complémentaire des observatoires CATAENAT et BAPMoN et d'un historique plus récent montrent des valeurs de pH intermédiaires pour les sites localisés sur la diagonale entre la Bretagne et les Alpes-Maritimes. De plus, parmi les sites localisés dans le sud-ouest, BC40GB enregistre des pH moyens acides de $5,0 \pm 0,2$.

La répartition géographique des moyennes de pH annuels semble peu influencée par les aspects climatiques des régions françaises. En revanche, les facteurs déterminants semblent être dans un premier temps, la présence de composés acidifiants dans les retombées atmosphériques, associée à la provenance des masses d'air.

2.1.3 Saisonnalité

Les distributions saisonnières des valeurs de pH sont présentées pour chaque groupe de sites en Figure 3-17. Les valeurs de pH sont les plus basses en hiver et en automne. Les différences de pH entre les saisons sont particulièrement marquées pour le groupe 3. Ce groupe est composé uniquement de sites de mesure de retombées atmosphériques totales. Avec l'origine des masses d'air, les dépôts secs d'aérosols particuliers et de composés gazeux, peuvent être déterminants pour les valeurs de pH mesurées sur les sites de ce groupe. Une différence marquée est aussi observable sur le groupe 8, avec un hiver plus acide. Parmi les sites qui composent ce groupe, il existe une forte hétérogénéité et les mesures en Corse présentent en hiver des valeurs plus faibles que celles en façade atlantique, potentiellement due à une plus forte saisonnalité des espèces neutralisantes et acidifiantes. Plus généralement, les retombées atmosphériques sont moins acides au printemps et en été que pendant l'hiver et l'automne.

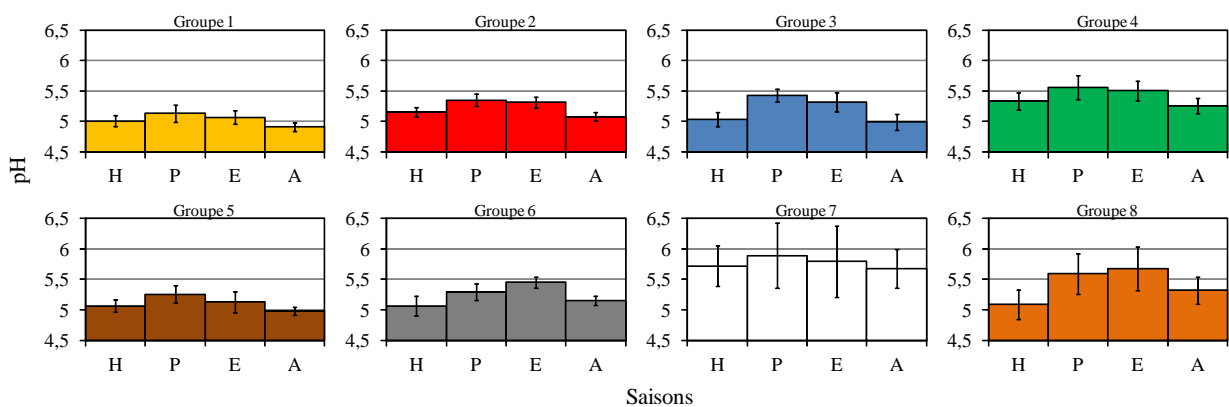


Figure 3-17 : Distributions saisonnières des pH annuels moyens et +/- écartype par groupe de sites sur les périodes du Tableau 2-2. H=hiver ; P=printemps ; E=été ; A=automne

2.2 Les composés acidifiants : les ions nssSO_4^{2-} et NO_3^-

2.2.1 Comparaison des concentrations annuelles

Les composés acidifiants des retombées atmosphériques sont majoritairement les ions sulfate et nitrate. Les moyennes de chaque groupe de sites des concentrations annuelles des ions NO_3^- , SO_4^{2-} et nssSO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques en France sont présentées Figure 3-18.

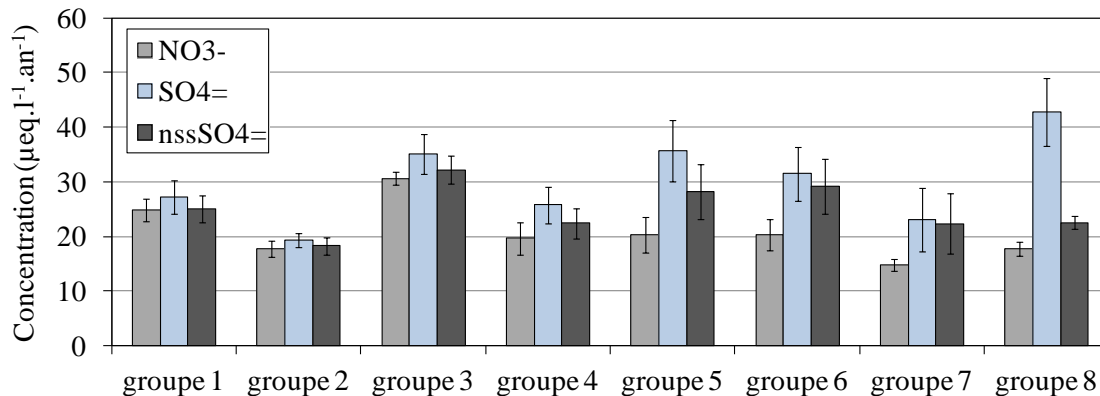


Figure 3-18 : Concentrations annuelles de NO_3^- , SO_4^{2-} et nssSO_4^{2-} moyennes +/- écart-types par groupe de sites sur les périodes du Tableau 2-2

Selon la chimie atmosphérique du SO_2 détaillée dans le chapitre 1 (§ 1.2.1), les concentrations de SO_4^{2-} présentes dans les précipitations peuvent dériver du lessivage d'aérosols de sulfate ou sont issues de l'oxydation de dioxyde de soufre en phase aqueuse dans les nuages. Cet ion est identifié dans les retombées atmosphériques comme un traceur de la pollution industrielle, mais une partie tient son origine dans l'enrichissement par les embruns marins. La part marine de l'ion SO_4^{2-} est très importante dans les sites du groupe 8 et plus modérément ceux du groupe 5. Sur les sites du groupe 2, les concentrations de nssSO_4^{2-} sont inférieures, en moyenne, à $20 \mu\text{eq.l}^{-1}.\text{an}^{-1}$. Ce groupe correspond à des sites localisés en majorité dans les reliefs Alpin et Jurassien. En moyenne, les concentrations de nssSO_4^{2-} sont de $25 \mu\text{eq.l}^{-1}.\text{an}^{-1}$. L'ion majoritairement acidifiant dans les retombées atmosphériques des groupes 5, 6, 7 et 8 est l'ion SO_4^{2-} .

Des différences significatives peuvent être observées entre nos données de **concentrations moyennes de SO_4^{2-}** et la littérature (Tableau 3-2). Pour les ions nssSO_4^{2-} ou SO_4^{2-} , les mesures dans les retombées françaises dans cette étude sont comparables à celles présentées pour les années 1990 et 2003 par Sicard et al. (2007). En revanche, les valeurs sont inférieures aux mesures réalisées en Italie et en Irlande, pour des périodes avant l'an 2000 (Mosello et al., 2002, Aherne and Farrell, 2002), et elles sont équivalentes aux mesures réalisées en Espagne, pour une période longue de 1984-2009 (Izquierdo et al., 2012). Au nord-est des Etats-Unis, les concentrations de SO_4^{2-} dans les années 1984-1986, dépassent $50 \mu\text{eq.l}^{-1}.\text{an}^{-1}$ alors que celles des années 2001-2003 sont à peine supérieures à $40 \mu\text{eq.l}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (Lehmann et al., 2005). Dans les zones plus urbanisées et industrialisées, telles qu'en

Inde et en Chine (Chandra Mouli et al., 2005, Zhang et al., 2007a), les valeurs des concentrations de composés soufrés sont près de quatre fois supérieures à celles déterminées dans ces travaux. L'utilisation massive de combustibles fossiles soufrés (principalement du charbon), rejetant des quantités importantes de dioxyde de soufre, notamment en Chine (Hao et al., 2000), est une source importante de composés acidifiants pour les retombées atmosphériques. Les concentrations moyennes de nssSO_4^{2-} sont souvent supérieures aux **concentrations moyennes de NO_3^-** (Figure 3-18). Dans les retombées atmosphériques, l'ion nitrate provient à la fois du piégeage des aérosols de nitrate et de la dissociation de l'acide nitrique en phase aqueuse, tous deux issus de la conversion des oxydes d'azotes, principalement émis par la combustion des combustibles fossiles (chapitre 1, § 1.1.3). Pour les groupes 1, 2, 3 et 4, les concentrations de NO_3^- et de nssSO_4^{2-} sont équivalentes. La proximité et le regroupement de zones sources de NO_x (cf. Figure 1-5) impliqueraient que cet anion contribue plus fortement, pour ces groupes de sites, à l'acidification des retombées atmosphériques. Les concentrations de NO_3^- estimées dans ces travaux, sont comparables aux résultats de Sicard et al. (2007), et dans les mêmes gammes que les données de la littérature (Tableau 3-2). En Europe, les émissions anthropiques de NO_x sont dominées par les processus de combustion dans les transports routiers, aériens et maritimes, et par les processus de combustion dans la production d'énergie des secteurs industriels et résidentiels. Les pays transfrontaliers comme la Grande-Bretagne, l'Allemagne, l'Italie, l'Espagne et la France sont de gros émetteurs de NO_x avec un total émis en 2005, d'environ 6800 Gg (Vestreng et al., 2009). En Asie, la Chine émet presque trois fois plus de NO_x , en 2004 (Zhang et al., 2007b), et il est envisagé que ces émissions augmentent (Ohara et al., 2007), ce qui a pour conséquence des concentrations de NO_3^- dans les retombées significativement plus élevées.

2.2.2 Répartition géographique des dépôts annuels

La Figure 3-19 illustre la répartition géographique des moyennes des dépôts annuels de NO_3^- et nssSO_4^{2-} , des retombées atmosphériques humides et totales. Les sites les moins exposés aux retombées atmosphériques acidifiantes sont localisés au sud et les sites les plus exposés sont localisés au nord du territoire. Le gradient Nord-Sud dans les dépôts de composés acidifiants se distingue nettement.

Les dépôts annuels moyens de NO_3^- sont les plus forts sur deux sites spatialement opposés, BC08TH, localisé dans les Ardennes au nord du pays, et BC30VA, localisé dans les Cévennes, au sud du pays (Figure 3-19). L'éloignement géographique n'est pas responsable des différences marquées entre les dépôts annuels moyens de NO_3^- sur ces deux sites. En effet, comme vu précédemment, la pluviométrie très élevée, confère à BC30VA une forte valeur de dépôts annuels moyens de NO_3^- , équivalente à $485 \text{ eq} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ (de manière générale, cette remarque s'applique à ce site pour toutes les valeurs de dépôts ioniques). Dans le cas du site BC08TH, faisant partie du groupe 3 (Figure 3-18), les fortes concentrations annuelles moyennes de NO_3^- impliquent de forts dépôts de NO_3^- . Trois sites localisés au sud du territoire présentent des concentrations annuelles moyennes plus importantes que

les autres sites du sud, BC30VA, BC64AN et WB84CA. Ces concentrations moyennes annuelles sont comprises entre 20 et 30 $\mu\text{eq.l}^{-1}.\text{an}^{-1}$. Les concentrations au site WB84CA sont supérieures à celles du site WM05CA car les dépôts au site WB84CA sont supérieurs à ceux de WM05CA alors que leurs pluviométries annuelles sont similaires, et les plus basses de tous les sites des observatoires

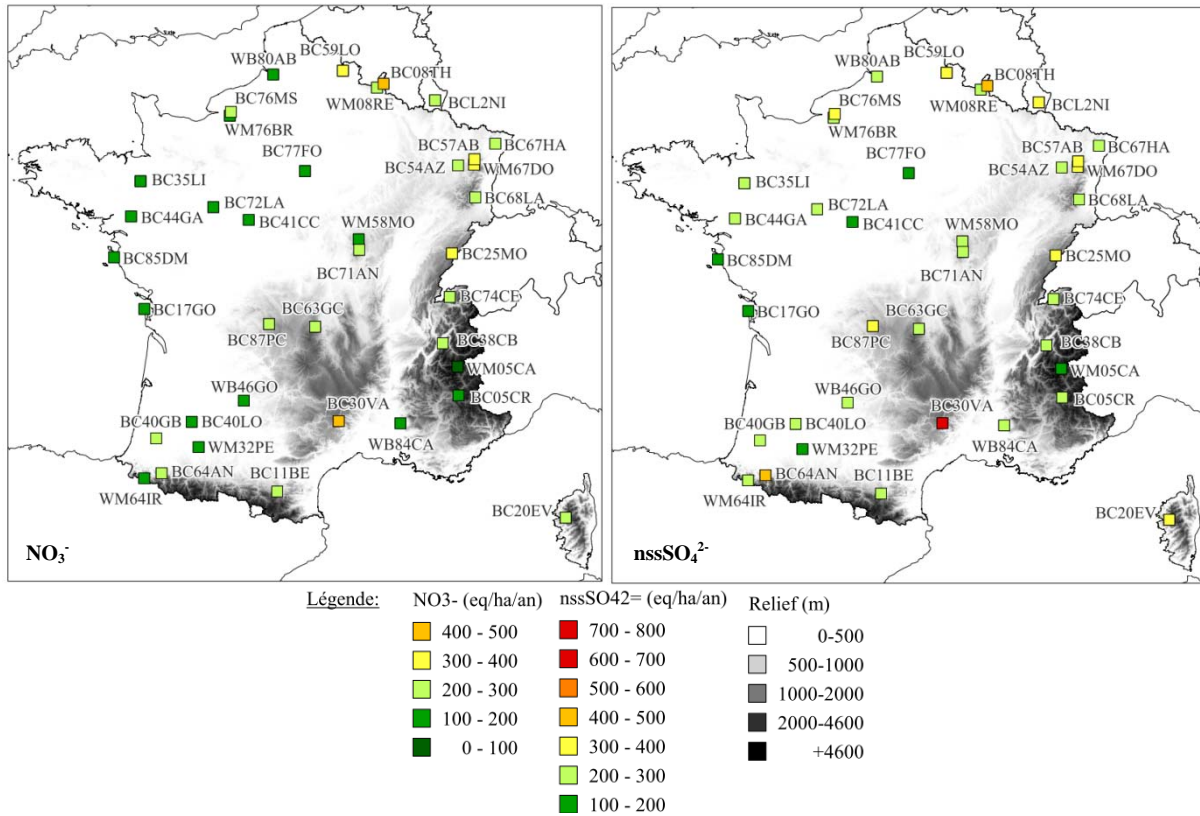


Figure 3-19 : Répartition géographique des dépôts annuels moyens de NO_3^- (droite) et nssSO_4^{2-} (gauche) pour les sites des observatoires sur les périodes du Tableau 2-2

Les dépôts annuels moyens de nssSO_4^{2-} sont les plus forts sur les sites BC30VA, BC08TH (Figure 3-19), cités précédemment comme les plus exposés aux dépôts annuels moyens de NO_3^- , pour les mêmes raisons : très fortes pluviométries annuelles sur BC30VA et fortes concentrations annuelles de nssSO_4^{2-} sur BC08TH. A ces deux sites s'ajoute le site BC64AN, où les dépôts annuels moyens de nssSO_4^{2-} sont supérieurs à 400 $\text{eq}.\text{ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$. Les concentrations annuelles moyennes de nssSO_4^{2-} sont supérieures à 30 $\mu\text{eq}.\text{l}^{-1}.\text{an}^{-1}$ dans la partie nord-nord-est du territoire français où elles sont assez homogènes (comprises entre 20 et 30 $\mu\text{eq}.\text{l}^{-1}.\text{an}^{-1}$). Néanmoins, tout comme pour les ions NO_3^- , les concentrations annuelles moyennes de nssSO_4^{2-} sont supérieures à 30 $\mu\text{eq}.\text{l}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour BC30VA, BC64AN et WB84CA.

Les observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA donnent des résultats concordants bien que les mesures soient effectuées de manières différentes. Il apparaît clairement qu'il existe une disparité géographique sud-nord pour les ions soufrés et azotés oxydés.

2.2.3 Variabilité saisonnière de la contribution des composés acidifiants

Les variabilités saisonnières des moyennes et des écart-types des concentrations de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- dans les groupes de sites, sont représentées en Figure 3-20.

Plusieurs éléments peuvent être à l'origine d'un cycle annuel de la composition chimique des retombées atmosphériques acides, par exemple, les variations saisonnières dans les sources d'émission (cet effet est susceptible de diminuer avec l'augmentation de la distance à la source), les variations saisonnières des conditions météorologiques (direction et vitesse de vent, température, humidité etc.) et les variations saisonnières dans les réactions atmosphériques (Freney et al., 2011).

Que ce soit pour nssSO_4^{2-} ou pour NO_3^- , les concentrations sont plus importantes au printemps et en été qu'en hiver et en automne (Figure 3-20). Ce résultat ne correspond ni à la saisonnalité mise en évidence dans les valeurs de pH, plus acide en hiver et en automne, ni à la saisonnalité des émissions de SO_2 et de NO_x , dont les pics d'émissions sont en hiver (Lenhart and Friedrich, 1995), lorsque la consommation de combustibles fossiles pour le chauffage est maximale. Cependant, en hiver, les conditions d'inversion du gradient thermique sont plus fréquentes et contribuent à piéger les polluants, qui se déplaceraient donc, sur des moins longues distances. Nos résultats saisonniers sur les concentrations de nssSO_4^{2-} et NO_3^- peuvent aussi être mis en lien avec les pics de concentrations d'aérosols anthropiques au cours de la saison estivale, observés sur les sites européens (Soner Erduran and Tuncel, 2001, Freney et al., 2011, Bourcier et al., 2012). En outre, les concentrations maximales de SO_4^{2-} et de NO_3^- , en été, peuvent être attribuées à une formation plus importante de H_2SO_4 et de HNO_3 , du fait d'une photochimie renforcée par des taux de conversion plus importants en période chaude (Calvert and Stockwell, 1984).

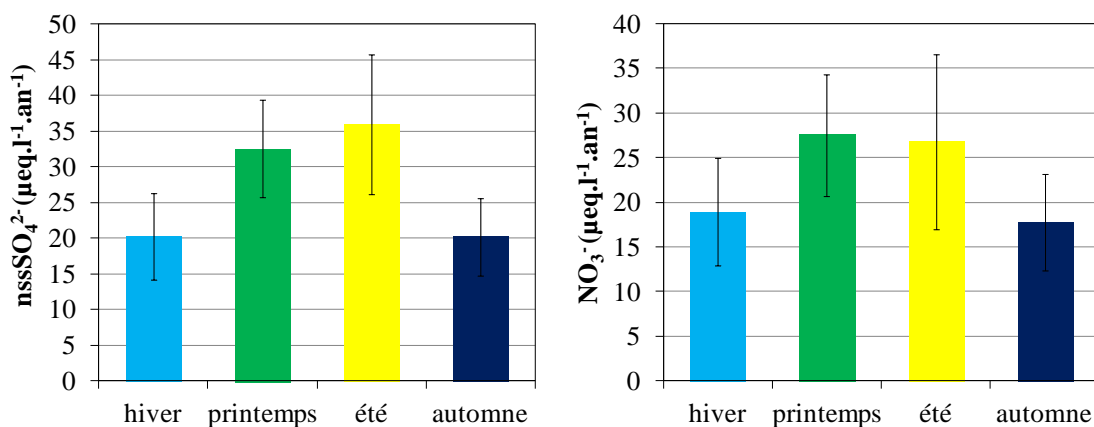


Figure 3-20 : Répartitions saisonnières des concentrations de nssSO_4^{2-} (gauche) et de NO_3^- (droite) moyennes +/- écart-types sur l'ensemble des sites des observatoires sur les périodes du Tableau 2-2

Le ratio des concentrations, en équivalent, $[\text{NO}_3^-]/[\text{nssSO}_4^{2-}]$ dans les précipitations peut être utilisé pour évaluer la contribution relative des acides sulfurique (H_2SO_4) et nitrique (HNO_3) dans l'acidité des précipitations (Galloway et al., 1982, Takahashi and Fujita, 2000).

La Figure 3-21 illustre les variations saisonnières du ratio des concentrations de NO_3^- par rapport à celles de nssSO_4^{2-} . Le ratio moyen des groupes varie entre environ 0,5 et 1,3. Sicard (2006) indique que la moyenne nationale de ce ratio, est de 0,50 en 1990 et de 0,84 en 2003. Les ratios les plus élevés sont identifiés durant d'automne-hiver, alors que c'est au printemps-été que l'on observe les ratios les plus faibles.

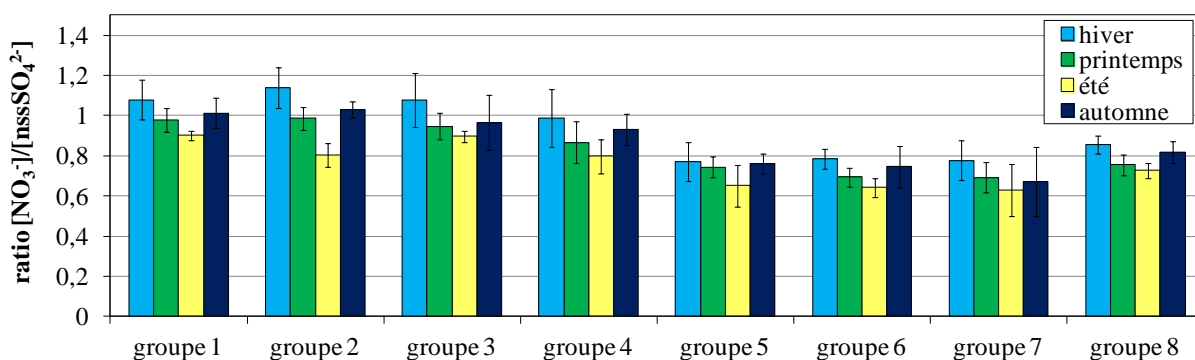


Figure 3-21 : Evolution saisonnière des ratios de concentrations de $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ moyens +/- écart-types par groupe de sites sur les périodes du Tableau 2-2

L'augmentation du ratio lors de la période froide indique que, la contribution relative des ions NO_3^- par rapport aux ions nssSO_4^{2-} dans les précipitations augmente en période froide, à près de 10 % et 20 %, respectivement pour les groupes 1 et 2, entre l'été et l'hiver. Bourcier et al. (2012) ont démontré que les teneurs de particules de NO_3^- sont les plus élevées lors de la saison automne-hiver. Les particules de NO_3^- sont principalement sous la forme de nitrate d'ammonium durant la saison froide, en raison de la stabilité thermique de ce composé (Mozurkewich, 1993). La forme qui prédomine au printemps et en été est plus grossière (2,5-10 μm), certains auteurs évoquent une association avec les ions Ca^{2+} ou Na^+ (Rodriguez et al., 2004).

Les interactions entre les composés acidifiants (SO_4^{2-} et NO_3^-) et les composés neutralisants, tels que NH_4^+ ou les particules terrigènes, contrôlent le pH (Munger and Eisenreich, 1983). Nous avons vu que les dépôts sont plus acidifiés dans le nord du pays. Il est intéressant de poursuivre la présentation de résultats et la discussion, sur l'importance relative de composés neutralisants en confrontant le nord et le sud du territoire.

2.3 Les composés neutralisants, les ions Ca^{2+} et NH_4^+

2.3.1 Facteurs de neutralisation

Les cations qui neutralisent l'acidité des eaux de pluie sont principalement Ca^{2+} et NH_4^+ (Loye-Pilot et al., 1990). Présentée précédemment (Figure 3-16), la répartition géographique des moyennes de pH annuels, indique qu'il existe une nette différence entre la valeur annuelle moyenne de pH au site BC05CR, 5,93 unité pH, et les valeurs annuelles moyennes de pH sur les autres sites des observatoires.

Selon les moyennes des concentrations ioniques sur le site BC05CR, présentées en Figure 3-22 (à gauche), la chimie des retombées atmosphériques totales analysées sur ce site, est dominée par Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Ces éléments contribuent respectivement à 45% et 16% de la composition ionique analysée dans la fraction soluble. L'ion Ca^{2+} est le cation basique majoritaire dans les concentrations ioniques des sites BC05CR et WM05CA.

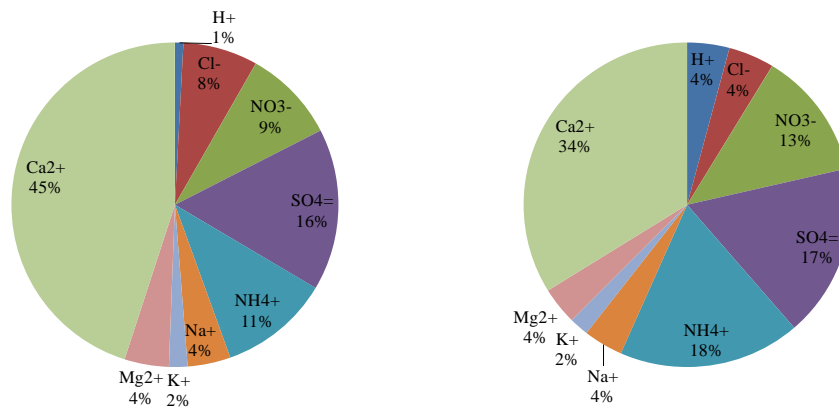


Figure 3-22 : Contribution des espèces ioniques en concentrations annuelles moyennes pondérées ($\mu\text{eq.l}^{-1}\text{.an}^{-1}$) au site BC05CA (gauche) et au site WM05CA (droite) sur les périodes respectives du Tableau 2-2

Les fortes concentrations de Ca^{2+} , fréquemment identifiées dans les échantillons de retombées atmosphériques de la zone méditerranéenne, sont attribuées à des masses d'air en provenance du Sahara (Avila et al., 1998 ; Rogora et al., 2004 ; Calvo et al., 2010). Des poussières, riches en carbonate de calcium, proviennent généralement de zones arides ou semi-arides et peuvent être transportées par les vents, sur de très longues distances (Semb et al., 1995). Lorsqu'un événement pluvieux apparaît, ces poussières se déposent sur les surfaces, sous la forme non dissoute, ou se solubilisent dans les gouttes de pluies, déterminant ainsi des caractéristiques alcalines aux échantillons de retombées atmosphériques. Ainsi, les fortes concentrations en Ca^{2+} mais aussi en SO_4^{2-} peuvent être attribuées en partie à la dissolution de particules de calcite (CaCO_3) et de gypse (CaSO_4), provenant des régions désertiques.

D'autre part, lors de situations de multi-provenances de masses d'air, on observe des pH de valeur intermédiaire (Loye-Pilot and Morelli, 1988). Le site WM05CA, localisé à proximité du site CATAENAT en serait un exemple. Il est caractérisé par des pH annuels plus faibles que ceux du site BC05CR (Figure 3-14, droite), avec des valeurs annuelles qui varient de 4,8 (pour l'année 1996), à 5,9 (pour l'année 2008). Les échantillons de retombées atmosphériques humides, au site WM05CA, se composent, en moyenne sur la période 1990-2009, de 34% de Ca^{2+} , 18% de NH_4^+ , 17% de SO_4^{2-} , et une part supérieure à 10% de NO_3^- .

La composition chimique en ion SO_4^{2-} est probablement, dans ce cas, le résultat de deux effets : l'inclusion dans les pluies de soufre gazeux ou d'aérosols pollués par des sources anthropiques ou d'une possible dissolution de gypse, provenant de particules désertiques. La composition chimique en ion NH_4^+ reflète probablement des apports d'aérosols d'ammonium issus d'activités anthropiques ou de processus biologiques anaérobiques ayant lieu à la surface des océans, dont la contribution aux dépôts totaux reste relativement faible (Barrett, 1998). Les aérosols d'ammonium ont des vitesses de déposition dix fois plus faibles que celle de NH_3 (Hov and Hjøllø, 1994) et ils vont donc logiquement être transportés sur de plus longues distances que NH_3 . Les associations de NH_4^+ , avec NO_3^- ou SO_4^{2-} , dans les retombées atmosphériques sont représentatives de masses d'air en provenance de régions aux émissions urbaines et industrielles importantes (Celle-jeanton et al., 2009). Les apports européens pollués contribueraient significativement aux teneurs en nitrate et ammonium des échantillons du site WM05CA. La majorité de la part de Ca^{2+} dissous, serait reliée à des apports sahariens bien que les routes et les cimenteries soient des sources potentielles de cet ion (Thorpe and Harrison, 2008, Nicolas et al., 2011). Dans ces situations à multiple influence, les valeurs de pH des précipitations sont le résultat de la neutralisation de l'acidité par les particules désertiques, des aérosols anthropiques ou issue de l'érosion des sols avoisinants (Adams et al., 2005).

Pour connaître les ions basiques responsables de la neutralisation de l'acidité des retombées atmosphériques mesurées en France, il est intéressant de déterminer le facteur de neutralisation, noté NF_X (Kulshrestha et al., 1995). Il est constitué par le ratio du cation neutralisant basique, NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ ou Ca^{2+} et la somme des principaux anions acidifiants, SO_4^{2-} et NO_3^- :

$$\text{NF}_X = \frac{[X]}{[\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]} \quad (\text{Eq. 34})$$

où X est le cation basique neutralisant, avec tous les ions exprimés en $\mu\text{eq.l}^{-1}$. La Figure 3-23 représente les moyennes et les écart-types des facteurs de neutralisation, identifiés par groupe de sites et réalisés sur la moyenne des concentrations annuelles pondérées du site.

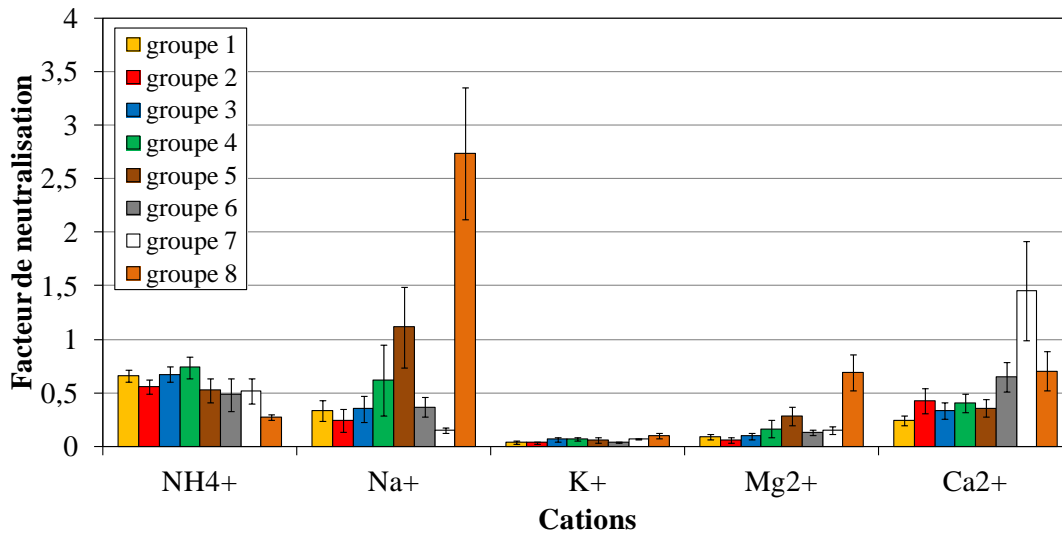


Figure 3-23 : Facteurs de neutralisation de l'acidité des retombées atmosphériques moyens +/- écart-types sur les groupes de sites sur les périodes du Tableau 2-2

Comme identifié plus tôt, l'ion Ca^{2+} contribue le plus à neutraliser l'acidité des retombées atmosphériques des sites des groupes 6 et 7. Pour les groupes 5 et 8, ce sont les ions Na^+ qui présentent un facteur de neutralisation d'acidité d'environ 2,5. Il est également démontré que NH_4^+ contribue plus à la neutralisation de l'acidité pour les groupes 1, 2, 3 et 4. Les ions K^+ et Mg^{2+} jouent un rôle mineur dans la neutralisation de l'acidité. D'une manière générale, l'ion Ca^{2+} est l'ion terrigène dominant, avec une contribution moyenne aux dépôts de cations basiques non marins (nssCa^{2+} , nssMg^{2+} et nssK^+) de $80 \pm 6 \%$.

Dans cette étude, et dans cet exemple en particulier, il est pris uniquement en compte les apports de protons liés aux ions SO_4^{2-} et NO_3^- . Néanmoins, de nombreuses études ont montré qu'une partie des protons peut être apportée par les ions Cl^- (Salve et al., 2008), par les ions CO_3^- ou par des ions organiques (Galy-Lacaux et al., 2009 ; Veres et al., 2011).

On note que sur les sites où l'ion acidifiant dominant est l'ion nssSO_4^{2-} , les ions neutralisants sont Ca^{2+} et Na^+ . En revanche, lorsque l'ion NO_3^- est considéré comme participant le plus à l'acidification des précipitations, c'est l'ion NH_4^+ qui est considéré comme l'ion neutralisant.

2.3.2 Répartition géographique

La Figure 3-24 illustre la répartition géographique des moyennes des dépôts annuels de NH_4^+ et de Ca^{2+} , des retombées atmosphériques humides et totales.

Il est clairement identifiable que les dépôts annuels moyens de Ca^{2+} sont supérieurs dans le sud de la France, relativement aux dépôts dans le nord du territoire. Et inversement, les dépôts de NH_4^+ dans le nord du territoire sont supérieurs à ceux dans le sud. Le gradient Nord-Sud dans les dépôts de composés neutralisants est très marqué.

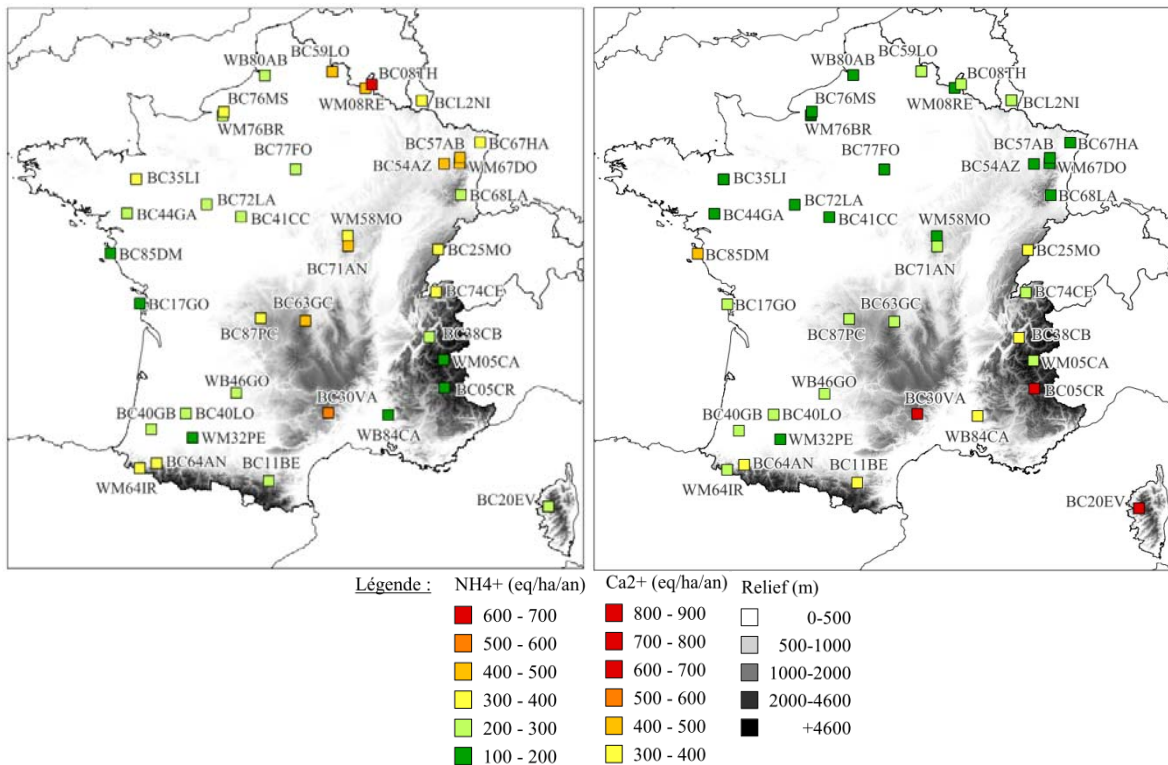
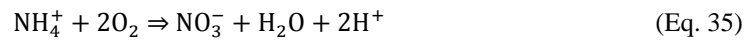


Figure 3-24 : Répartition géographique des dépôts annuels moyens de NH_4^+ (gauche) et Ca^{2+} (droite) pour les sites des observatoires sur les périodes du Tableau 2-2

La fertilisation des sols et les activités d'élevage agricole, provoquent l'émanation de NH_3 , qui se retrouve sous la forme dissoute en NH_4^+ dans les précipitations. Les dépôts annuels moyens de NH_4^+ sont les plus forts sur les deux mêmes sites que pour les dépôts annuels moyens de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- vus précédemment (Figure 3-19). L'ion NH_4^+ est souvent associé aux ions NO_3^- et SO_4^{2-} sous forme d'aérosols, augmentant ainsi les temps de vie de NH_4^+ dans l'atmosphère, car les aérosols d'ammonium formés sont des particules stables surtout en hiver et sont associés à des transports sur de longues distances (Aneja et al., 2000). Selon l'inventaire départementalisé réalisé par le CITEPA en 2005 (Wauquiez, 2005), les émissions de NH_3 sont assez mal réparties sur l'ensemble du territoire français avec une majorité des émissions produites en Bretagne. En revanche, il n'apparaît pas un dépôt plus fort pour les sites localisés dans cette partie de la France (Figure 3-24). Sur les sites BC30VA et BC08TH, et quelques autres sites en majorité dans le nord et le nord-est du territoire, les dépôts annuels moyens de NH_4^+ sont supérieurs à $400 \text{ eq} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$. Les pluviométries annuelles moyennes extrêmes sur BC30VA et les concentrations annuelles moyennes, importantes, sur le site BC08TH et sur les sites du nord et du nord-est, sont responsables des différences marquées, entre les valeurs de dépôts annuels moyens de NH_4^+ sur ces sites et les autres sites du territoire français. En effet, les concentrations moyennes annuelles de NH_4^+ sont supérieures à $30 \mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ dans la partie nord du territoire et plus intenses au nord-nord-est du territoire français. Ces résultats correspondent aux valeurs de André et al., (2007) qui estiment que les concentrations de NH_4^+ , en Belgique, sur la période 2002-2005, sont de $33 \mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$. Dans le tableau comparatif des concentrations ioniques en

France et dans le monde présenté précédemment (Tableau 3-2), les données françaises de Sicard et al. (2007) sont faiblement supérieures à nos résultats, potentiellement lié au fait, qu'une partie de la base de données de ces travaux soit des mesures de retombées totales. Les conditions de stockage, sur sites, des échantillons de retombées totales ne sont pas optimales pour la conservation des ions NH_4^+ qui ont tendance à être nitrifiés (suivant la réaction Eq.35) par les activités biologiques au sein des échantillons avant leur analyse chimique (Weijers and Vugts, 1990) :



On note que, malgré la perte de NH_4^+ par nitrification dans les mesures de retombées totales, Mosello et al., (2002) estiment des concentrations de NH_4^+ supérieures à nos résultats (Tableau 3-2). Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette faible différence, la période considérée est plus ancienne et les mesures sont uniquement issues de collecteur à retombées atmosphériques totales. Une différence plus importante avec nos travaux est observée dans les concentrations annuelles de NH_4^+ mesurées en Chine.

D'une manière générale, les apports d'azote liés aux dépôts de NH_4^+ sont plus élevés que ceux liés aux dépôts de NO_3^- (Figure 3-25).

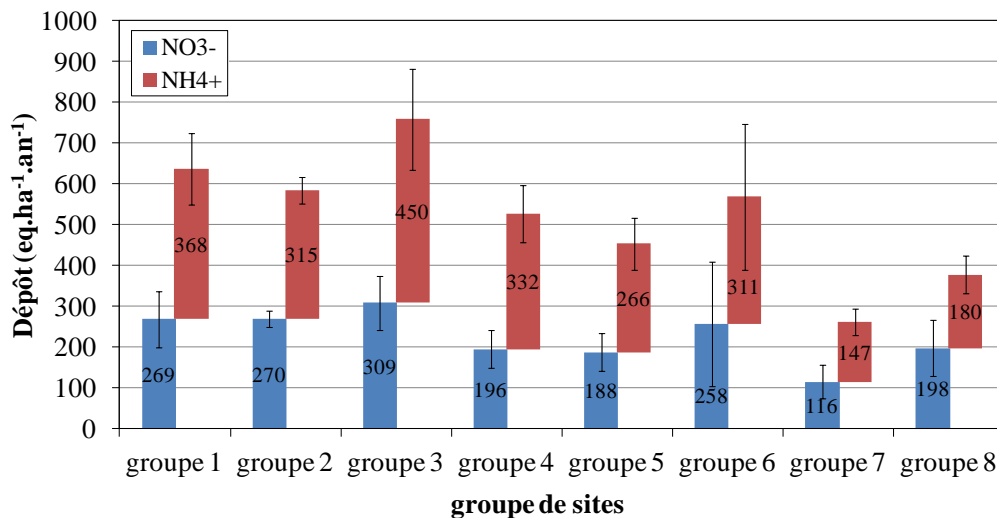


Figure 3-25 : Contributions des dépôts annuels moyens de NO_3^- et NH_4^+ aux dépôts annuels moyens d'azote total, moyenne +/- écart-type par groupe de sites sur les périodes du Tableau 2-2

Sur les sites du groupe 3, les dépôts d'azote total ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$) sont, en moyenne, supérieurs à $600 \text{ eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$. Le maxima de dépôts d'azote total est enregistré au site BC08TH avec une valeur moyenne équivalente à $1074 \text{ eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$. Cette quantité est considérée comme un apport élevé d'azote car, au delà de $714 \text{ eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$, les dépôts d'azote peuvent stimuler la nitrification des sols et impliquer, par lessivage de l'azote, une acidification des sols forestiers âgés (Dise et al., 2009). En effet, NH_3 est une importante source d'alcalinité dans l'atmosphère mais une source d'acidité et d'eutrophisation dans les sols (Nilsson and Grennfelt, 1988, Grennfelt and Thornelof, 1992).

2.3.3 Variabilités saisonnières

Les variabilités saisonnières des moyennes et des écart-types des concentrations de NH_4^+ et de Ca^{2+} dans les groupes de sites sont représentées en Figure 3-26.

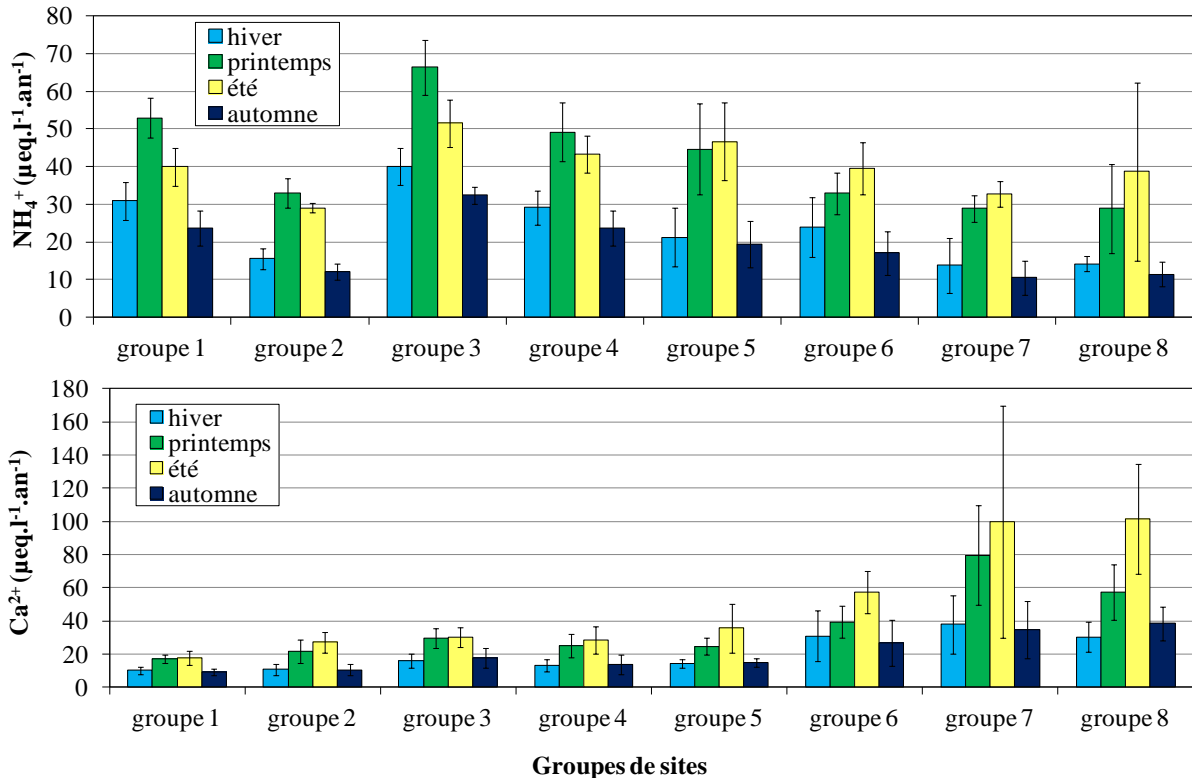


Figure 3-26 : Evolution saisonnière des concentrations de NH_4^+ et de Ca^{2+} moyennes +/- écart-types par groupe de sites sur les périodes du Tableau 2-2

La présence de l'ion NH_4^+ dans les précipitations résulte du lessivage des aérosols de NH_4^+ ou de l'incorporation de NH_3 gazeux dans les gouttelettes des nuages. Les maxima de concentrations de NH_4^+ sont enregistrés pour les saisons 2 et 3, avec une valeur maximale en saison 2 pour les groupes 1, 2, 3 et 4, et une valeur maximale en saison 3 pour les groupes 5, 6, 7, et 8. Ces maxima concordent avec les minima de précipitation, enregistrés au cours de la saison chaude. Calvo et al., (2012), rapportent qu'en Espagne, les variabilités saisonnières sont similaires à la France pour les concentrations de NH_4^+ . Les maxima en Espagne sont enregistrés dans les concentrations de retombées atmosphériques humides en été et au printemps. L'augmentation au cours de la saison printemps-été refléterait la volatilisation de NH_3 à partir des épandages d'engrais, qui sont répartis sur les cultures en croissance, généralement au printemps, et des épandages de fumier en fin d'été. Des maxima au printemps dans les retombées atmosphériques, liées aux activités agricoles, ont également été rapportées dans la littérature (Anderson and Downing, 2006, Avila et al., 2010). En outre, la variabilité saisonnière des émissions de NH_3 est due à une combinaison des pratiques de gestions agricoles et des conditions météorologiques (Loubet et al., 2009).

L'ion Ca^{2+} ne présente une saisonnalité forte que lorsque qu'il est considéré comme l'ion neutralisant du groupe, c'est-à-dire pour les groupes 6, 7 et 8. Les concentrations de Ca^{2+} élevées sont associées à des intrusions fréquentes de poussières du Sahara qui se produisent principalement l'été (Calvo et al., 2012).

Les dépôts atmosphériques sont caractérisés par des parts acidifiantes ou neutralisantes plus ou moins importantes suivant la localisation du site de mesure. Il apparaît intéressant d'étudier l'impact de ces retombées d'une part avec la notion de potentiel d'acidité des précipitations et, d'autre part avec le dépassement des charges critiques.

2.4 Potentiel d'acidité des retombées atmosphériques et excès de charges critiques

L'étude des caractéristiques chimiques des dépôts atmosphériques a permis de montrer qu'il existe un équilibre entre les composés acidifiants et neutralisants, mesuré par le pH, qui peut être modélisé par le potentiel d'acidité. Cependant, le pH, couramment utilisé pour définir l'acidité n'est pas un paramètre approprié pour déterminer l'effet acidifiant sur les écosystèmes (Brydges and Summers, 1989). En effet, l'ion NH_4^+ , qui est considéré comme neutralisant dans les précipitations, peut être acidifiant une fois en interaction avec l'écosystème récepteur (Rodhe et al., 2002).

Le potentiel acidifiant des retombées atmosphériques, comme l'a défini Sicard (2006), à partir de la définition de Brydges and Summers (1989), (cf. chapitre 1 Eq.20), considère qu'il existe des fractions non négligeables d'ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et SO_4^{2-} , issues d'aérosols marins, et d'ions Cl^- et NO_3^- provenant d'activités anthropiques. Ces définitions combinent les aspects chimiques des retombées atmosphériques et le devenir des ions dans les écosystèmes terrestres ou aquatiques, dans le but de déterminer une mesure de « l'acidification potentielle » des retombées atmosphériques. Cette acidité potentielle est définie comme la quantité réelle d'acide délivrée à un écosystème terrestre ou aquatique. Cependant, cette définition ne prend pas en compte les ions NH_4^+ , délivrés par les retombées atmosphériques, qui après nitrification et lessivage du NO_3^- , peuvent contribuer à l'acidification. Une approche différente est utilisée pour définir le caractère acidifiant en termes d'effet sur les écosystèmes terrestres et aquatiques (Nilsson and Grennfelt, 1988). La vulnérabilité des écosystèmes est établie en matière de charges critiques d'acidification. Cette vulnérabilité est fonction des caractéristiques du sol, de la végétation, du climat. Tous ces facteurs peuvent être aggravants ou améliorants.

2.4.1 Potentiel d'acidité

Le potentiel d'acidité, noté P_{acid} est défini comme simulant le maximum de neutralisation des ions H^+ dans les retombées atmosphériques, sans prendre en considération le devenir des ions dans les écosystèmes, dans le but de déterminer une mesure de « l'acidité potentielle » des retombées atmosphériques, sans être en interaction avec les écosystèmes terrestres ou aquatiques.

Ainsi le potentiel d'acidité P_{acid} - stricto sensu le dépôt estimé de H^+ - des retombées atmosphériques, issu des apports anthropiques et terrigènes mais non influencé par les sels marins, peut être évalué à partir des dépôts d'ions majeurs (en $eq.ha^{-1}$) selon l'équation suivante :

$$H^+_{estimé} = \text{Potentiel d'acidité} = P_{acid} = nssSO_4^{2-} + NO_3^- + nssCl^- - nssCa^{2+} - nssK^+ - nssMg^{2+} - NH_4^+ \quad (\text{Eq. 36})$$

Dans ce cas, la part acidifiante est composée des anions anthropiques $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- et $nssCl^-$, et la part neutralisante est composée des cations anthropiques et terrigènes $nssCa^{2+}$, $nssMg^{2+}$, $nssK^+$ et NH_4^+ . Cette expression permet d'évaluer le dépôt de H^+ , puisqu'elle correspond à une balance ionique entre éléments acidifiants et neutralisants. Cependant, l'évaluation du dépôt de H^+ par cette approche du potentiel d'acidité néglige l'apport de H^+ lié aux espèces non mesurées dans les retombées atmosphériques, notamment les ions HCO_3^- , les ions PO_4^{2-} et les acides organiques.

La Figure 3-27 représente les moyennes et les écart-types des valeurs de dépôts de P_{acid} calculés par groupe de sites. Les valeurs de P_{acid} sont généralement inférieures à zéro, impliquant que les dépôts de H^+ estimés soient neutralisés pour une grande majorité de sites.

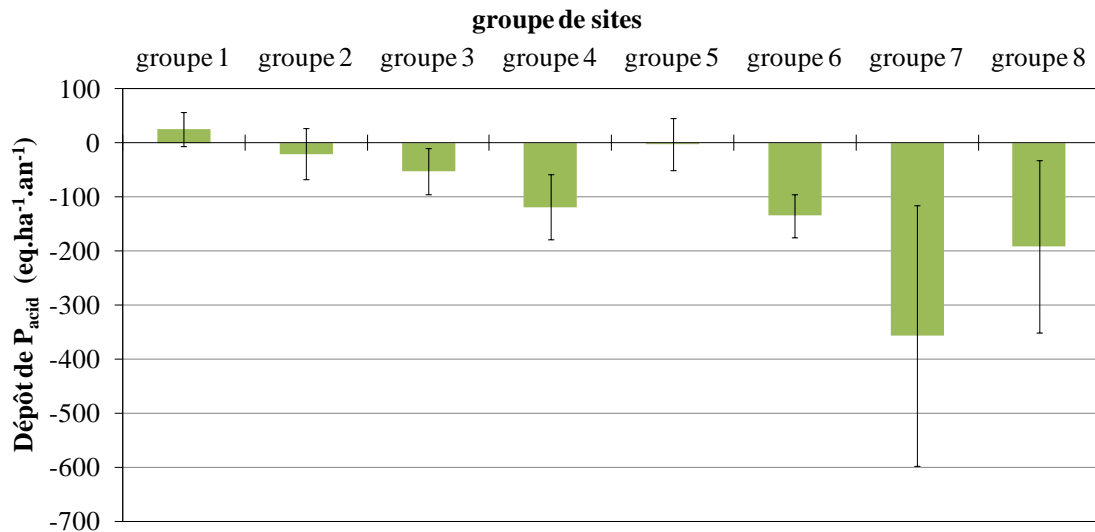


Figure 3-27 : Dépôts annuels de H^+ estimés par le potentiel d'acidité, P_{acid} moyens +/- écart-types par groupe de sites sur les périodes du Tableau 2-2

Le groupe 1 est le seul qui présente une moyenne positive des dépôts de H^+ estimés. Cependant, l'écart-type indique que les valeurs de P_{acid} des sites peuvent être négatives. Les groupes 2 et 5 sont aussi constitués de sites où les dépôts de P_{acid} peuvent être positifs.

Lorsque P_{acid} est positif, les apports de H^+ par les ions acidifiants ne sont pas compensés par les ions neutralisants. Les groupes 1, 2 et 5 ont été précédemment cités comme ayant de forts dépôts d'ions acidifiants, $nssSO_4^{2-}$ et NO_3^- et dont la neutralisation se faisait principalement par l'ion NH_4^+ pour les groupes 1 et 2 et par Na^+ pour le groupe 5.

Dans les groupes 3, 4, 6, 7 et 8, les dépôts d'ions neutralisants sont abondants et ceux des ions acidifiants ne sont pas suffisants pour induire des dépôts de P_{acid} positifs. Une forte variabilité est remarquée pour les groupes 7 et 8, composés de sites pouvant avoir les mêmes caractéristiques qualitatives mais des différentes quantitatives importantes, par exemple dans le groupe 7, BC05CR et WM05CA.

Les dépôts de P_{acid} , soit les dépôts de H^+ estimés, dépendent des caractères acides ou neutralisants des retombées atmosphériques. Cependant, la comparaison des dépôts de H^+ mesurés et des dépôts de H^+ estimés par P_{acid} , montre qu'il existe des sites où les différences peuvent être marquées (Figure 3-28). Trois sites en particulier semblent s'écarter du nuage de points, ils appartiennent aux groupes 6, 7 et 8, ce sont respectivement les sites BC30VA, BC05CA et BC20EV.

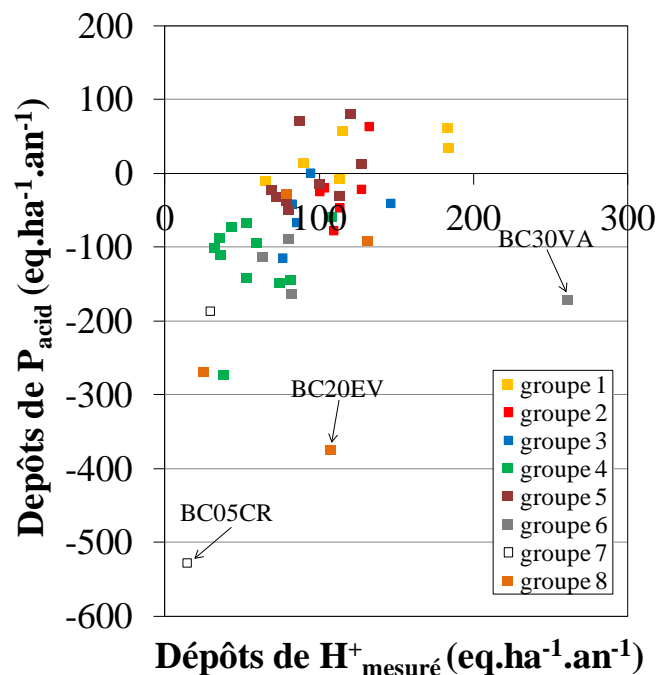


Figure 3-28 : Relation entre les dépôts moyens annuels de H^+ (déterminés à partir de la mesure du pH) et les dépôts moyens annuels de H^+ estimés par P_{acid} pour les sites identifiés selon les groupes sur les périodes du Tableau 2-2

Sur le site BC30VA, les dépôts de H^+ mesurés sont élevés mais le potentiel d'acidité P_{acid} est le plus bas du groupe 6. Le site BC05CA possède les valeurs de dépôts de P_{acid} , les plus basses, en rapport

avec l'alcalinité des retombées atmosphériques, mesurées sur ce site du groupe 7. Le site BC20EV, également très alcalin, possède une valeur de dépôt de P_{acid} parmi les plus basses. La part neutralisante est très présente.

Cette représentation (Figure 3-28) suggère que, lorsque les dépôts moyens annuels de H^+ mesurés sur les sites sont de l'ordre de $100 \text{ eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$, les valeurs de P_{acid} peuvent être positives ou négatives. Cependant, lorsque les valeurs de H^+ sont inférieures à $80 \text{ eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$, toutes les valeurs de P_{acid} sont négatives. Pour une même valeur de dépôts de H^+ mesurés, il existe des nuances dans les contributions des parts acides et neutres, décelables avec le potentiel d'acidité. Les mesures de H^+ permettent néanmoins de prendre en compte les espèces non mesurées dans les retombées atmosphériques, à savoir les acides organiques et les ions HCO_3^- , les ions PO_4^{2-} , qui peuvent avoir une contribution relative importante, notamment HCO_3^- dans les dépôts de H^+ les plus bas (Bertrand et al., 2008).

La Figure 3-29 représente les dépôts issus des parts acides et neutres (axe primaire) des neuf sites dont les dépôts de P_{acid} sont positifs (axe secondaire). En grande majorité, les sites où les dépôts de P_{acid} sont positifs, se localisent dans le nord, ou le nord-nord-est de la France, sites où le facteur de neutralisation est NH_4^+ .

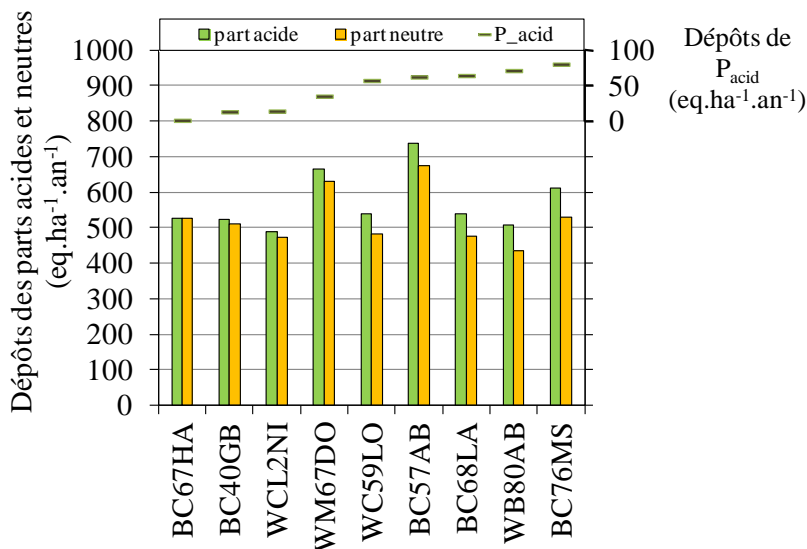


Figure 3-29 : Comparaison des dépôts de parts acides et neutres sur les neuf sites où P_{acid} sont positifs

En revanche, le site BC40GB est localisé dans les Landes au sud de la France et les sites BC76MS et WB80AB sont en bordure nord maritime du pays. Sur ces sites, le facteur de neutralisation est logiquement Na^+ . Les dépôts de P_{acid} sont les plus forts dans ces deux derniers sites qui appartiennent au groupe 5.

Les parts acides et neutres sont composées des espèces ioniques décrites en équation 36. La Figure 3-30 représente les contributions, en pourcentage, des dépôts ioniques aux parts acides et neutres qui composent le potentiel d'acidité. Les ions nssCl^- , nssMg^{2+} et nssK^+ ont des contributions très faibles. La part acide est dominée par les ions SO_4^{2-} et NO_3^- , à hauteur d'environ 45%-45%. La part neutre est

dominée par les ions NH_4^+ et nssCa^{2+} . Leurs contributions sont variablement très dépendantes de la répartition géographique des dépôts de nssCa^{2+} , où les dépôts maximaux sont localisés dans les sites du sud-est de la France, représentés dans les groupes 6, 7 et 8. Les neufs sites où le potentiel d'acidité est positif, possèdent en majorité une contribution à la part neutre, de plus de 60% de NH_4^+ .

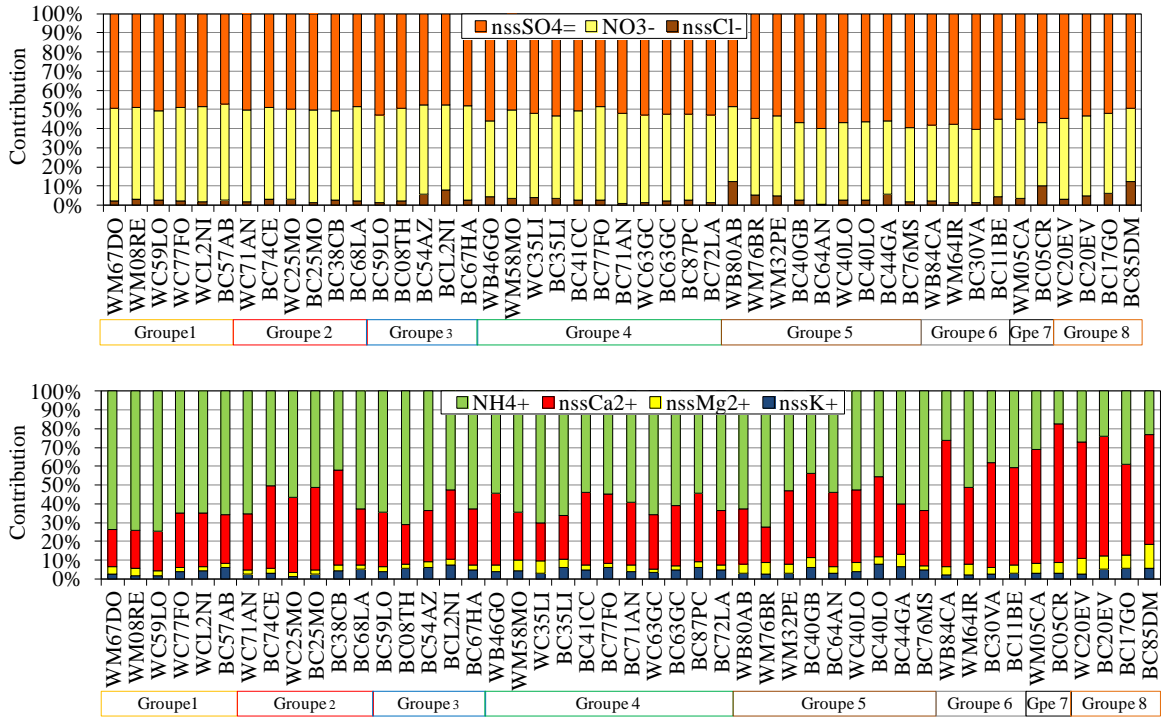


Figure 3-30 : Contributions des espèces ioniques dans le calcul des parts acides (haut) et neutres (bas) du potentiel d'acidité sur les périodes du Tableau 2-2

2.4.2 Dépassements de charges critiques d'acidification

Dans un deuxième temps, nous allons nous intéresser au rôle acidifiant des dépôts sur les écosystèmes forestiers. L'acidification se produit lorsque les dépôts de composés acides soufrés (nssSO_4^{2-}) ou azotés ($N_{\text{tot}} = \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) sont supérieurs à la charge critique d'acidité (Reuss and Johnson, 1986). La surveillance des dépôts atmosphériques permet de connaître, d'une part l'apport acidifiant lié aux dépôts soufrés et, d'autre part l'apport acidifiant lié aux dépôts azotés. Les charges critiques et leurs dépassements ont été évalués sur les écosystèmes forestiers.

2.4.2.1 Estimation des dépôts sous couverts forestiers

Les dépôts atmosphériques humides mesurés sur les observatoires MERA et BAPMoN ne sont pas complètement représentatifs des dépôts totaux qui tombent sur un sol, puisqu'il peut potentiellement manquer une part plus ou moins importante liée aux dépôts secs et occultes (liés aux brouillards). Pour estimer les dépôts sur un écosystème forestier, l'utilisation des dépôts totaux est généralement plus appropriée. En revanche, les mesures en plein champ ne sont pas représentatives des retombées

atmosphériques qui se déposent au sein d'une forêt. Ainsi, les pluviolessivats²⁵ seraient - à priori - plus adaptés. Mais la surveillance des pluviolessivats présente un défi dans l'interprétation des données, car les caractéristiques chimiques des pluviolessivats peuvent être influencées par le recyclage d'ions bio-assimilés (Balestrini et al., 2007). Un coefficient de correction a été établi à partir du ratio des dépôts de Cl⁻, mesurés dans les retombées totales (hors couvert) et dans les pluviolessivats (sous couvert), sur les stations de l'observatoire CATAENAT disposant de mesure hors couvert et sous couvert forestier. L'utilisation du ratio des ions Cl⁻, considérés comme relativement inertes, permet ainsi d'évaluer la part sous-estimée de dépôts secs, lors des mesures réalisées en hors couvert, qui est retenue par le feuillage et lessivée par les précipitations (Staelens et al., 2008). Ce cas s'applique aux ions peu pris en compte dans les échanges végétaux-air, le ratio des ions Cl⁻, ne peut pas être utilisé pour s'affranchir des éléments libérés par le feuillage.

Par ailleurs, les dépôts de Cl⁻ sur les feuillages des arbres, peuvent être influencés par des dépôts gazeux de HCl (Staelens et al., 2008). Ils peuvent aussi être libérés par la canopée, notamment en automne et principalement dans les forêts d'arbres à feuilles caduques (Staelens et al., 2007). Ainsi, pour estimer la part de dépôts secs sur les feuillages, contenant des cations basiques (Mg²⁺, Ca²⁺ et K⁺), l'utilisation de Cl⁻, comme élément de référence, reste discutable. La contribution d'un apport gazeux de HCl dans des zones éloignées de toutes pollutions locales anthropiques, peut, cependant être considérée comme relativement faible. Une hypothèse plus générale du modèle est celle de la sur-estimation des dépôts secs lorsque l'on applique le coefficient de correction aux mesures de retombées totales. En effet, les retombées totales incluent une partie des dépôts secs mesurés dans les pluviolessivats (Balestrini et al., 2007). Comme il a été indiqué précédemment, ce modèle peut être appliqué aux dépôts de cations basiques mais il n'est pas adapté pour les dépôts de nssSO₄²⁻ et en particulier de N_{tot} car le ratio des dépôts secs sur la canopée et des dépôts sous le couvert forestier ne sont pas représentatifs. Les composés azotés sont absorbés par les feuilles via une assimilation par les stomates ou une absorption par les cuticules (Geßler et al., 2002). Pour être utilisé dans le calcul des dépôts de N_{tot} et nssSO₄²⁻, le modèle devrait donc prendre en compte cette bio-assimilation, ce qui n'est pas le cas. Une description des méthodes actuelles d'évaluation des dépôts d'azote est donnée dans Staelens et al., 2008.

Les dépôts de cations basiques, issus des retombées totales de l'observatoire CATAENAT, sont ainsi corrigés selon la formule suivante :

$$BC_{dep\ corrigés} = \frac{Cl^-_{sous-couvert}}{Cl^-_{hors-couvert}} \times BC_{dep\ hors-couvert} \quad (\text{Eq. 37})$$

²⁵ La collecte de la pluie, après qu'elle ait traversé les feuillages est appelée pluviolessivat (Bonneau, A., Dambrine E, C. Aschan and G. Nourrisson (1992). "Apport de pollution et de nutriments aux peuplements forestiers par l'atmosphère: intensité et variations dans le Massif vosgien." Courrier de la Cellule Environnement **16**: 27-34.

La Figure 3-31 représente les distributions des valeurs du ratio de Cl^- déterminés suivant l'équation 37 selon les saisons sur les sites CATAENAT, disposant de mesure de retombées atmosphériques sous le couvert forestier. Il apparaît que la part de dépôt sec dans les pluviolessivats est plus importante lors du printemps et de l'été mais d'autres facteurs influencent leurs intensités. Les ratios de Cl^- sont supérieurs à 4 sur le site BC11BE en hiver et en automne, sur les sites BC20EV et BC40LO en été, sur les sites BC72LA et BC76MS au printemps et en été, et sur le site BC85DM en été. Les arbres forestiers en place sur ces sites sont tous des conifères, des sapins (pour BC11BE) ou des pins (pour les autres sites). Les forêts de conifères reçoivent généralement plus de dépôts secs, du fait de la persistance du feuillage et d'une surface de déposition plus importante (Hofken, 1983). De plus, la localisation géographique et les hauteurs de précipitations annuelles influencent également la contribution de dépôts secs dans les pluviolessivats (Staelens et al., 2008).

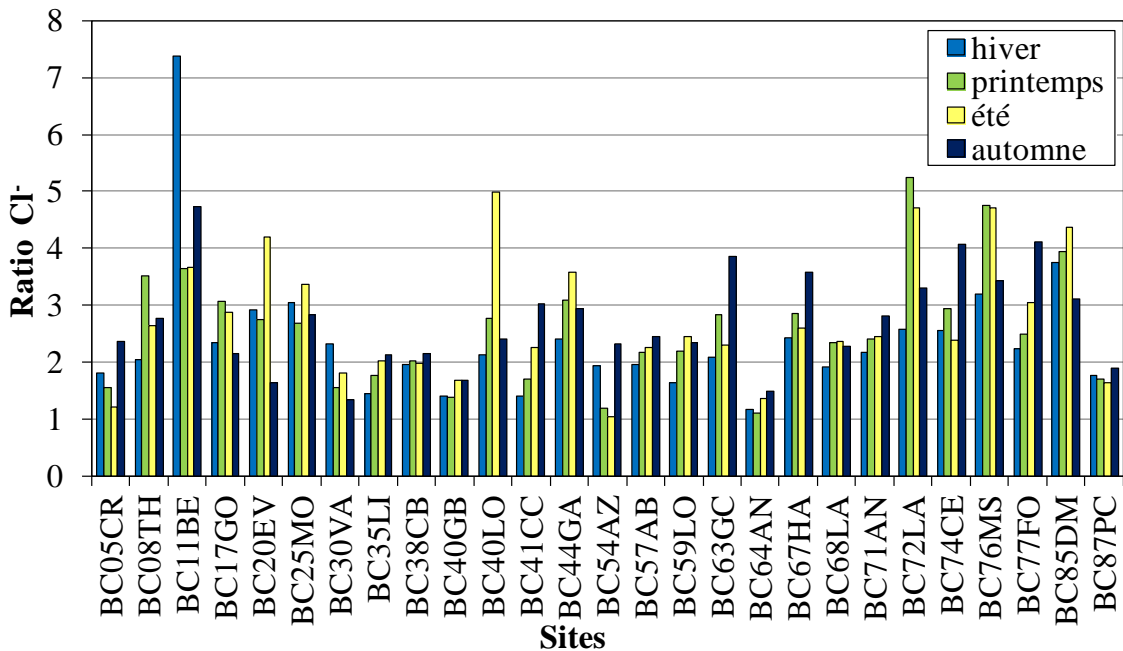


Figure 3-31 : Distributions des valeurs du ratio des dépôts de Cl^- des pluviolessivats sous couvert par rapport aux dépôts des mesures hors couvert selon les saisons sur les sites de l'observatoire CATAENAT sur les périodes du Tableau 2-2

Les dépôts de Cl^- dans les pluviolessivats sont faibles sur le site BC05CR qui est localisé en altitude à 1 360 m. Les dépôts secs interceptés par les feuillages sont plus faibles lorsque les sites sont localisés en altitude et lorsque la pluviométrie est importante (Nilsson and Grennfelt, 1988 ; Staelens et al., 2008). Au site BV30VA, dont la spécificité est d'avoir des pluviométries importantes, les valeurs saisonnières du ratio Cl^- font partie des plus basses.

2.4.2.2 Calcul des charges critiques d'acidification et des dépassements

A partir de la méthode du bilan de masse et de l'hypothèse d'équilibre décrites dans le chapitre 1 (§ 2.2.2), le calcul de la charge critique en soufre acidifiant prend en compte : l'altération des minéraux du sol et de la roche en cations basiques (BC_w), les dépôts atmosphériques de cations basiques recalculés à partir du ratio Cl présenté précédemment (BC_{dep}), les prélèvements par la végétation de cations basiques (Bc_u) ainsi que le rapport Al/BC maximal tolérable dans la solution du sol (Probst et al., 1990, Moncoulon et al., 2004).

L'équation de calcul de la charge critique en soufre ($eq.ha^{-1}.an^{-1}$) est la suivante :

$$CL_{max}(S) = nssBC_{dep} - nssCl^- + BC_w - Bc_u - ANC_{lessivage\ critique} \quad (Eq. 38)$$

avec :

- BC qui prend en compte les éléments minéraux altérables et ceux qui se déposent via les retombées atmosphériques : Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+ , et nss équivaut aux apports non marins, utilisant Na^+ comme l'élément de référence ;
- Bc prend en compte les éléments minéraux assimilables par les végétaux : Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+
- $ANC_{lessivage\ critique}$ se définit comme le pouvoir tampon du sol. La méthode utilisée pour le calcul est celle du ratio Al/BC dans l'eau de drainage :

$$ANC_{lessivage\ critique} = -Q \times \left[[H^+]_{critique} + \left(\frac{[Al]}{[BC]} \right)_{critique} \times (Bc_{dep} + BC_w - Bc_u) \right] \quad (Eq. 39)$$

ou $[H^+]_{crit}$ et $([Al]/[BC])_{crit}$ sont égaux respectivement à $25 \mu eq.l^{-1}$ (correspondant à un pH de 4,6) et à 1,2 en ratio eq/eq (déterminé à partir des solutions de sol de 17 sites du réseau RENECOFOR) (Ulrich et al., 1998, Moncoulon et al., 2004)

et Q correspond au flux annuel d'eau drainée, soit la pluie efficace en $mm.an^{-1}$ (source BRGM).

Les charges critiques en azote acidifiant, $CL_{max}(N)$ représente la somme de l'azote et du soufre acidifiant. Pour le calcul de $CL_{max}(N)$, il faut prendre en compte : $CL_{max}(S)$; $CL_{min}(N)$; et un facteur de dénitrification f_{de} , variable selon le type de sol (Probst et al., 1990, Moncoulon et al., 2004). $CL_{min}(N)$ est égal à la somme de l'azote immobilisé dans le sol (N_i) et de l'azote prélevé par la végétation (N_u). La relation s'écrit :

$$CL_{max}(N) = CL_{min}(N) + \frac{CL_{max}(S)}{1-f_{de}} \quad (Eq. 40)$$

Les résultats des calculs de $CL_{max}(S)$ et $CL_{max}(N)$ sur les sites de l'observatoire CATAENAT sont présentés en Figure 3-32. L'examen de cette figure montre que les valeurs de charges critiques d'acidité liées au soufre et à l'azote, sont proches, en échelle logarithmique, et qu'il existe une grande variabilité des valeurs entre les sites, allant de 156 à 78 891 $\text{eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ pour $CL_{max}(S)$ et de 677 à 83 464 $\text{eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ pour $CL_{max}(N)$.

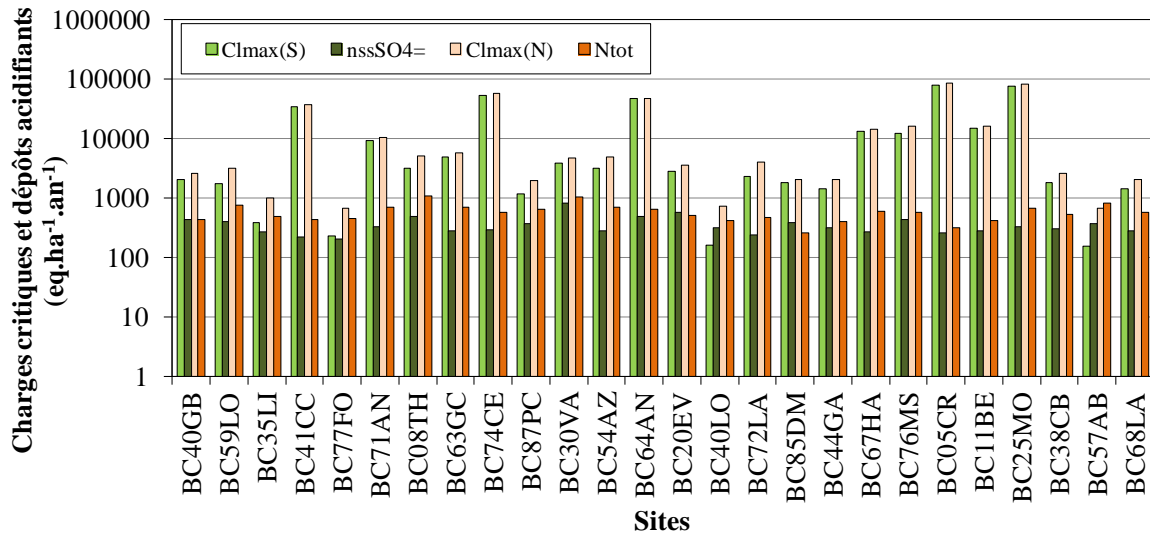


Figure 3-32 : Variabilité des valeurs de charges critiques $CL_{max}(S)$ et $CL_{max}(N)$ et de leurs dépassements par les dépôts de nssSO_4^{2-} et N_{tot} selon les sites de l'observatoire CATAENAT sur les périodes du Tableau 2-2

D'après la Figure 3-32, une première hiérarchie des sites se distingue en fonction de la valeur de charge critique d'acidité liée au soufre :

1. $CL_{max}(S) < 600 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$: BC35LI, BC40LO, BC57AB, BC77FO. Le pouvoir tampon des sols est faible du fait de la faible altération de cations basiques des sols ($30 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ et $350 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ pour BC35LI). Ces sites sont particulièrement sensibles à l'acidification liée au soufre. Les flux de drainage sont relativement faibles (BC77FO = $0,13 \text{ m}\cdot\text{an}^{-1}$, BC40LO = $0,18 \text{ m}\cdot\text{an}^{-1}$) et les prélèvements de cations basiques par la végétation sont importants (BC40LO = $500 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$, BC57AB = $429 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$) ;
2. $600 < CL_{max}(S) < 2000 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$: BC38CB, BC44GA, BC59LO, BC68LA, BC85DM, BC87PC. L'altération des cations basiques, comprise entre $350 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ et $1200 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$, est relativement faible mais contribue cependant à la capacité de neutralisation des acides du sol ;
3. $CL_{max}(S) > 2000 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$: deux types de sites se dégagent. Les sites à fort pouvoir tampon sur sols calcaires (BC05CR, BC74CE, BC64AN, BC25MO) et ceux à forte altération de cations basiques ($30\,000 \text{ eq}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$). Les sites BC30VA et BC20EV disposent d'une faible altération de cations basiques. Cependant, leur valeur moyenne de charge critique est élevée, en lien avec les apports atmosphériques importants de ces éléments.

Les valeurs de charges critiques en azote, $CL_{max}(N)$, sont directement corrélées aux valeurs de $CL_{max}(S)$ et à $CL_{min}(N)$. Party et al., (1999), ont défini deux cas, lorsqu'il y a une immobilisation d'azote équivalente à $150 \text{ eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$, en plaine, et une immobilisation d'azote équivalente à $300 \text{ eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$, en altitude, impliquant un processus supplémentaire d'immobilisation de l'azote sur les sites BC63GC, BC30VA, BC20EV, BC05CR et BC38CB mais pas pour BC11BE et BC25MO qui sont situés, respectivement, à 950 et 1000 m d'altitude. L'azote prélevé par la végétation est déterminé à partir des concentrations d'azote de l'espèce forestière et de la production de biomasse (Party et al., 1999). Finalement, plus le sol est considéré comme argileux, plus le facteur de dénitrification (f_{de}) peut être fort. A l'inverse, des sols drainants sont caractérisés par des valeurs de f_{de} proches de 0. Les sols les moins drainants sont trouvés pour les sites BC72LA, BC54AZ, BC08TH et BC59LO. Ainsi, les valeurs de $CL_{min}(N)$ varient sur les sites de 188 eq.ha^{-1} à BC85DM, jusqu'à 723 eq.ha^{-1} à BC87PC. Les valeurs de $CL_{max}(N)$ suivent celles de $CL_{max}(S)$. Les plus fortes valeurs de $CL_{max}(N)$ sont équivalentes à $83\,464 \text{ eq.ha}^{-1}$ et les plus basses valeurs sont estimées à 677 eq.ha^{-1} pour le site BC57AB. Le site BC57AB présente les plus faibles valeurs de $CL_{max}(N)$ et les plus faibles valeurs de $CL_{max}(S)$. Les sites les plus sensibles aux excès de charges critiques sont les sites BC35LI, BC77FO, BC87PC, BC40LO, BC38CB, BC57AB et BC67LA.

Nous pouvons comparer les dépôts moyens annuels de nssSO_4^2 , issus des retombées totales hors couvert, avec la charge critique du soufre acidifiant, $CL_{max}(S)$, et les dépôts moyens annuels de N_{tot} , issus des retombées totales hors couvert, avec la charge critique d'azote acidifiant (UBA, 2004). Nous avons calculé les dépassements de charges critiques d'acidification liées au soufre et à l'azote, pour les sols forestiers sur les sites CATAENAT. Le calcul a été fait en utilisant les dépôts moyens pour la période 1993-2008. En Figure 3-32, les dépassements des charges critiques ne sont positifs que sur le site BC57AB car ce site est sensible et les dépôts soufrés et azotés dépassent les valeurs de charges critiques d'acidification. Le site BC40LO est aussi sensible et présente également un dépassement dans les dépôts soufrés. D'autres sites se distinguent aussi comme relativement sensibles mais les dépôts ne dépassent pas les charges critiques, c'est le cas en particulier de BC35LI et de BC77FO.

La fonction de charge critique est un graphique permettant d'évaluer les dépassements et les scénarios de réduction des dépôts soufrés et azotés (cf chapitre 1 §2.2.2). Cette fonction a été appliquée aux sites BC57AB et BC40LO (Figure 3-33), la zone grisée correspond à une zone de non dépassement, ni en dépôt de soufre, ni en dépôt d'azote.

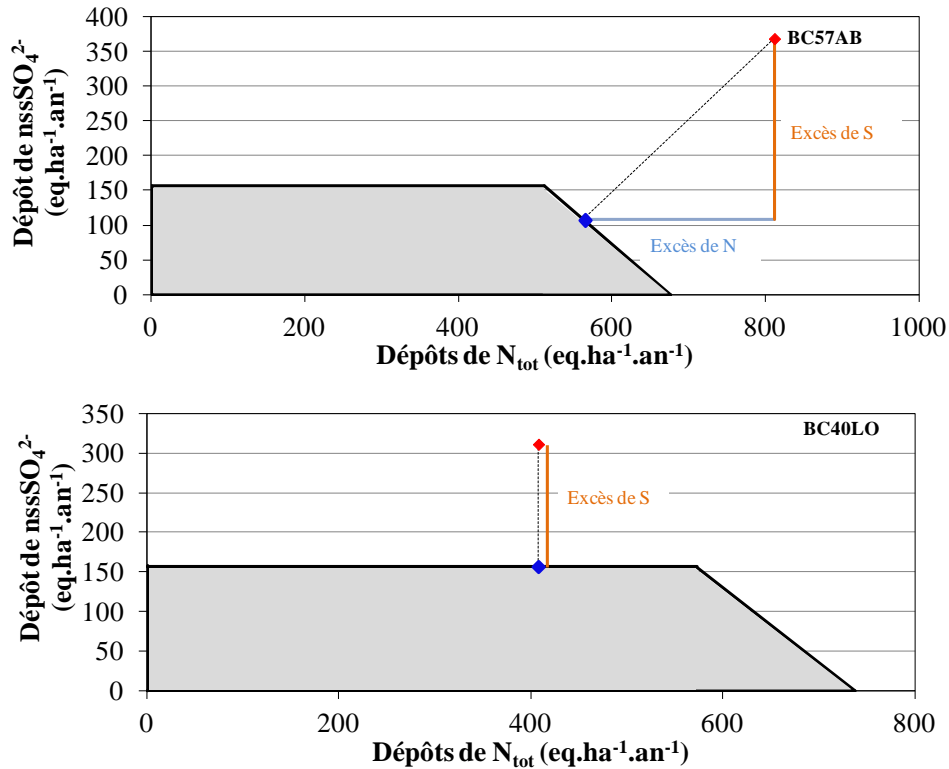


Figure 3-33 : Fonction de charges critiques d'acidité pour le soufre et l'azote sur deux sites de l'observatoire CATAENAT sur les périodes du Tableau 2-2. La zone grisée définit des paires de dépôts (S_{dep} et N_{dep}) pour lesquels il n'y a pas d'excès. Le point rouge représente les dépôts moyen annuel de $nssSO_4^{2-}$ et N_{tot} et le point bleu indique le scénario de réduction le plus adéquat.

La position du point du site BC57AB, défini par ces dépôts de soufre et d'azote, implique que l'acidification sur ce site soit créée par les dépôts de soufre et d'azote. En appliquant la méthode de la distance euclidienne, on peut remonter aux dépôts excédants de soufre et d'azote. Sur le site BC57AB, les excès de soufre et d'azote sont de 262 et 248 $eq.ha^{-1}.an^{-1}$, respectivement. Ainsi, il faut limiter ces dépôts sur le site BC57AB, pour avoir des dépôts tolérables de soufre et d'azote maximaux de 108 et 563 $eq.ha^{-1}.an^{-1}$. Sur le site BC40LO, les dépôts de soufre dépassent de 154 $eq.ha^{-1}.an^{-1}$ et devraient être diminués à 157 $eq.ha^{-1}.an^{-1}$, les dépôts d'azote ne sont pas considérés comme des dépôts acidifiants. D'après l'examen des dépassements de charges critiques d'acidification, sur la période donnée de 1993-2008 et à partir des dépôts soufrés et azotés totaux en hors couvert, seul un site est en dépassement selon les deux composantes.

3 Conclusion du chapitre

Ce chapitre présente une analyse descriptive des retombées atmosphériques en France sur la base de mesure issues de trois observatoires. Cette analyse s'appuie sur la description des principaux déterminants des évolutions temporelles et spatiales des retombées atmosphériques mis en évidence d'une part, par l'étude des caractéristiques de la pluviométrie et, d'autre part, grâce à la composition ionique des concentrations et des dépôts.

La climatologie est la première caractéristique des sites d'observations associée à leur situation géographique et altimétrique. Les sites voisins des trois observatoires possèdent des caractéristiques climatiques similaires. La comparaison sur les plans spatial et temporel des données de pluviométrie issues des observatoires avec d'autres données plus complètes, telles que la modélisation SAFRAN, a permis de montrer la cohérence des informations et de caractériser les sites d'observation. En outre les données SAFRAN nous seront utiles dans le chapitre suivant.

Après la climatologie, l'origine des masses d'air et leur composition ont fait apparaître des contrastes régionaux dans la composition chimique annuelle moyenne des retombées atmosphériques. La présence d'aérosols particuliers et de composés gazeux précurseurs, plus ou moins importante suivant l'origine des masses d'air, déterminent l'acidité des retombées atmosphériques. La composition en ions acidifiants et neutralisants est fortement influencée par les émissions anthropiques et naturelles. Les contrastes saisonniers sont très marqués pour les composés acidifiants et neutralisants, résultant des saisons climatiques, qui influencent la capacité oxydante de l'atmosphère, la stabilité des composants atmosphériques, la variabilité des émissions anthropiques et la dispersion à longue distance des polluants.

Le dépôt constitue le puits définitif d'un polluant dans le compartiment atmosphérique mais son entrée dans l'écosystème terrestre ou aquatique. Le potentiel d'acidité, légèrement différent de l'évaluation simple des quantités de H^+ , montre un gradient Nord-Sud des propriétés acidifiantes et neutralisantes des retombées atmosphériques. L'approche mécanistique des charges critiques, constituée par un bilan des éléments en condition d'équilibre, détermine les impacts potentiels de la chimie des précipitations sur l'acidification des écosystèmes forestiers. Le calcul des charges critiques se réfère cependant à un état actuel des écosystèmes et n'intègre pas les dégradations déjà encourues, ni les délais de régénération. S'il n'y a en apparence pas de problème, à partir d'une donnée moyenne sur 20 années, une évolution possible des différents déterminants et de leur combinaison augmenterait ou diminuerait les dépôts, les dépassements de charges critiques et les risques d'effets « nocifs ».

Différentes situations météorologiques agissent sur le territoire français, des flux de Sud, de Nord-Est et d'origine atlantique. Les retombées sont plus acides dans le nord-est de la France. Cette région est identifiée comme appartenant à une zone proche et sous influence de zones fortement « anthropisées » ou émettrices de polluants. Dans cette partie de la France, la neutralisation est

principalement due à l'ion ammonium, et l'acidité, majoritairement liée à l'ion nitrate. Dans la zone sud du territoire, la neutralisation par l'ion calcium est liée à une acidification par l'ion sulfate. Par le biais du transport des masses d'air à grande échelle, les poussières sahariennes, influencent directement, en période chaude, la capacité neutralisante des retombées atmosphériques dans le sud de la France. La multi-provenance de ces masses d'air sur les sites détermine les associations de composés ioniques dans les retombées atmosphériques. Sur la période 1990-2008, seuls deux sites, un localisé dans le nord-est et l'autre dans le sud-ouest, peuvent être référencés comme présentant un risque accru de dommages liés aux dépôts de soufre et d'azote.

La mesure de la chimie des retombées atmosphériques et la mise en évidence de l'influence anthropique sur les écosystèmes, ont donné lieu à la nécessité de mettre en place des objectifs de réduction. Depuis les vingt dernières années, les mesures ont continué et permettent aujourd'hui de disposer de plusieurs bases de données conséquentes, comparables et complémentaires, qui renseignent les retombées atmosphériques sous différentes formes et sur les zones forestières ou des prairies rurales. Le chapitre suivant va s'intéresser à l'étude des évolutions à long-terme de la composition ionique des retombées et de leurs impacts potentiels.

Chapitre 4. Évolutions temporelles de la chimie des retombées atmosphériques

Au cours des deux dernières décennies, les politiques environnementales de réduction des émissions anthropiques de polluants tentent de prévenir des effets de la pollution atmosphérique sur le climat, la santé humaine et les écosystèmes. Déterminer les évolutions à long-terme de la pluviométrie et de la chimie des retombées atmosphériques va nous permettre dans une première partie de ce chapitre, d'étudier l'efficacité de ces politiques de réduction et leurs impacts sur la sensibilité des écosystèmes forestiers.

Prévoir l'apparition et l'intensité des événements de pollution permet de prévenir et de protéger la santé publique et les milieux naturels, qui risquent un danger potentiel (Honoré et al., 2008, de Vries and Posch, 2011). De même, définir de futures politiques de réduction sous des contraintes de coût-bénéfices, nécessite l'étude de scénarios prédictifs des émissions et la projection des impacts des concentrations ou des dépôts de polluants. Pour cela, les modèles de chimie-transport sont en mesure d'établir les concentrations de polluants dans l'atmosphère et d'en déduire leurs dépôts sur les écosystèmes (Simpson et al., 2006b, de Vos and Zhang, 2012). Ces modèles déterministes intègrent des systèmes physico-chimiques complexes, qui demandent une connaissance exhaustive des processus. Une autre approche consiste à réaliser une analyse statistique à partir de données d'observations. Il s'agira d'abord d'établir des modèles statistiques reproduisant les dépôts de polluants aux sites de mesure, puis de fournir des évolutions possibles à court-terme, en matière d'échelle climatique, soit à l'horizon des années 2020-2040 et enfin de déterminer les impacts possibles de ces dépôts projetés sur les écosystèmes forestiers.

1 Tendances à long terme sur la pluviométrie et la composition chimique des retombées atmosphériques

La base de données constituée par le regroupement des mesures à long terme des trois observatoires permet d'envisager des approches statistiques pour l'obtention d'informations représentatives de l'évolution des dépôts atmosphériques au niveau national. C'est pourquoi à partir des séries temporelles des trois observatoires, les travaux présentés dans ce chapitre ont pour but de : (1) détecter et estimer l'amplitude des diminutions ou des augmentations des dépôts d'espèces ioniques ; (2) déterminer si les diminutions des émissions de précurseurs de polluants intervenues suite à l'application des protocoles environnementaux se répercutent sur la composition chimique des retombées atmosphériques ; (3) identifier s'il existe des divergences spatiales dans les tendances.

1.1 Techniques de détection et d'estimation des tendances

Les séries temporelles de pluviométrie, de concentrations ou de dépôts ioniques des retombées atmosphériques se décomposent selon l'équation suivante :

$$x_i = f(t_i) + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 41})$$

Sur une période, les valeurs des observations x_i pour l'année avec $i=1, \dots, n$ sont modélisées par une augmentation ou une diminution monotone continue dépendante du temps $f(t_i)$. Les résidus ε_i sont considérés comme ayant une distribution symétrique et une moyenne égale à zéro.

Dans le but d'examiner les évolutions annuelles et saisonnières des séries temporelles, la méthode robuste de détection de la tendance par le test de Mann-Kendall est souvent utilisée et associée à l'estimation de la valeur de la pente par la méthode de Sen (Yue and Wang, 2004 ; Yue and Wang, 2004 ; Lehmann et al., 2007 ; Sicard et al., 2007 ; Zbieranowski and Aherne, 2011 ; Izquierdo et al., 2012).

Le test de Mann-Kendall est un test non paramétrique qui ne demande pas de vérification sur la distribution des données (Mann, 1945). Pour une série temporelle, l'hypothèse nulle H_0 est la suivante : les observations successives x_i sont indépendantes et distribuées de manière aléatoire et il n'existe pas de tendance ; l'hypothèse alternative, H_1 équivaut à : il existe une tendance monotone croissante ou décroissante. Pour les séries temporelles où $n < 10$ le test S est utilisé (Gilbert, 1987) pour les séries où $n > 10$ le test d'approximation normale Z est déterminé. Si $S(Z) > 0$, il existe une tendance croissante monotone, si $S(Z) < 0$, la tendance est décroissante et monotone.

Pour calculer la magnitude de la tendance, on décompose $f(t_i)$ selon :

$$f(t_i) = Q \times t_i + B \quad (\text{Eq. 42})$$

avec Q et B la pente et l'ordonnée à l'origine de la tendance respectivement. A partir de cette combinaison linéaire, Sen (1968) a proposé un estimateur non paramétrique pour les coefficients Q et B . S'il y a n valeurs pour le couple (t_i, x_i) , le coefficient Q est égal à :

$$Q = \text{mediane} \left[\frac{(x_j - x_k)}{(t_j - t_k)} \right] \text{ pour tous } j > k \quad (\text{Eq. 43})$$

L'ordonnée à l'origine B est calculée par la moyenne des n valeurs de $x_i - Qt_i$. Le taux de changement annuel est alors déterminé selon l'équation suivante :

$$T(\% \text{ an}^{-1}) = \frac{Q}{B} \times 100 \quad (\text{Eq. 44})$$

Ces tendances ont été calculées à l'aide d'un modèle nommé MakeSens 1.0. Il est développé par le Centre de Recherche sur la Qualité de l'Air de l'Institut Météorologique Finlandais (Salmi et al., 2002). Cet outil calcule la pente de la tendance, Q , et l'intersection de l'année de départ, B , pour chaque série temporelle, en utilisant la méthode de Sen (Sen, 1968). Les tendances représentées sont significatives au niveau de confiance 90 %, $p < 0,1$.

Les résultats du test de Mann-Kendall et les calculs de magnitude de tendances pour les données annuelles et saisonnières de pluviométrie, de concentrations et de dépôts des trois observatoires MERA, CATAENAT et BAPMoN sont présentés en détail de l'Annexe 10 à l'Annexe 15.

1.2 Évaluation des tendances à long terme de la hauteur de précipitations

Les tendances de la hauteur de précipitations ont une influence sur celles des dépôts ioniques dans les retombées atmosphériques humides et totales. En effet, les dépôts ioniques (SO_4^{2-} ou NH_4^+ etc.) sont estimés en multipliant les concentrations de l'ion dans les retombées atmosphériques par les hauteurs de précipitation associées. Les données des hauteurs de précipitation utilisées sont celles étudiées dans le chapitre 3, les mesures aux sites des trois observatoires français de retombées atmosphériques, les mesures aux stations météorologiques de Météo-France et les modélisations aux mailles de la grille d'analyse Safran. Le signe, la significativité des tendances, et les pourcentages de changement, sur les pluviométries ont été calculés pour des périodes communes entre 1993-2008 (Tableau 2-2 § 1.1). En Figure 4-1, les résultats de tendance sont représentés sous forme de cartographie.

1.2.1 Évolutions annuelles

Les séries temporelles de pluviométrie sur les sites des observatoires, aux stations Météo-France et dans les mailles les plus proches issues de l'analyse Safran, montrent des tendances décroissantes majoritairement non significatives sur la période 1993-2008 (Figure 4-1, colonne de gauche). Cette tendance est significative pour les trois séries temporelles de pluviométrie associées au site WB84CA, avec une amplitude moyenne de $-2,5 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$. Les séries temporelles de pluviométrie mesurées par

Météo-France, associées au site WB46GO, présentent également des décroissances significatives. En ne considérant que les données Météo-France, quatre sites présentent des séries temporelles significativement à la baisse, ils sont localisés dans le sud de la France et sont sous influence marine méditerranéenne ou sous influence marine atlantique plus ou moins dominante. Pour les séries temporelles de pluviométrie, mesurées aux sites des observatoires, trois sites localisés dans le sud de la France présentent, également, des tendances significativement à la baisse ainsi qu'un site plus au nord, situé dans le Morvan (Figure 4-1, colonne de gauche). Ces tendances à la baisse, observées plutôt dans la partie sud du territoire, sont difficilement comparables avec d'autres travaux réalisés sur les précipitations car généralement les tendances sont réalisées sur des périodes temporelles beaucoup plus importantes. Brunetti et al. (2001) utilisent un jeu de données pluviométriques mesurées entre 1951-1996. A partir de la méthode de Mann-Kendall, les tendances annuelles sont significativement à la baisse en Italie. Buishand et al. (2012) rapportent que, à partir de la période 1951-2009, les hauteurs de précipitation annuelle moyenne ont augmenté au Pays-Bas. En revanche, Klein Tank and Konnen (2003) ont trouvé que, sur la période 1976-1999, les tendances en Europe, réalisées sur plus de 150 stations, sont en moyenne de $-1,6 \text{ mm.an}^{-1}$ (de $-4,2$ à $-1,0 \text{ mm.an}^{-1}$), avec une distinction nord-sud de tendances significativement à la hausse dans le nord de l'Europe et en France à 85% de niveau de confiance. En France sur la période 1901-2000, Moisselin et al., (2002) indiquent que les précipitations présentent des tendances d'évolution très contrastées régionalement, mais généralement à la hausse.

1.2.2 Évolutions saisonnières

Concernant les tendances effectuées sur la pluviométrie des saisons d'hiver et de printemps, les résultats présentés en Annexe 11 ne montrent pas de tendance significative. En revanche, nous présentons ici les tendances sur la pluviométrie (trois observatoires, Météo-France et SAFRAN), réalisées sur les saisons d'été et d'automne et pour lesquelles les résultats sont homogènes et significatifs. Pour la période commune entre les trois séries temporelles des sites (1993-2008), des sites localisés dans la zone septentrionale du territoire présentent des augmentations significatives pour la **saison estivale** (Figure 4-1, colonne du milieu). A l'exception de quelques contradictions, les hauteurs de précipitations estivales augmentent significativement sur les sites du nord et quelques sites du nord-ouest sous influence marine atlantique. Sur le site WC_BC63GC, à l'intérieur des terres mais sous influence d'un climat marin dégradé, il y a une contradiction de tendances significatives entre les trois types de données de pluviométrie, potentiellement en raison de la différence d'altitude entre les sites de l'observatoire et les sites Météo-France ou la maille SAFRAN. De même, dans l'extrême est du territoire, aux sites BC57AB et BC67HA, les hauteurs de précipitations SAFRAN présentent des changements significativement à la baisse non identifiables sur les données mesurées. Cette différence pourrait être également liée à l'altitude de la maille Safran ou à l'incertitude sur les données car cette baisse se retrouve pas dans les sites de mesure Météo-France et des observatoires, localisés à

proximité, comme WM67DO ou BC68L. Pour les tendances estivales, plusieurs auteurs ont avancé que les augmentations des hauteurs de précipitations au Pays-Bas, pourraient être le résultat d'un changement dans les températures de surface de la Mer du Nord (Lenderink et al., 2009 ; Buishand et al., 2012). A partir de modèles climatiques, les prévisionnistes pensent qu'il pourrait y avoir un lien entre le réchauffement des eaux de surface de la Manche et de la Mer du Nord et les augmentations estivales de pluviométrie (Haren et al., 2012).

Dans le cas des hauteurs de précipitations sur la saison **automnale**, les tendances, sur la période commune 1993-2008, sont majoritairement à la baisse (Figure 4-1, colonne de droite). Quelques sites localisés dans la partie centrale du territoire BC87PC, WC_BC63GC et WB46GO montrent des changements homogènes à la baisse selon les analyses Safran, les stations Météo-France et les sites des observatoires. Les hauteurs de précipitation en automne sont significativement décroissantes dans la partie est et sud-est du territoire, aux sites WC_BC25MO, BC74CE, BC38CB, WM05CA et BC05CR. Une nouvelle fois, il est très difficile de trouver dans la littérature, la détection de tendances sur les hauteurs de précipitation saisonnière au cours de la période récente qui nous intéresse. Cependant, Lopez-Moreno et al. (2009) ont mis en évidence que pendant les saisons hivernales entre 1955-2006, l'intensité des précipitations a diminué en Espagne. Ils indiquent que leurs résultats reflètent probablement les variations de l'indice NAO²⁶ qui aurait accompagné un réchauffement récent et qui aurait entraîné une augmentation des vents d'ouest, impliquant des anticyclones plus fréquents dans la partie sud de l'Europe et une advection conséquente d'air chaud et humide sur de vastes zones du centre et de l'Europe du Nord. En outre, Klein Tank et al (2002) et Klein Tank and Konnen (2003) indiquent que les précipitations en hiver sont significativement à la hausse dans les hautes latitudes du domaine européen. Les changements dans les hauteurs de précipitation hivernale peuvent être le résultat de changement dans l'occurrence (la fréquence) des évènements pluvieux > 1mm, mais également en raison de changements dans l'intensité des précipitations (Klein Tank et al., 2002). Suite à ces constatations, il semblerait très intéressant d'approfondir le lien entre les variations de la pluviométrie et de l'indice NAO sur la période récente et sur une période plus longue puisque pour le domaine européen, les indices les plus pertinents sur la variabilité du climat semblent être l'Oscillation Nord Atlantique pour les variabilités interannuelles et l'Oscillation Multidécennale Atlantique pour les plus longues périodes. La phase positive de la NAO (NAO +) correspond à un fort gradient de pression et une intensification des vents d'ouest associés avec des hivers chauds et humides sur l'Europe du Nord et, plus secs dans la Méditerranée. A l'inverse, la phase négative (NAO-) est associée à des hivers froids et secs en Europe du Nord et à de l'air humide (précipitations accrues) dans la Méditerranée (Hurrell et al., 2002).

²⁶ NAO : North Oscillation Atlantic. L'indice NAO est une oscillation nord-sud de la masse atmosphérique entre le système dépressionnaire islandais et celui anticyclonique des Açores. Hurrell, J. W., M. P. Hoerling, C. K. Folland and R. P. Pearce (2002). Climatic variability over the North Atlantic. In International Geophysics, Academic Press. **Volume 83**: 143-151.

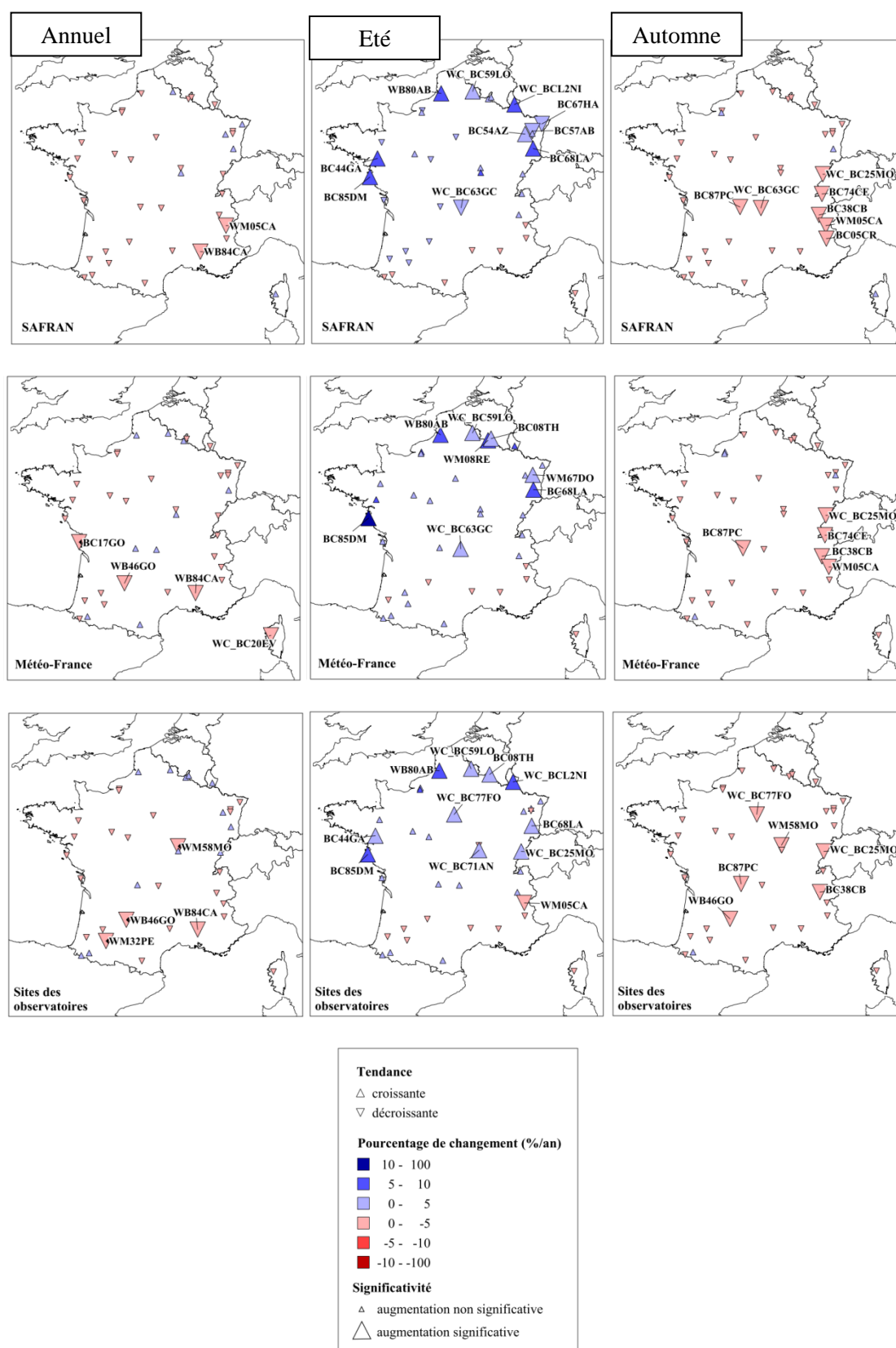


Figure 4-1 : Changements des hauteurs de précipitations annuelles (gauche) et saisonnières (été au milieu et automne à droite), sur la période 1993-2008, comparaison des résultats aux sites des observatoires (en bas), aux stations météorologiques de Météo-France (au milieu) et à la maille de la grille d'analyse Safran (en haut)

1.3 Evaluation des tendances à long terme de la composition chimique

Les tendances à long terme de la composition chimique ont été réalisées sur les moyennes annuelles et les moyennes saisonnières des composés ioniques. Nous avons vu précédemment dans le chapitre 3, que les cumuls annuels des pluviométries déterminés en début d'historique de l'observatoire MERA étaient sous-estimés en raison d'un manque de données hivernales. De plus, certains sites ont commencé leur surveillance des retombées atmosphériques plus tardivement ou arrêté définitivement leur surveillance en 2007. Ainsi, nous avons fait le choix de considérer la période 1995-2007 pour évaluer les changements temporels. Les trois principaux objectifs de cette partie sont (1) d'évaluer les effets de la réduction des émissions sur les concentrations et les dépôts ioniques acidifiants et eutrophisants dans les sites des trois observatoires sur le territoire français, (2) d'étudier la réponse du potentiel d'acidité des retombées atmosphériques aux variations de la chimie de ces retombées atmosphériques, (3) de vérifier l'influence des variations des dépôts acidifiants sur les dépassements de charges critiques d'acidité .

1.3.1 Acidité libre : le pH

1.3.1.1 Répartition géographique des évolutions annuelles

Précédemment, le chapitre 3 nous a permis de montrer que le pH annuel des retombées atmosphériques était en moyenne souvent inférieur à 5 et que les plus basses valeurs étaient mesurées dans la partie nord et nord-est de la France. Entre 1995 et 2007, il existe une évolution significative, pour 15 sites sur les 38, des valeurs de pH mesurées dans les retombées atmosphériques en France (Figure 4-2).

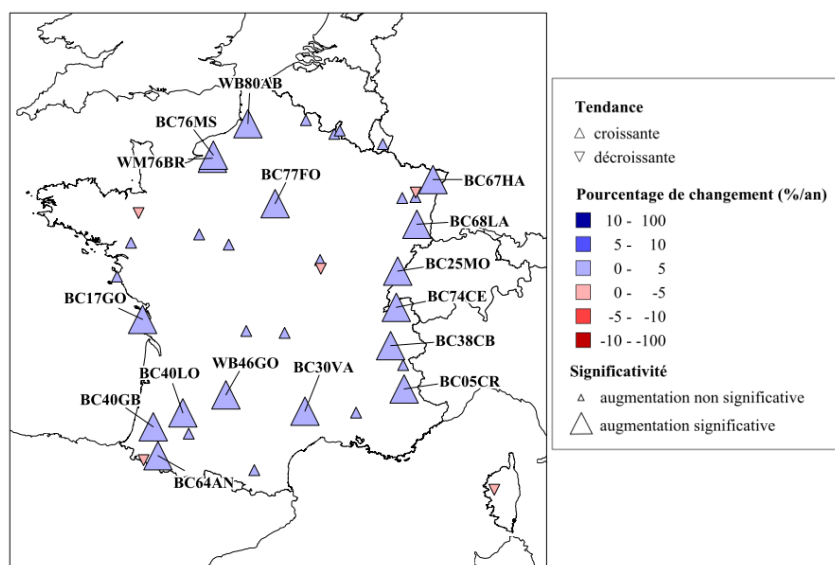


Figure 4-2 : Changements annuels des valeurs de pH sur les sites des observatoires (n=38) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance

Les changements sont compris entre 0 et 1 % .an⁻¹, ce qui correspond, pour les sites où les tendances croissantes sont significatives (n = 16), à une augmentation moyenne de $0,3 \pm 0,1$ unité pH sur 13 années ($p < 0,10$). Ces augmentations significatives sont localisées dans le centre nord, sur toute la zone frontalière Est et une partie du Sud-Ouest de la France.

Entre 1990 et 2003, Sicard et al (2007) ont mis en évidence des diminutions de pH sur de nombreux sites de l'observatoire MERA, potentiellement en raison d'une diminution des composés acidifiants et malgré une diminution des composés neutralisants. En Italie, le pH des retombées atmosphériques totales, sur la période 1998-2010, ne présente pas de changement homogène sur les sites de mesure et seulement deux sites enregistrent des valeurs en baisse à l'ouest des Alpes italiennes et qui augmentent à l'est des Alpes italiennes (Marchetto et al., 2013). En Suisse et en Autriche, pour une période couvrant 1990-2002, Rogora et al. (2006) ont mis en évidence des augmentations très significatives des valeurs de pH, qui seraient principalement dues aux diminutions de concentrations annuelles de SO_4^{2-} . De même, des tendances similaires ont été trouvées en Autriche (Puxbaum et al., 2002), en Allemagne (Zimmermann et al., 2003) et à l'échelle Européenne (Torseth et al., 2012).

Dans les zones identifiées comme les plus acides par notre étude, c'est-à-dire au nord et une partie du nord-est, certains changements ne sont pas significatifs. Malgré la baisse des émissions de composés acidifiants dans les zones urbaines et industrielles de l'Europe du Nord, on ne peut pas conclure sur des tendances de l'acidité. La partie centrale du territoire français, ne présente pas non plus de changement significatif (à 90% de niveau de confiance).

1.3.1.2 Saisonnalité des évolutions

La Figure 4-3 représente les changements des valeurs de pH selon les saisons des années comprises entre 1995-2007. En hiver, les valeurs de pH augmentent significativement pour les sites du pourtour méditerranéen. On note qu'un site dans les Pyrénées (WM64IR) et un site près du Morvan (DOU71AN) enregistrent des changements à la baisse pour les valeurs hivernales de pH. Au printemps, les valeurs de pH augmentent significativement pour les sites localisés des Alpes jusqu'aux Vosges. En été, les tendances de ces sites sont moins visibles alors qu'elles se réaffirment en automne sur la zone alpine.

Dans le chapitre 3, nous avons vu que les valeurs de pH sont plus faibles en hiver et en automne, car les ions neutralisants sont moins disponibles qu'au printemps et en été. Les tendances à l'augmentation des valeurs de pH pourraient être le résultat d'une augmentation des apports neutralisants ou une baisse des apports acidifiants, ces évolutions étant étudiées ci-après.

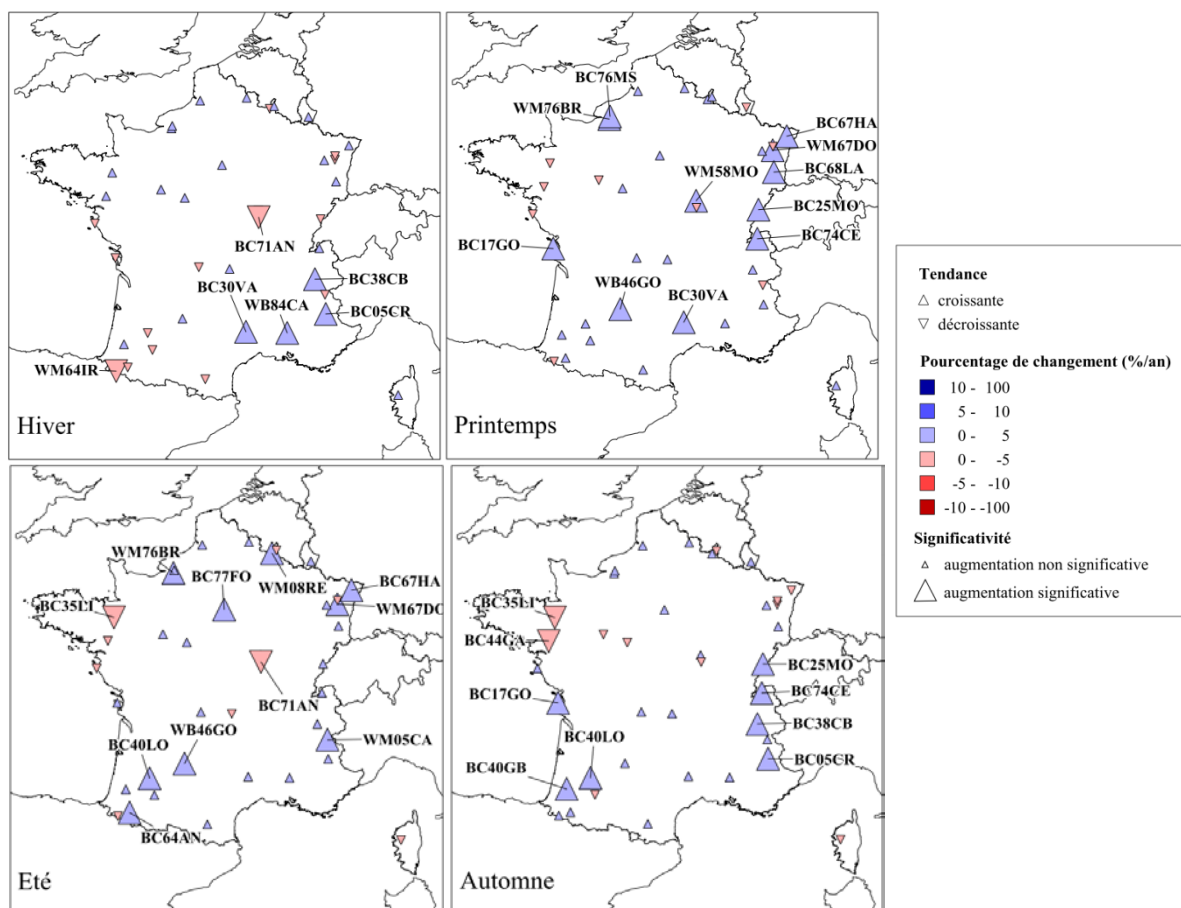


Figure 4-3 : Changements saisonniers des valeurs de pH sur les sites des observatoires (n=38) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance

1.3.2 Composés acidifiants : les ions nssSO_4^{2-} et NO_3^-

1.3.2.1 Evolutions annuelles

Les tendances annuelles **des concentrations et des dépôts de nssSO_4^{2-}** sont représentées Figure 4-4. La représentation regroupe les pourcentages de changement des concentrations et des dépôts humides et totaux, mesurés sur les sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA. Logiquement, les pourcentages corréleront avec Z, plus un pourcentage est fort, plus il est significatif. Ce qui nous intéresse dans cette représentation, c'est d'identifier si les points se localisent dans les zones de significativité à 90 % de niveau de confiance (zones en pointillé).

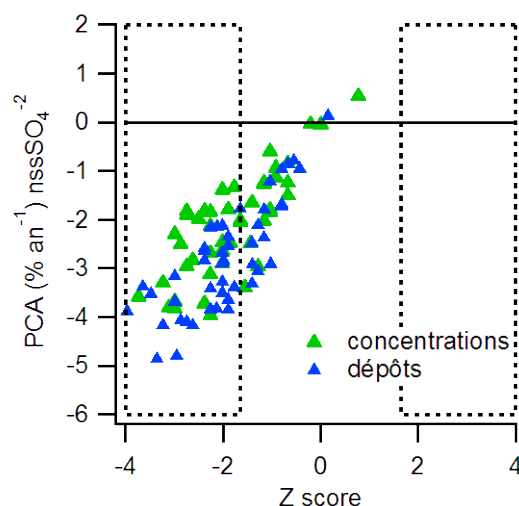


Figure 4-4 : Pourcentage de changement annuel (PCA) des concentrations et des dépôts de nssSO_4^{2-} sur les sites des observatoires ($n=47$) et valeurs des Z-scores correspondantes. Des valeurs de Z-score $<-1,65$ ou $>1,65$ (zones en pointillés) impliquent des changements significatifs à 90% de niveau de confiance.

Les tendances pour les dépôts sont significativement à la baisse sur 31 des 47 sites des observatoires français, et celles pour les concentrations sont significativement à la baisse sur 28 des 47 sites. Ils sont répartis uniformément sur le territoire français (Annexe 16). De manière significative, les concentrations de nssSO_4^{2-} ont diminué en moyenne de $-2,6 \pm 0,8 \text{ \% an}^{-1}$ ($n=28$) en France, soit de $-8,4 \pm 4,3 \text{ } \mu\text{eq.l}^{-1}$ pour la période 1995-2007 ($p < 0,1$). Dans les dépôts, les baisses significatives sont en moyenne de $-3,3 \pm 0,8 \text{ \% .an}^{-1}$ ($n=31$), soit de $-115 \pm 43 \text{ eq.ha}^{-1}$ pour les 13 années ($p < 0,1$). Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature, pour la France (Sicard et al., 2007) et les pays européens (Fowler et al., 2005, Monks et al., 2009, Avila et al., 2010, Van Der Swaluw et al., 2011, Torseth et al., 2012). Le même constat est réalisé pour les pays outre-Atlantique, aux États-Unis et au Canada (Lynch et al., 1995, Lehmann et al., 2007, Zbieranowski and Aherne, 2011).

En Europe, Torseth et al., (2012) remarquent que la diminution des concentrations de nssSO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques, sur les stations de mesure du programme EMEP, reflète la réduction des émissions de SO_x sur le domaine européen. Vraisemblablement, les tendances à la baisse, identifiées en France dans les concentrations de nssSO_4^{2-} sont liées aux tendances dans les émissions de SO_x . Sur la même période, 1995-2007, les émissions anthropiques ont diminué de $-5,3 \text{ \% .an}^{-1}$ ($p < 0,001$) pour la France et de $5,0 \text{ \% .an}^{-1}$ ($p < 0,001$) pour l'UE27 (Figure 4-5).

De même, aux États-Unis, les émissions de SO_x ont considérablement été réduites, d'environ -30 % sur 1990-2003 (Monks et al., 2009) et en conséquence, les concentrations et les dépôts de nssSO_4^{2-} ont aussi diminué, en moyenne de -46 % pour la période 1985-2004 (Lehmann et al., 2005 ; Lehmann et al., 2007).

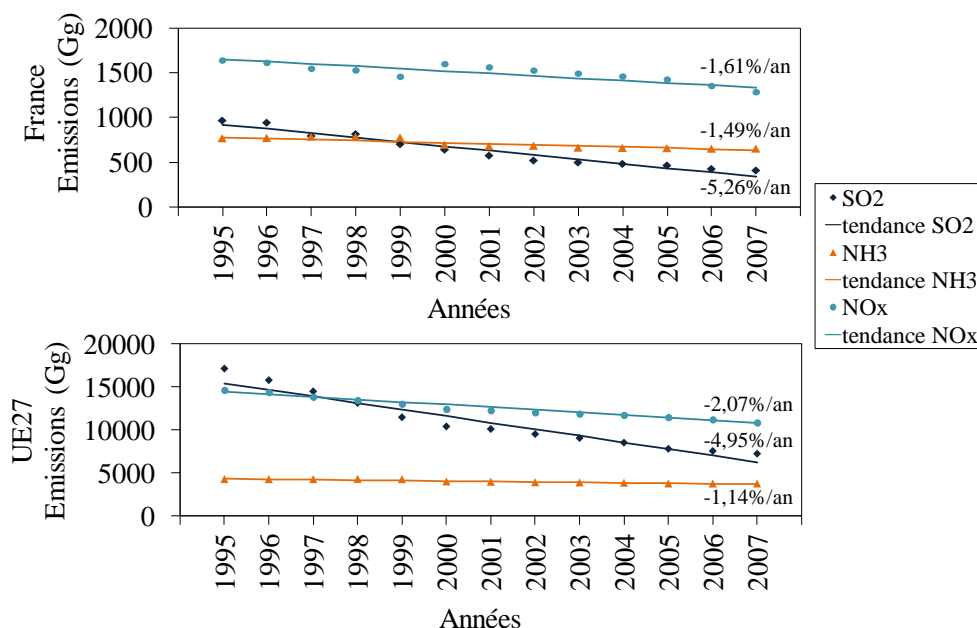


Figure 4-5 : Evolutions des émissions de SO_2 , NO_x et NH_3 en France et dans le domaine EMEP (UE27) et leur pourcentage de changement annuel issu de la méthode Sen Mann-Kendall ($p < 0,001$) (EMEP/CEIP, 2012)

L'augmentation des émissions de SO_2 par le continent asiatique, associée au transport longue distance de composés soufrés (Liu et al., 2008), pourraient être une source pour les Etats-Unis de non linéarité entre les changements dans les émissions et ceux dans les retombées atmosphériques. En effet, liées à un développement économique rapide et une consommation élevée en combustible fossile, les émissions du continent asiatique ont rapidement augmenté depuis 1990 et en particulier celles de la Chine (Lu et al., 2010). En 2000, la Chine contribue à hauteur de 65 % du total des émissions asiatiques de SO_x et serait susceptible d'être accentuée à l'avenir (Akimoto, 2003 ; Ohara et al., 2007). Ainsi, un apport de ce type peut créer des liens moins linéaires entre émissions et concentrations/dépôts. En Europe, la source asiatique est considérée comme non influente (Liu et al., 2008). Néanmoins, les liens entre les émissions et les concentrations/dépôts pourraient être affectés par les augmentations de la source maritime de SO_x (Eyring et al., 2010). Fowler et al. (2007) ont mis en évidence que cette source perturbait les liens entre les émissions continentales de SO_x et les concentrations de nssSO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques en Grande Bretagne.

Par ailleurs, il apparaît sur la Figure 4-5 que la réduction des émissions françaises de SO_x est plus importante que celles identifiées pour les concentrations de nssSO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques. Ce résultat est conforté par les travaux de Torseth et al. (2012) qui ont remarqué une diminution plus importante de SO_2 dans l'air ambiant que celle existante pour les mesures de SO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques. Comme SO_2 est un composé précurseur de SO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques, Lovblad et al. (2004) proposent que les baisses des concentrations ambiantes de SO_2 soient déterminées par une action combinée entre une réduction des émissions anthropiques et une capacité d'oxydation inchangée. Par conséquent, ces deux facteurs d'influence

pourraient être étudiés pour expliquer les changements de concentrations de SO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques.

Contrairement aux changements observés pour les concentrations et les dépôts de nssSO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques, discutés ci-dessus, peu de changements annuels ont été identifiés pour **les concentrations et les dépôts de NO_3^-** dans les retombées atmosphériques, échantillonnées entre 1995-2007, par les collecteurs humides et totaux des observatoires français (Figure 4-6). Sur la base annuelle, les tendances sont positives pour les concentrations de NO_3^- et négatives pour les dépôts de NO_3^- . Seuls quelques sites présentent des tendances significatives. De plus, l'influence de la pluviométrie sur les tendances des dépôts de NO_3^- apparaît nettement. Sur les sites aux tendances significatives ($n = 3$), les concentrations ont, en moyenne, augmenté de $+2,5 \pm 0,7 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$, soit de $+5,6 \pm 1,4 \text{ } \mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$ sur 13 années. Pour les sites aux tendances significatives ($n = 4$), les dépôts ont, en moyenne, diminué de $-1,7 \pm 0,5 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$, soit de $-49 \pm 25 \text{ eq} \cdot \text{ha}^{-1}$ sur les 13 années.

Dans un premier temps, ces résultats pour les NO_3^- ne sont pas cohérents avec certains résultats rapportés dans la littérature. En effet, des tendances décroissantes des concentrations de NO_3^- dans les retombées atmosphériques ont été rapportées par Sicard et al. (2007) en France pour la période 1990-2003, par Torseth et al. (2012) sur des sites appartenant au réseau EMEP pour la période 1990-2009, par Van Der Swaluw et al. (2011) sur des sites appartenant au programme de surveillance Néerlandais des retombées atmosphériques humides, pour la période 1992-2008. De même, les concentrations en NO_3^- des retombées atmosphériques humides de l'observatoire canadien CAPMON ont sensiblement diminué pour la période 1988-2007 (Zbieranowski and Aherne, 2011).

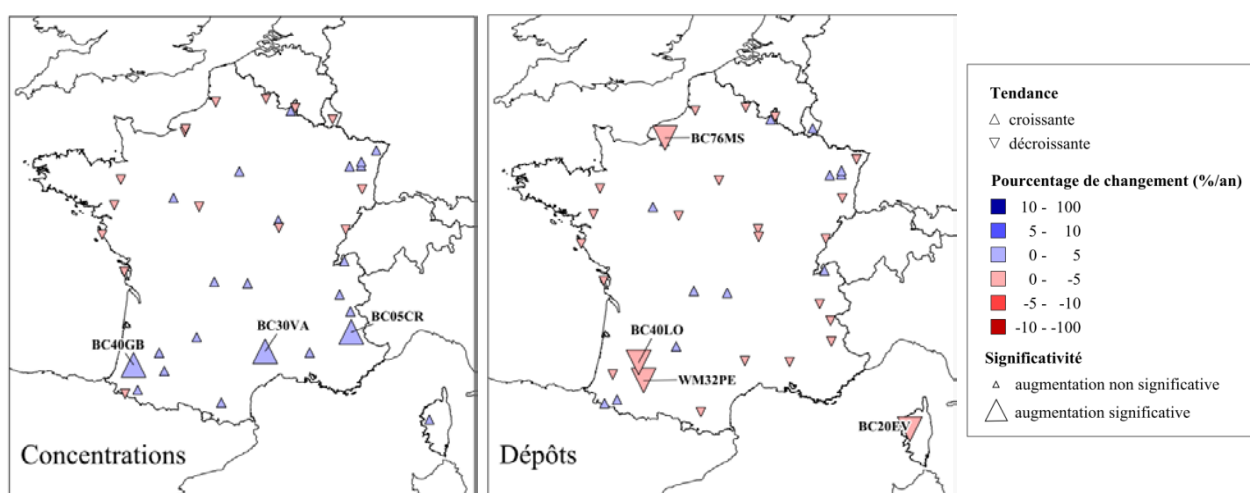


Figure 4-6 : Changements annuels des concentrations et des dépôts de NO_3^- sur les sites des observatoires ($n=38$) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance

Dans un deuxième temps, nos résultats sont conformes aux tendances des concentrations de NO_3^- dans les retombées atmosphériques réalisées sur les observatoires espagnols, américains et britanniques. Avila et al. (2010) ont noté une augmentation des concentrations de NO_3^- en Espagne de

4,9 % .an⁻¹ (n=5), pour la période 1996-2007. Selon la localisation des sites, Lehmann et al., (2005) ont rapporté des diminutions significatives dans l'est des Etats-Unis, d'environ -25 % et des augmentations de concentrations en NO₃⁻, dans l'ouest, d'environ +30 % pour la période 1985-2002. Fowler et al., (2005) ont trouvé de faibles diminutions, d'environ 10 %, pour les concentrations de NO₃⁻ sur la période 1986-2001, alors qu'un déclin de 30 % des émissions de NO_x s'est produit dans les pays britanniques et européens. Pour la période 1995-2007, les émissions de NO_x en France et dans le domaine EMEP de l'UE27 ont été réduites de -21% et de -27 % respectivement (Figure 4-5). Malgré les diminutions de leurs émissions de NO_x, certains pays ont toujours des quantités d'émissions supérieures aux règlementations du protocole de Göteborg.

On peut raisonnablement supposer que les réductions d'émissions de NO_x ne sont pas reflétées dans les mesures de retombées humides et totales sur le territoire français pour la période 1995-2007. Cette remarque est soutenue par Rogora et al. (2006) qui indiquent que les tendances dans les concentrations de NO₃⁻ ne sont pas uniformes en raison de l'absence de fortes baisses des émissions atmosphériques de NO_x en Europe. Une possible explication à cette absence de baisse dans les retombées alors que les émissions continentales diminuent, a été avancée par Fowler et al., (2005). Les transports maritimes internationaux pourraient compenser la diminution des émissions de NO_x des transports routiers. En conséquence, Fowler et al., (2005) n'ont pas trouvé de changement sur les concentrations de NO₃⁻ dans les retombées atmosphériques collectées en zone côtière au Royaume-Uni. De plus, bien que le transport routier soit le secteur principal déterminant les émissions de NO_x (Vestreng et al., 2009), les émissions par le transport maritime international sur les eaux européennes ont augmenté (Derwent et al., 2005). Par exemple en 2003, le transport maritime international a contribué à hauteur de 20 % aux émissions totales de NO_x dans le domaine EMEP (Fagerli and Aas, 2008). Non pris en compte dans les inventaires d'émissions continentales, une part non négligeable de NO_x émise par le transport maritime international serait une possible explication à la non-linéarité entre les émissions et les mesures. Colette et al (2011), par modélisation, ont montré que les émissions de NO_x en mer Méditerranée et dans la mer du Nord ont fortement augmenté sur les tracés des lignes maritimes sur la période 1995-2008, du fait de l'augmentation du trafic maritime (Endresen et al., 2007 ; Eyring et al., 2010). Notre base de données de retombées atmosphériques humides et totales est susceptible d'être un nouvel exemple d'un impact croissant du transport maritime et du lien non linéaire entre les émissions de NO_x et les concentrations de NO₃⁻ dans les retombées atmosphériques.

Les matrices source-récepteur orientées pourraient être efficaces pour évaluer les changements non significatifs des concentrations de NO₃⁻ et de leurs associations dans les retombées atmosphériques prélevées en France. Fagerli et al., (2008) ont souligné qu'un site français, intégré dans le programme EMEP, situé le nord-ouest du Massif Central (La Crouzille, WM63CR non inclus dans les tendances), recevait la pollution de NO_x d'Espagne, à hauteur d'environ 40 % en 2003. De plus, Avila et al.,

(2010) ont montré qu'il existe une bonne corrélation entre l'augmentation des concentrations de NO_3^- en Espagne et celle des émissions nationales espagnoles de NO_x , qui ont augmenté de manière significative, de 21 % sur la période 1990-2006 (EMEP/CEIP2012).

La réduction des émissions de NO_x est un sujet central dans les discussions européennes actuelles puisqu'une majorité des émissions, rapportées en 2009 dans le domaine EMEP, sont supérieures aux plafonds d'émissions de NO_x , fixés pour 2010. Des pays comme l'Espagne, la France, l'Allemagne et la Belgique sont tous impliqués dans le dépassement des objectifs du protocole de Göteborg, concernant les émissions de NO_x (EMEP, 2011).

1.3.2.2 Evolutions saisonnières

Les tendances saisonnières des concentrations et dépôts de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- sont présentées en Figure 4-7. Les signes, l'intensité et le nombre de sites où les tendances des **concentrations de nssSO_4^{2-} et de NO_3^-** sont significatives varient fortement entre les saisons. Pour les concentrations de nssSO_4^{2-} , toutes les saisons sont marquées par des diminutions significatives. Ce qui n'est pas le cas des concentrations de NO_3^- , où l'été et le printemps sont marqués par des changements de signe opposé. C'est en été que la diminution des concentrations de nssSO_4^{2-} est la plus homogène spatialement car 27 des 38 sites (~70 %) présentent des tendances significativement à la baisse ($p < 0,1$). De même en été, les baisses des concentrations de nssSO_4^{2-} sont aussi plus intenses, 12 sites ont des changements supérieurs à $5 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$, soit une baisse de $-29 \pm 8 \mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$ de nssSO_4^{2-} pour la période 1995-2007. Ces pourcentages de changement, pour nssSO_4^{2-} , dans les tendances significatives sont les plus importants dans le sud-ouest et dans le nord. Parallèlement, en été, les concentrations de NO_3^- diminuent significativement sur 9 sites, uniquement localisés dans le nord. Au printemps, les concentrations de NO_3^- augmentent significativement sur 6 sites, exclusivement localisés dans le sud. L'hiver et l'automne présentent des tendances significatives homogènes spatialement pour les concentrations de nssSO_4^{2-} mais pas pour les concentrations de NO_3^- , à l'exception de l'augmentation des concentrations de NO_3^- dans deux sites du sud-ouest en hiver (BC40GB et BC64AN). Nous avons vu au chapitre 3 (§ 2.2.3), que c'est au printemps et en été que les concentrations de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- dans les retombées atmosphériques humides et totales, sont les plus importantes. C'est aussi en été où le plus grand nombre de sites enregistrent des tendances significatives avec les plus intenses diminutions. En revanche, même si les concentrations de nssSO_4^{2-} et NO_3^- sont fortes au printemps, les tendances ne sont pas homogènes entre les deux ions.

Pour les **dépôts de nssSO_4^{2-} et de NO_3^-** , des disparités entre les ions sont également identifiables. Deux saisons, l'hiver et l'automne, présentent une homogénéité spatiale de tendances significatives à la baisse dans les dépôts de nssSO_4^{2-} à l'exception du pourtour méditerranéen en automne. Les pourcentages de changement sont plus forts dans le sud des Alpes et dans le sud-ouest en automne. Les tendances dans les dépôts de nssSO_4^{2-} sont à mettre en relation avec celles sur les pluviométries

puisque nous avons vu au chapitre 4 qu'en automne, les pluviométries présentent aussi des tendances à la baisse (§ 1.2.2). Dans le cas des dépôts de NO_3^- , une forte homogénéité spatiale n'est pas observable. Quelques sites ponctuels enregistrent des tendances significatives à la baisse : en été, ils sont localisés majoritairement dans le sud-ouest ; en automne, les sites sont plus dispersés.

Les changements dans les dépôts de nssSO_4^{2-} en hiver sont plus forts que ceux dans les concentrations. Sicard (2006) indique que les maxima de concentration ambiante de SO_2 se trouvent en automne-hiver, lorsque la hauteur de la couche mélange est la plus faible. Une diminution des émissions de SO_x plus intense en hiver aurait un impact potentiellement plus important sur les changements dans les dépôts par rapport à ceux dans les concentrations. En étudiant les changements sur les dépôts de nssSO_4^{2-} aux États-Unis, Sickles and Shadwick (2007) ont observé qu'une plus grande quantité de sites présente des changements plus intenses en été. Ces maxima de tendances sont corrélés avec les maxima saisonniers des concentrations atmosphériques en SO_4^{2-} particulaire et avec les maxima saisonniers de pluviométrie. Sicard (2006) indique que sur l'observatoire MERA, les pics saisonniers des concentrations de SO_4^{2-} particulaire sont au printemps. Nous avons étudié précédemment dans le chapitre 3 les cycles annuels des hauteurs de précipitation mesurées sur les sites des trois observatoires (§ 1.1). Selon l'influence climatique de la région, l'occurrence des maxima pluviométriques varie fortement mais se situe généralement en automne-hiver. L'observation de Sickles and Shadwick (2007), à partir des maxima de concentration de SO_4^{2-} particulaire n'est pas reproductible sur notre jeu de données, mais nous pouvons conclure que la saisonnalité des hauteurs de précipitation ont une forte influence sur la saisonnalité des dépôts.

Si l'on s'intéresse aux concentrations et aux dépôts de NO_3^- , en particulier aux sites du sud de la France, qui présentent des augmentations significatives au printemps des concentrations de NO_3^- , on remarque que leurs cycles mensuels de pluviométrie présentent un pic en Avril-Mai (Figure 3-3 et Figure 3-7 § 1.1). Il est intéressant de remarquer que les émissions des NO_x sont relativement peu affectées par la saisonnalité et que le principal facteur de la saisonnalité des concentrations et des dépôts de NO_3^- n'est probablement pas le cycle des sources d'émission, mais plutôt d'autres facteurs tels que l'occurrence et la fréquence de la pluviométrie, la hauteur de la couche de mélange ou la capacité oxydante de l'atmosphère. D'après leurs observations, Colette et al. (2011) ont détecté, sur la période 1998-2007, que dans les mêmes régions, les tendances de NO_2 n'étaient pas significatives, et que les tendances de O_3 étaient significativement à l'augmentation sur le pourtour méditerranéen, traduisant une tendance à l'augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère. Le cycle annuel de l'ozone sur les sites de mesures ruraux est caractérisé par un pic printanier, maximal en Mai (Vingarzan, 2004), qui corrèle bien avec nos résultats sur les augmentations des concentrations de NO_3^- à cette période de l'année.

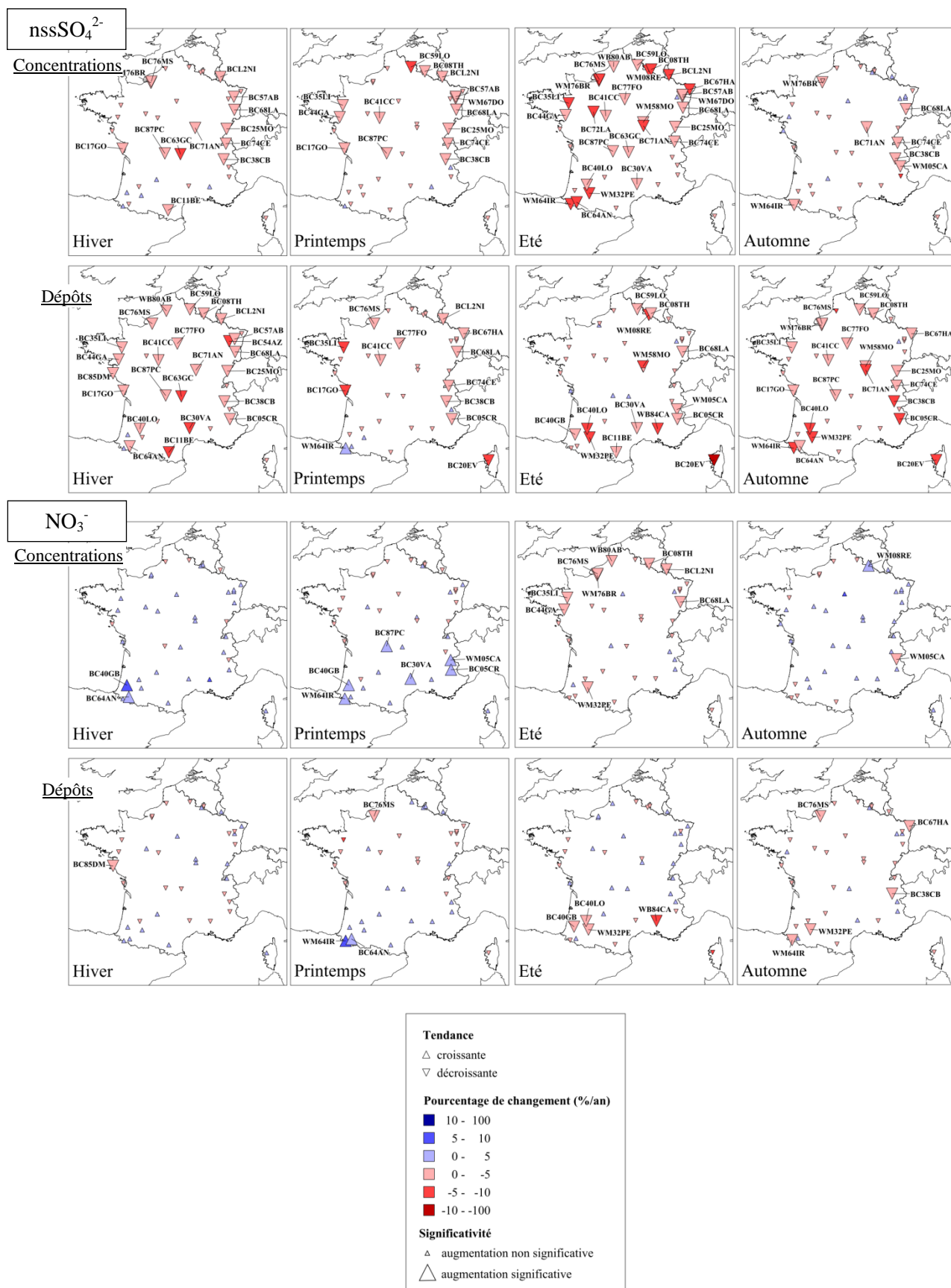


Figure 4-7 : Changements saisonniers des concentrations et des dépôts de nssSO₄²⁻ et de NO₃⁻ sur les sites des observatoires (n=38) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance.

1.3.3 Composés neutralisants : les ions NH_4^+ et Ca^{2+}

1.3.3.1 Evolutions annuelles

Dans un premier temps, comme identifié dans le chapitre 3, l'ion NH_4^+ est considéré comme l'ion majoritairement neutralisant de l'acidité des retombées atmosphériques pour les sites de quatre groupes. Ces sites, pour rappel, sont en majorité situés dans le nord et le nord-est (groupe 1 et 3), les Alpes du nord (groupe 2), dans le grand centre de la France (groupe 4). Les changements sur **les concentrations et les dépôts de NH_4^+** sont significativement à la baisse sur 9 des 47 sites des observatoires français, en majorité sur certains sites du nord, du nord-est et du grand centre de la France (Figure 4-8). Les tendances significativement à la baisse des concentrations de NH_4^+ de ces sites sont en moyenne de $-2,7 \pm 1,1 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$, équivalentes à une diminution de $-11 \pm 6 \mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$, sur la période de 13 années. Les changements significatifs dans les dépôts, toujours sur ces mêmes sites, sont similairement en baisse et équivalents à des changements de $-146 \pm 72 \text{ eq} \cdot \text{ha}^{-1}$ sur 13 années ($p < 0,1$). On peut noter que certains sites sont atypiques. Le site BC40GB, dans le sud-ouest, présente un changement positif et significatif des concentrations de NH_4^+ . Cette tendance significative à l'augmentation est isolée, néanmoins, sur les sites alentours, les concentrations augmentent de manière non significative. Le site BC20EV, en Corse, présente une forte diminution significative des concentrations et des dépôts de NH_4^+ qui ne présente pas d'explication évidente tel qu'un problème technique.

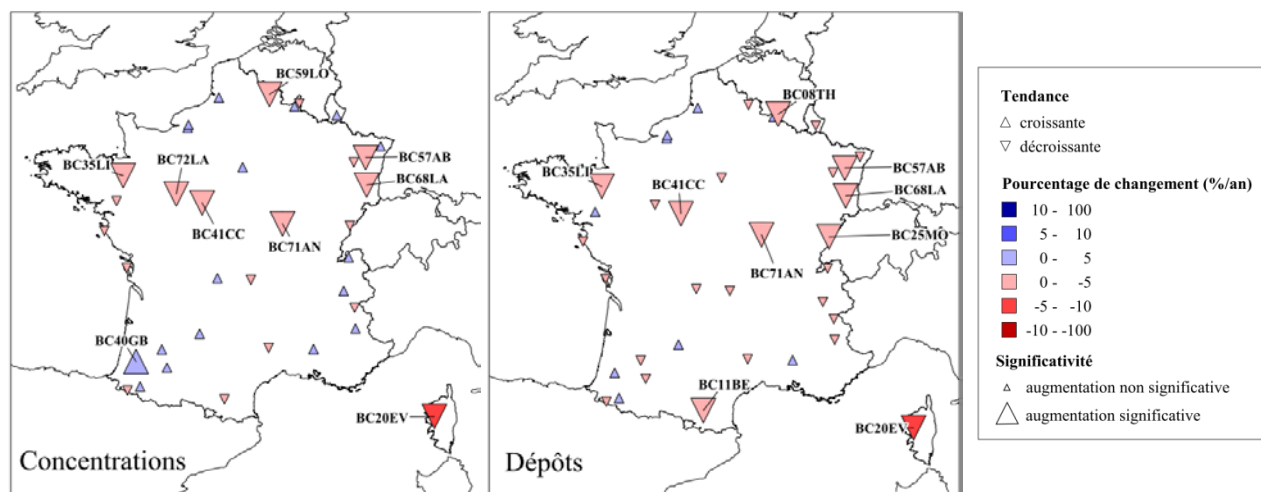


Figure 4-8 : Changements annuels des concentrations et des dépôts de NH_4^+ sur les sites des observatoires ($n=38$). Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance.

Ces résultats sur les changements de concentration de NH_4^+ sont moins importants que ceux évalués dans les données de l'observatoire MERA par Sicard (2007). En effet, Sicard et al (2007) évaluent que plus de 90% des sites mesurent des tendances à la baisse significatives sur les concentrations de NH_4^+ , pour la période 1990-2003, dans les retombées humides. Nous observons clairement une répartition

géographique des tendances à la baisse mais ce n'est pas homogène sur tout le territoire. Torseth et al., (2012) ont mis en évidence des tendances à la baisse, sur la période 1990-2009, sur plus de 50% des sites mesurant les concentrations de NH_4^+ dans les retombées atmosphériques du domaine EMEP. Fagerli and Aas (2008) indiquent que les concentrations de NH_4^+ , mesurées dans les retombées atmosphériques du site français EMEP (WM63CR), proviennent en majorité d'émissions autochtones et non de pollution transfrontalière. Les tendances à la baisse mises en évidence par nos travaux sont à relier avec les quantités de NH_3 émises par les surfaces agricoles françaises. En terme d'émissions, en France, 787 Gg de NH_3 ont été émis en 1990 (EMEP, 2011). Entre les années 1995 et 2007, les émissions françaises de NH_3 ont été réduites de $1,5 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ (Figure 4-5). Dans notre jeu de données, il est possible que les diminutions des concentrations et des dépôts de NH_4^+ , soient linéairement liées aux tendances dans les émissions. Il faut également considérer que les tendances sur les concentrations et les dépôts de NH_4^+ peuvent également être liées aux tendances décroissantes des émissions de SOx. Les simulations des modèles EMEP indiquent que les tendances des concentrations de NH_4^+ dans les retombées atmosphériques et celles des concentrations ambiantes de NH_3 , sont affectées par la diminution simultanée des émissions SO_2 et des émissions NH_3 (Fagerli and Aas, 2008). L'évaluation de l'influence des tendances de SO_2 sur les tendances de NH_4^+ demande à être approfondie dans notre jeu de données. Cet objectif pourrait être réalisé en utilisant des facteurs associant les espèces ioniques nssSO_4^{2-} et NH_4^+ afin d'en déterminer les tendances.

Dans les retombées atmosphériques, le deuxième ion neutralisant l'acidité est l'ion Ca^{2+} . Les changements positifs et négatifs dans **les concentrations et les dépôts de Ca^{2+}** sont répartis de manière plus ou moins uniforme sur le territoire français (Figure 4-9).

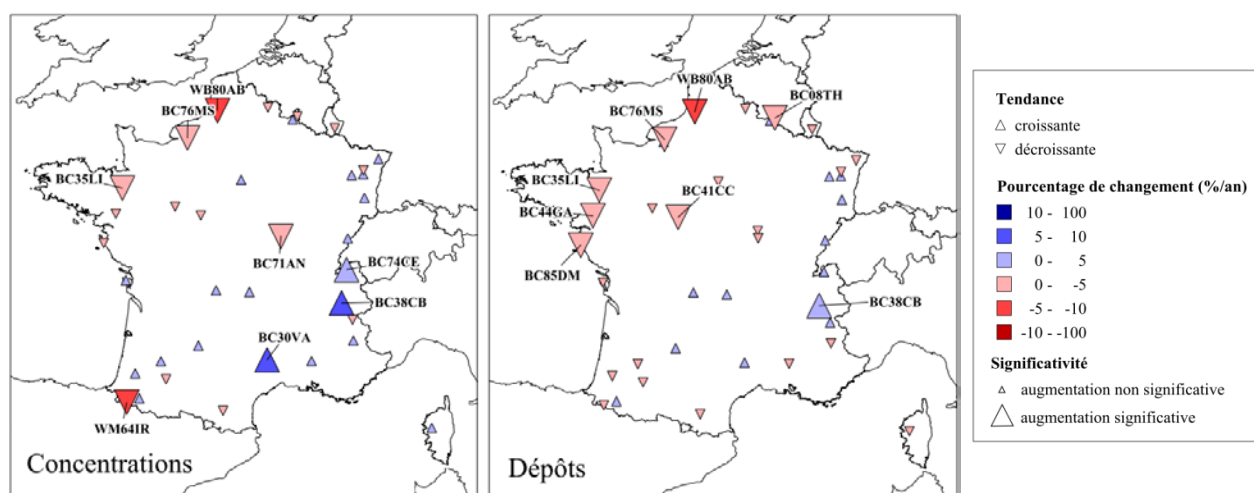


Figure 4-9 : Changements annuels des concentrations et des dépôts de Ca^{2+} sur les sites des observatoires ($n=38$). Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance.

Dans la zone méditerranéenne, les concentrations annuelles de Ca^{2+} augmentent significativement sur trois sites, en moyenne de $+4,8 \pm 1,9 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$, équivalent à une augmentation de $+13 \pm 7 \text{ } \mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$ sur

13 années. Comme l'ion Ca^{2+} est considéré dans cette zone comme l'ion majoritairement neutralisant, compte tenu de sa tendance à l'augmentation l'acidité sur ces trois sites pourrait diminuer, dans le cas où les concentrations de composés acidifiants diminuent elles aussi. C'est le cas pour les deux sites alpins pointés par les augmentations de neutralisants (BC74CE et BC38CB).

Dans la zone méditerranéenne italienne, Rogora et al. (2004) ont indiqué que 70 % des dépôts de Ca^{2+} sont apportés par des événements sahariens et que ces événements, entre 0 et 8 événements par année, sont plus fréquents ces 15-20 dernières années. Ils ont avancé l'hypothèse d'une augmentation du transport des poussières sahariennes, associée à un changement dans la circulation générale atmosphérique sur la zone ouest-méditerranéenne. Ces événements d'advection de poussières, issues du désert du Sahara, atteignent les régions françaises sous l'influence de masses d'air d'origine méditerranéenne (Dulac et al., 1992 ; Moulin et al., 1998 ; Cros et al., 2004 ; Saha et al., 2008). Les travaux de Avila et al. (1997) et de Rodriguez et al. (2001) indiquent que les pluies issues des masses d'air en provenance des régions africaines se produisent en Espagne quand une dépression est située sur le sud du Portugal ou sur l'Afrique du Nord et qu'un anticyclone est présent sur le centre ou le nord de l'Europe. La situation synoptique est similaire lorsque les pluies issues des masses d'air en provenance des régions africaines se produisent sur la France. D'après Moulin et al. (1997), la variabilité interannuelle de l'intensité du transport de poussières sahariennes serait contrôlée par l'oscillation nord-atlantique (indice NAO). On remarque que dans la partie ouest septentrionale du territoire, les concentrations et les dépôts de Ca^{2+} sont marqués par des diminutions significatives. Il y a plus de sites qui présentent une baisse dans les dépôts que de sites qui présentent une baisse dans les concentrations. Nous n'avons pas remarqué de tendance particulière dans les hauteurs de précipitations sur cette région.

1.3.3.2 Evolutions saisonnières

Les tendances saisonnières des concentrations et des dépôts de NH_4^+ et de Ca^{2+} sont présentées en Figure 4-10. Les changements dans **les concentrations saisonnières de NH_4^+ et de Ca^{2+}** peuvent être compris entre 5 et 10%.an⁻¹. Dans le cas des concentrations de NH_4^+ , les changements les plus forts sont en été et ils indiquent des diminutions homogènes sur le territoire. Les concentrations diminuent significativement sur 14 sites, en moyenne de $-30 \pm 15 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Précédemment, dans les tendances saisonnières des concentrations de nssSO_4^{2-} , nous avons remarqué que l'été, les concentrations de nssSO_4^{2-} sont aussi significativement à la baisse sur tout le territoire. Comme l'ammonium réagit en phase aqueuse préférentiellement avec le sulfate (Seinfeld, 1986), il est possible que ces tendances partagées dans les concentrations de NH_4^+ et de nssSO_4^{2-} soient le résultat d'évolutions temporelles à la baisse dans les teneurs en aérosols de sulfate d'ammonium. Cette concordance dans les tendances des ions NH_4^+ et nssSO_4^{2-} n'est observée que l'été et les changements significatifs des concentrations de NH_4^+ au printemps et en automne ne sont pas nombreux. Par ailleurs, les concentrations peuvent augmenter ponctuellement dans le sud-ouest au printemps et dans le nord-est en automne.

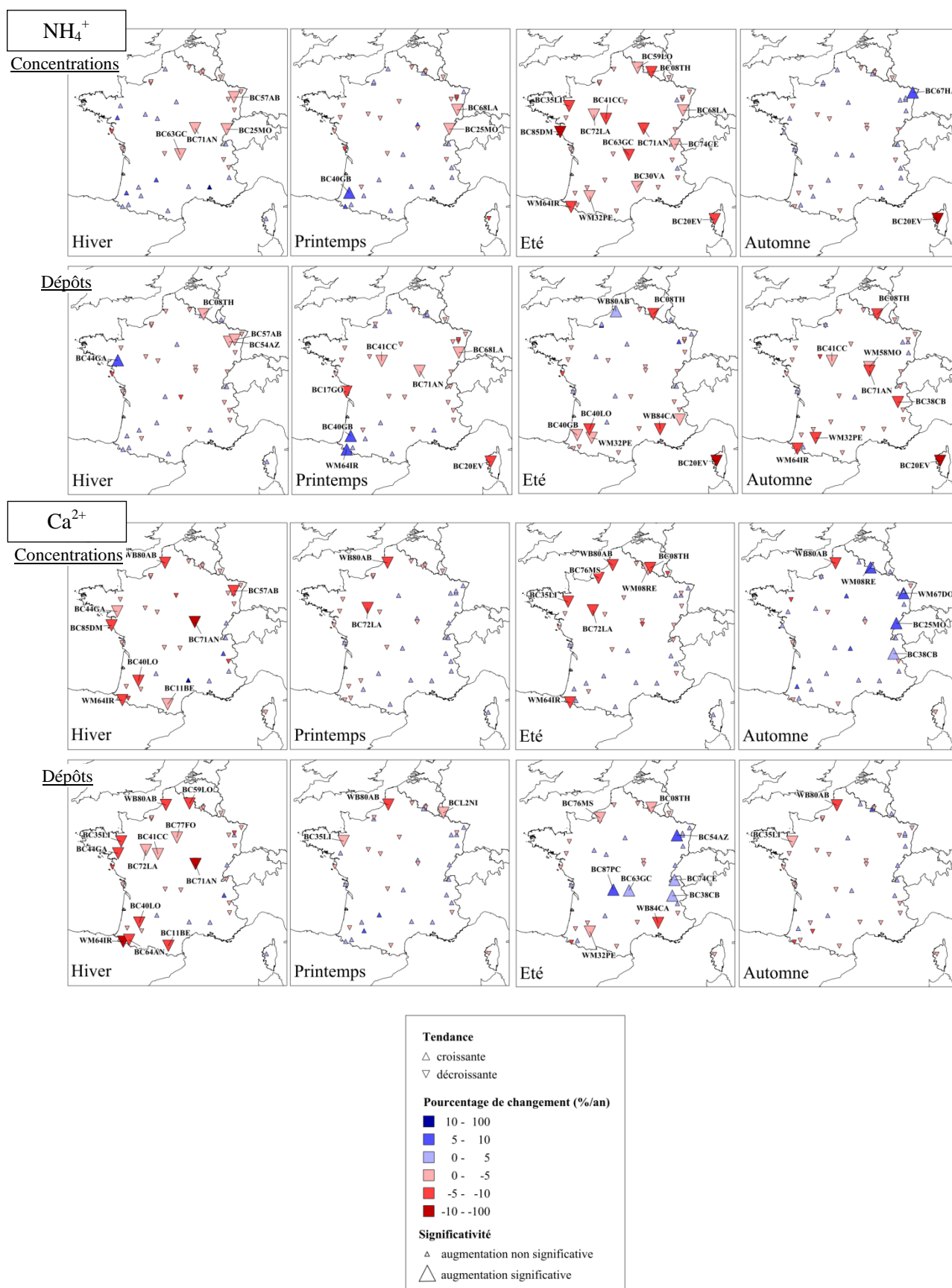


Figure 4-10 : Changements saisonniers des concentrations et des dépôts de NH₄⁺ et de Ca²⁺ sur les sites des observatoires (n=38) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance.

Les changements saisonniers dans les concentrations de Ca^{2+} sont généralement à la baisse. En hiver, la diminution significative des concentrations de Ca^{2+} ($n = 8$), est en moyenne de $-6,6 \pm 2,6\% \cdot \text{an}^{-1}$, soit équivalente à $-12 \pm 7 \mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$ sur 13 années. La saison d'été présente quelques sites localisés au nord-ouest où les concentrations diminuent significativement. Comme les concentrations élevées de Ca^{2+} dans les retombées atmosphériques sont associées à des intrusions de poussières du Sahara qui se produisent généralement au cours du printemps et de l'été (Bergametti et al., 1989b ; Moulin et al., 1998 ; Calvo et al., 2012), nous n'avons pas observé de tendance à l'augmentation dans les concentrations des sites localisés au sud-est et à l'est de la France. De plus, les concentrations de Ca^{2+} dans l'est de la France augmentent significativement sur quatre sites, lors de la saison automnale où les hauteurs de précipitations baisse significativement. Durant les saisons du printemps et de l'été, les Alpes agissent comme une barrière orographique et impliquent un lessivage de la colonne atmosphérique des masses d'air issues du sud de la Méditerranée et chargées de poussières du Sahara. Ainsi, le transport, plus au nord sur le domaine européen est limité. Nous notons qu'une évolution est perceptible en automne. Moulin et al (1998) mettent en évidence que pendant l'hiver et l'automne, le transport de poussières est très faible en raison des fortes précipitations sur la Méditerranée et sur le Maghreb. Bien que les saisons de génération de poussières atmosphériques soient le printemps et l'été, un changement dans le facteur limitant le transport au cours de l'automne, c'est-à-dire les précipitations, est peut être l'explication des variations observées dans les concentrations de Ca^{2+} dans les retombées atmosphériques. En effet, Bergametti et al. (1989a) ont conclu en première approximation que pendant la période humide en Corse (en hiver et en automne), l'intervalle moyen entre deux évènements pluvieux est plus court que l'intervalle moyen entre deux évènements de poussières, de sorte que l'atmosphère n'a pas le temps d'être à nouveau chargée avec des particules de poussières. Chiapello and Moulin (2002) ont mis en évidence que les charges maximales de poussières au cours de l'hiver se produisent lors des années caractérisées par les indices NAO élevés. Les évolutions de l'indice NAO et les évolutions de l'intervalle moyen entre les évènements de poussières associé à celui des évènements pluvieux sont à approfondir.

Pour **les dépôts de NH_4^+ et de Ca^{2+}** , les changements saisonniers sont fortement influencés par les pluviométries. En été, les nombreux changements significatifs des concentrations de NH_4^+ ne se retrouvent pas dans les dépôts de NH_4^+ . L'augmentation significative des pluviométries dans le nord de la France en période estivale, contrebalance les diminutions significatives des concentrations et impliquent que les changements dans les dépôts ne soient pas significatifs. De même, en été, les dépôts de Ca^{2+} augmentent significativement sur le Massif-Central et les Alpes, mais aucun changement significatif n'est identifiable dans les concentrations. En hiver, des baisses de dépôts de Ca^{2+} sont homogènes sur le territoire, à l'exception du sud-est et de l'est. En automne, les augmentations identifiées dans les concentrations de Ca^{2+} , ne sont plus significatives dans les dépôts de Ca^{2+} .

1.3.4 Evolutions du potentiel d'acidité et des excès de charges critiques d'acidité

1.3.4.1 Potentiel d'acidité

Dans le chapitre 3, nous avons mis en évidence que le potentiel d'acidité moyen a, en majorité, des valeurs négatives sur les sites des trois observatoires. Ainsi les apports de H^+ par les ions acidifiants sont moins abondants que ceux des ions neutralisants. La Figure 4-11 représente **les changements annuels du potentiel d'acidité** (P_{acid}) sur les sites des observatoires entre 1995-2008.

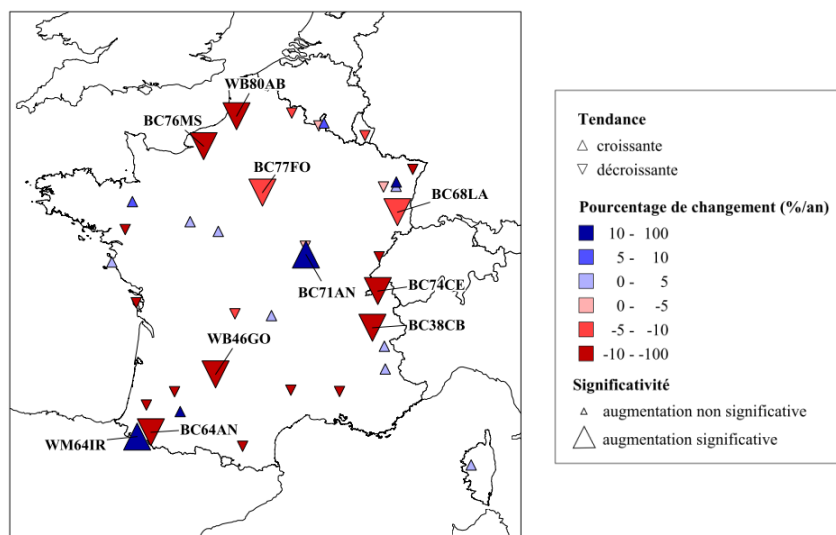


Figure 4-11 : Changements annuels des valeurs de P_{acid} sur les sites des observatoires ($n=38$) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance

Alors que les changements annuels significatifs des valeurs de pH indiquent des augmentations quasi-généralisées sur le territoire français (Figure 4-2), les changements temporels des valeurs de P_{acid} ne sont pas homogènes et, selon les sites, de signe opposé. Ils augmentent sur le site WM64IR et le site BC71AN. Ces deux sites n'ont pas été identifiés dans le chapitre 3 comme ayant des valeurs de P_{acid} positives ou proches de zéro. Ainsi, les balances ions neutralisants et ions acidifiants sont en moyenne réalisées. Néanmoins, il semble que les apports ions acidifiants aient tendance à être moins neutralisés par l'ion Ca^{2+} au site WM64IR dans les Pyrénées, dont les concentrations sont significativement en baisse (Figure 4-9) et par l'ion NH_4^+ , au site BC71AN dans le Morvan, où ses concentrations et dépôts sont significativement en diminution (Figure 4-8). La contradiction pour les tendances de WM64IR et BC64AN est le résultat d'une diminution plus forte à WM64IR de la part neutralisante liée à celle des ions Ca^{2+} .

En matière de **changements saisonniers de potentiel d'acidité**, la saison hivernale indique que les changements significatifs des valeurs de P_{acid} ont lieu sur les sites cités précédemment, WM64IR et BC71AN, et deux autres sites, WM58MO qui est voisin de BC71AN dans le Morvan et, WM08RE dans les Ardennes. Sur les sites localisés dans le Morvan et les sites frontaliers belges et espagnols, ces augmentations significatives de P_{acid} en hiver sont en majorité à relier aux diminutions des parts

neutralisantes (Figure 4-13). Seul le changement hivernal de la part neutralisante du site BC71AN est significatif à 90 % de niveau de confiance. Les changements significatifs à la baisse en hiver pour les valeurs de pH sur les sites BC71AN et WM64IR, viennent appuyer les résultats obtenus sur le potentiel d'acidité. Malgré des diminutions des dépôts de nssSO_4^{2-} en hiver et en automne homogènes spatialement, au printemps dans le nord et en été dans le sud sur le territoire, les baisses des valeurs de P_{acid} ne sont pas homogènes. Ce résultat démontre l'influence des tendances significatives saisonnières des dépôts des ions neutralisants généralisées à la diminution en hiver pour Ca^{2+} et ponctuelles lors de l'été et l'automne pour NH_4^+ .

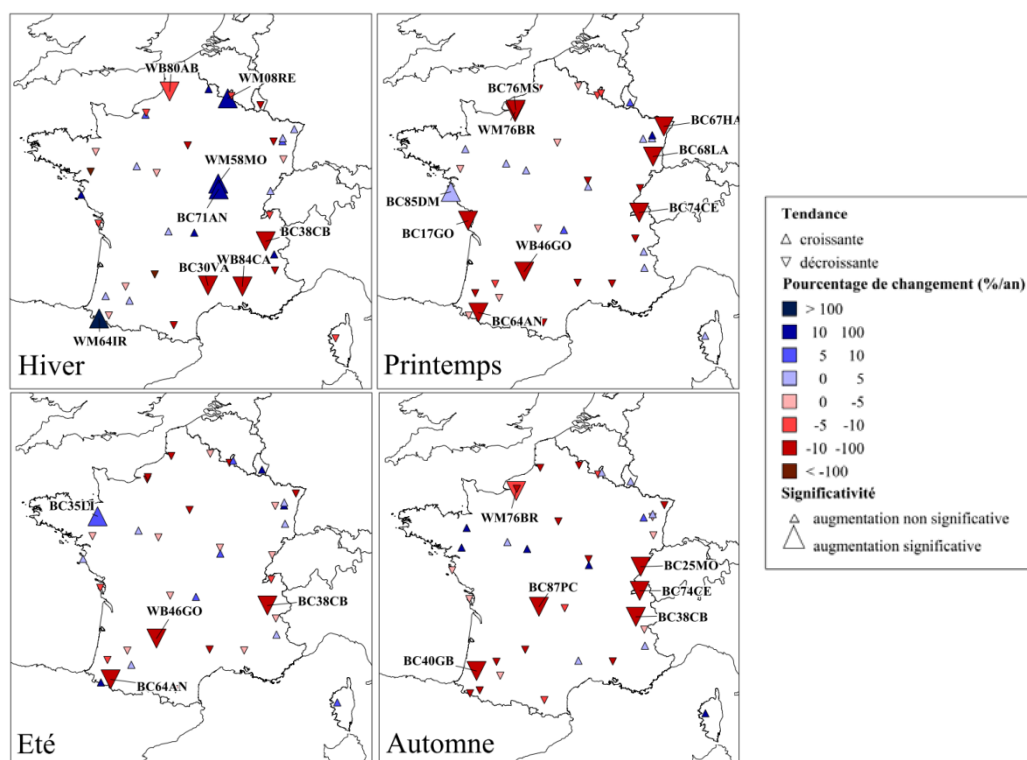


Figure 4-12 : Changements saisonniers des valeurs de P_{acid} sur les sites des observatoires ($n=38$) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance

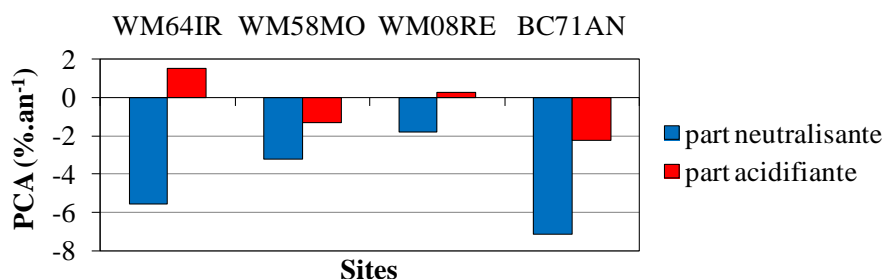


Figure 4-13 : Changements des moyennes hivernales des valeurs des parts acidifiantes et neutralisantes sur les sites des observatoires ayant des augmentations significatives de P_{acid} pour la période 1995-2007

1.3.4.2 Dépassement des charges critiques d'acidité

Les séries temporelles des dépôts de composés acidifiants, nssSO_4^{2-} et N_{tot} ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$), ont évolué différemment depuis 1995. Les dépôts de nssSO_4^{2-} ont significativement diminué sur la quasi-totalité des sites des trois observatoires. Les dépôts de NO_3^- ont significativement diminué sur deux sites et ont significativement augmenté sur deux autres sites des observatoires mais globalement les évolutions ne sont pas significatives. Les dépôts de NH_4^+ ont diminué significativement en majorité dans le nord du territoire. Parmi les sites les plus sensibles aux dépôts acidifiants, identifiés dans le chapitre 3, certains n'avaient jamais reçu, en moyenne, des dépôts au-delà des charges critiques alors que d'autres ont eu des dépassements sur toutes ou quelques années de mesure. La Figure 4-14 représente les fonctions de charge critique d'acidité pour le soufre et l'azote sur les sites dont les charges critiques ont au moins été dépassées une fois sur l'historique 1995-2007. A partir de l'historique de mesure de dépôts totaux, mesurés en hors couvert forestier, les charges critiques d'acidité ont été dépassées sur trois sites :

- Le site BC77FO a connu certaines années où les dépôts d'azote et de soufre ne dépassaient pas leurs charges critiques d'acidité respectives. En 1995 et 2000, la faible capacité d'altération de cations basiques sur le site BC30VA, nécessite pour ce site un apport atmosphérique important de cations basiques. Lors de l'année 1996, les apports de cations basiques n'ont pas été suffisants pour contrebalancer l'acidité apportée par les dépôts de NO_3^- .
- Le site BC40LO a toujours connu des dépassements depuis 1995 mais uniquement en matière de charge critique de soufre.
- Le site BC57AB a connu des dépassements systématiques de charges critiques d'acidité liés au soufre et à l'azote sur l'historique 1995-2007.

La combinaison des charges critiques d'acidité liées au soufre et à l'azote par l'utilisation de la fonction de charge critique permet de mettre en évidence que, depuis 1995, les dépôts de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- ont toujours contribué à l'acidification du sol. Les dépassements des charges critiques d'acidité liées au soufre et à l'azote impliquent que des diminutions des deux composés acidifiants sont nécessaires pour atteindre un objectif de non acidification des sols. Le fait que les charges critiques soient encore dépassées indique que le risque de dommages sur les écosystèmes forestiers par les dépôts atmosphériques est toujours présent.

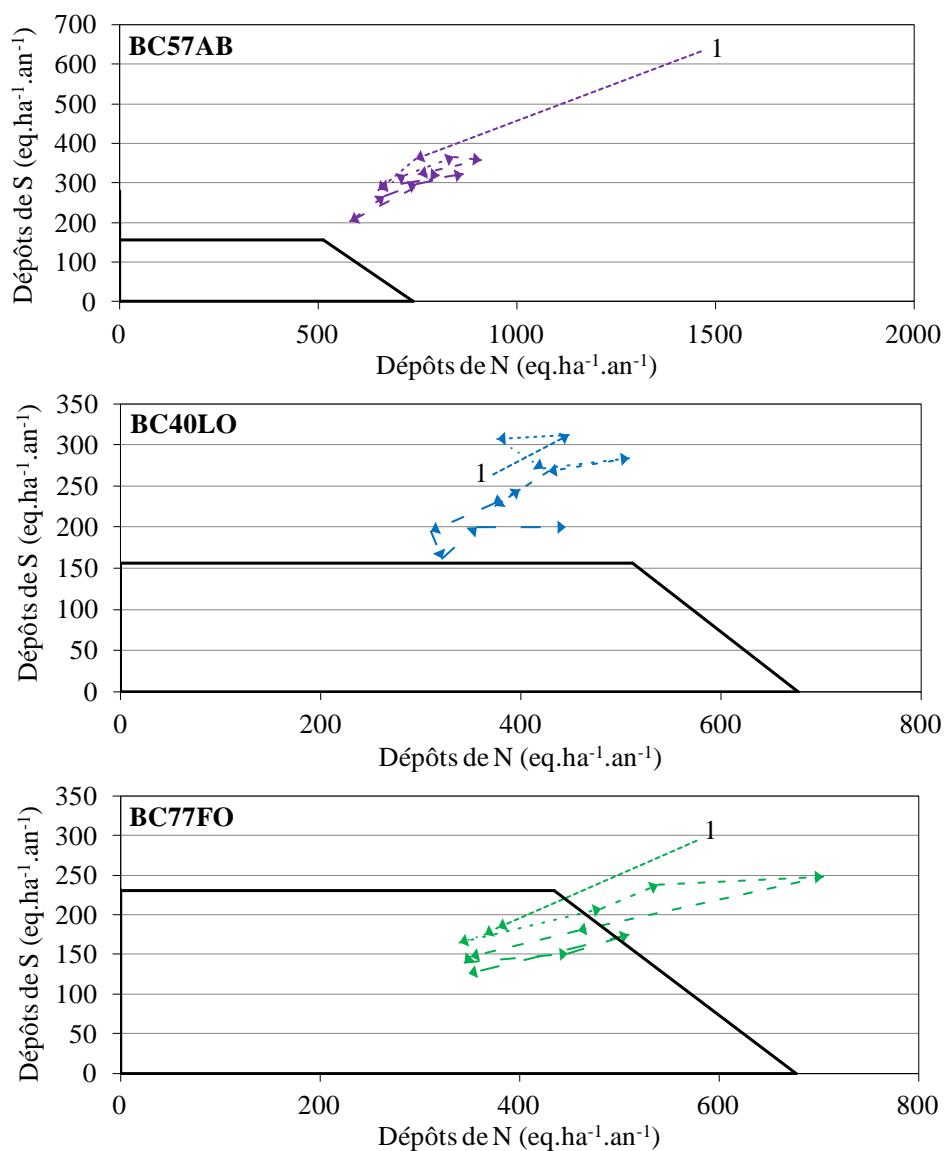


Figure 4-14 : Fonctions de charge critique d'acidité pour le soufre et l'azote sur six sites de l'observatoire CATAENAT. Le numéro 1 indique la première année de mesure des dépôts, 1995, les flèches permettent de suivre les évolutions des paires de dépôts jusqu'en 2007

2 Évolutions futures possibles des hauteurs de précipitations et de la composition soufrée et azotée des dépôts atmosphériques

Nous avons vu qu'il existe des caractéristiques temporelles et spatiales très intéressantes dans les évolutions de la pluviométrie, des concentrations et des dépôts atmosphériques, très probablement en lien avec celles de leurs déterminants. Les évolutions temporelles passées ont eu des impacts sur les écosystèmes forestiers. La notion de rétablissement à partir du calcul des charges cibles implique de connaître les évolutions temporelles futures de la pluviométrie et de la chimie des retombées. Avec la collaboration de Christian Pagé du Centre Européen de Recherche et de Formation Avancée en Calcul Scientifique (CERFACS), nous avons extrait les pluviométries totales mesurées sur le territoire français à partir de plusieurs scénarios d'évolutions possibles du climat. Ensuite, en collaboration avec Olivier Roustant de l'École des Mines de Saint-Etienne, nous avons construit un modèle statistique prévisionnel des dépôts acidifiants et eutrophisants qui permet d'estimer quels en seront les changements à l'horizon 2020-2040.

2.1 Simulations de l'évolution possible du climat

Établis dans le cadre du Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC), des scénarios socio-économiques d'évolution des activités humaines ont été retenus pour effectuer les simulations de l'évolution future du climat. Les simulations climatiques sont réalisées à partir de modèles numériques appelés Modèles Atmosphériques de Circulation Générale (en anglais GCM pour General Circulation Model). Pour étudier, le climat global de la planète, les modèles atmosphériques sont couplés à des modèles océaniques et des modèles numériques de végétation de surface. Les simulations climatiques ne sont pas des prévisions mais des évolutions plausibles du climat au 21^{ème} siècle sur les régions étudiées à partir des connaissances actuelles.

Parmi les quatre scénarios socio-économiques établis (A1, A2, B1, B2), le sous-scénario SRES-A1B prévoit que les émissions de CO₂ continuent de croître jusqu'en 2050 et qu'elles décroissent jusqu'en 2100 (IPCC, 2007). Cependant, la concentration en CO₂ varie en fonction des scénarios de manière sensible à partir de 2020-2030 (Johns et al., 2011). Ces scénarios SRES (Special Report on Emissions Scenarios) sont basés sur l'estimation des émissions des gaz à effet de serre uniquement. De nouveaux scénarios ont été envisagés (Moss et al., 2010). Ils sont fondés sur le pouvoir radiatif des différents composants atmosphériques et non pas sur des projections socio-économiques comme le sont les scénarios SRES. Les nouveaux scénarios RCP (Representative Concentration Pathway) sont utilisés par les climatologues pour faire des scénarios climatiques de températures, de précipitations et d'autres variables climatiques jusqu'en 2300 (Van Vuuren et al., 2011). Les précipitations sont très difficiles à modéliser car leurs processus de formation intègrent des processus à très petite échelle.

Dans les années 90, dans les estimations des variables climatiques, la modélisation des nuages a été identifiée comme une source majeure d'incertitude dans les travaux sur les estimations de changements climatiques à l'échelle globale (Cess et al., 1990). Actuellement, une des grandes problématiques dans les estimations de changements climatiques est celle du rôle des aérosols (Andreae and Rosenfeld, 2008 ; Tao et al., 2012). A cette incertitude « modèle », due à la représentation physique des phénomènes, s'ajoute l'incertitude due aux scénarios d'émissions de gaz à effet de serre. La nature probabiliste des scénarios et des phénomènes physiques impliquent l'utilisation d'approches multi-modèles et multi-scénarios.

Dans le cadre d'étude et de modélisation d'impacts du changement climatique, en agronomie ou en agriculture, la résolution des modèles globaux, généralement de 100 à 200 km, ou celle des modèles à résolution variable, de l'ordre de 50 km, sont souvent insuffisantes pour les simulations hydrologiques. Pour surmonter ces limitations, plusieurs techniques existent pour régionaliser les simulations des modèles climatiques globaux. Le terme régionalisation est synonyme d'une désagrégation ou encore d'une descente d'échelle.

Le CERFACS a développé une méthode statistique adaptée à la descente d'échelle et basée sur la circulation à grande échelle et sur les types de temps associés (Plaut and Simonnet, 2001). L'objectif de la désagrégation statistique est de relier l'état climatique à l'échelle synoptique à celui de l'échelle locale. L'état climatique local est défini par des caractéristiques géographiques comme le relief ou la rugosité du sol. A partir d'une période d'apprentissage, la variable climatique locale est reliée à la circulation atmosphérique par des méthodes de désagrégation. Ces méthodes sont fondées sur une hypothèse forte, celle de la préservation des liens physiques entre les variables locales climatiques à prédire et la circulation atmosphérique à grande échelle, en présence du changement climatique. Les bases de données utilisées par le CERFACS pour réaliser l'apprentissage sont l'analyse Safran de Météo-France, ainsi que les ré-analyses de données de pression à la surface de la mer, fournies par NCEP/NCAR²⁷. La méthodologie de descente d'échelle utilisée ici est celle de la désagrégation d'échelle statistique multivariée (Boé et al., 2009, Pagé et al., 2009). Cette méthodologie a été précédemment utilisée pour régionaliser les scénarios climatiques sur le territoire français, dans le cadre de nombreux projets d'études (e.g. projet CLIMATOR).

Plusieurs simulations, issues des travaux de Pagé and Terray (2010), ont été choisies pour leur capacité à représenter au mieux l'incertitude sur l'évolution attendue des précipitations sur la France sur la période 2020-2040.

²⁷ National Center for Environmental Prediction et National Center for Atmospheric Research

Deux simulations désagrégées utilisées sont issues des simulations du modèle ARPEGE - Climat en version 4 et 4.5 (Déqué, 2007) et deux autres simulations sont issues de la désagrégation des scénarios des GCM ENSEMBLES (Brands et al., 2011) :

- ARPEGE V4 CERFACS A1B M1 notée ARPEGE A1B
- ARPEGE V4.5 RETIC A1B notée ARPEGE 1
- CNCM33 membre 1
- HADGEM2 membre 1

L'horizon de simulation choisi est 2020-2040. A cette échéance, il n'est pas possible de distinguer la variabilité climatique naturelle d'un signal qui serait dû au changement climatique. La période de référence choisie est 1971-2000.

2.2 Évaluation des évolutions possibles futures de la pluviométrie

Il y a de multiples façons de représenter les scénarios climatiques. Une des représentations consiste à décrire les variations des précipitations en fonction des variations de température par rapport à une période de référence. Relativement aux valeurs de la période de référence, on parle d'anomalies de précipitations ou de températures positives (ou négatives), si les valeurs prédites sont supérieures (ou inférieures) à celles de la période de référence.

2.2.1 Ecart multi-modèles

La représentation des anomalies de précipitation (ΔP) et de température (ΔT) permet de se rendre compte du comportement à court-terme des simulations des quatre scénarios choisis, en comparaison avec d'autres scénarios climatiques (Pagé and Terray, 2010). Sur la Figure 4-15, les anomalies pour la période 2020-2040 par rapport à la période de référence de 1971-2000, montrent une dispersion homogène des moyennes annuelles pour les simulations de scénarios climatiques. Les changements de température sont compris entre $+0,7^{\circ}\text{C}$ pour les scénarios les moins chauds et $+1,8^{\circ}\text{C}$ pour les plus chauds. Les changements de pluviométrie sont négatifs ou positifs entre $[-15 ; +15]$ %. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons choisi quatre modèles contrastés. Certaines simulations sont caractérisées par un été relativement chaud et sec, c'est le cas du modèle ARPEGE 1 ou chaud et humide dans le cas de HADGEM2. Pour les simulations CNCM33 et ARPEGE A1B, la période estivale ne montre pas de changement au niveau des quantités de précipitations avec une augmentation modérée des températures. En période hivernale, CNCM33 simule des précipitations aussi abondantes que HADGEM2 mais les anomalies de température sont moins fortes pour CNCM33. Dans les mêmes gammes de ΔT que CNCM33, la simulation ARPEGE A1B montre un assèchement en hiver alors que ARPEGE 1 montre des précipitations sans changement.

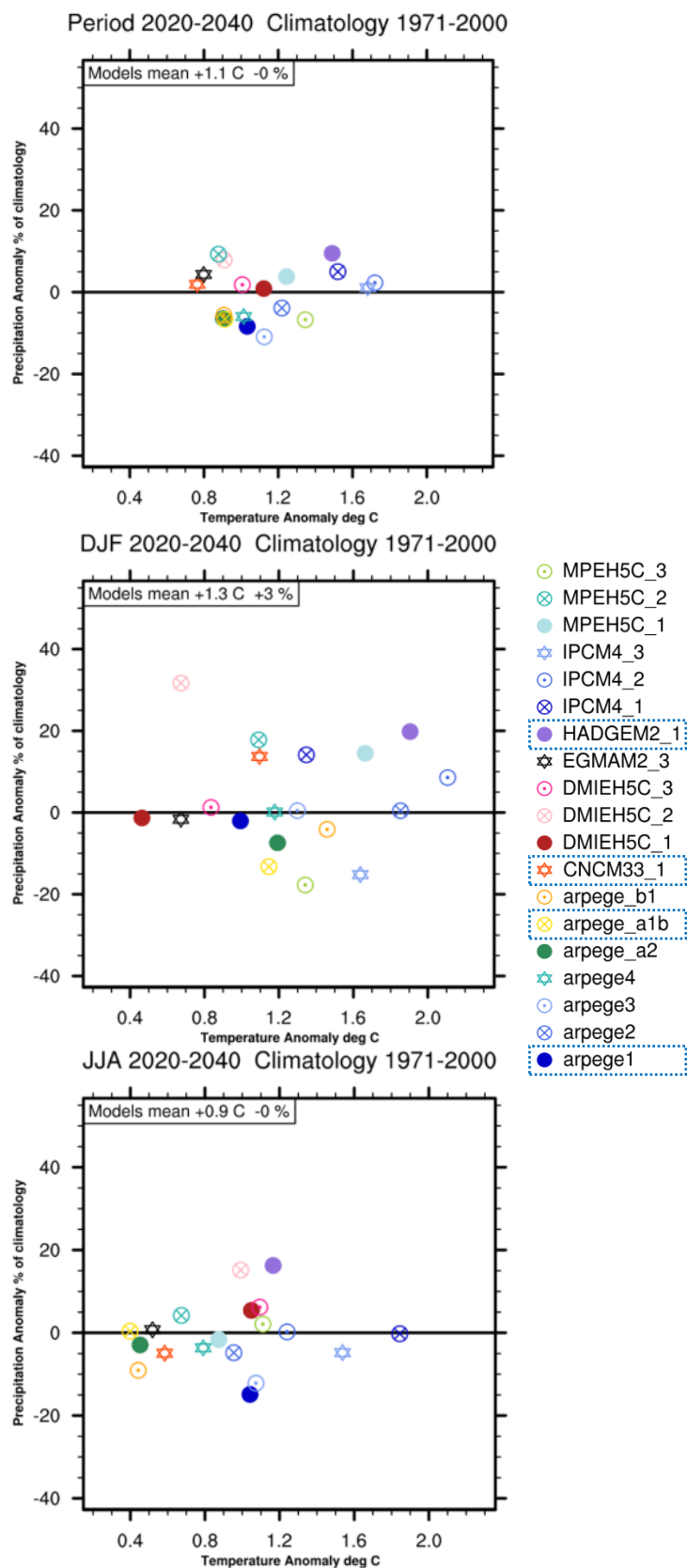


Figure 4-15 : Graphiques ΔT versus ΔP représentant les anomalies de température et précipitation pour l'hiver DJF (en haut), l'été JJA (en bas) et la moyenne annuelle (au centre), selon 19 scénarios climatiques désagrégés par le CERFACS. La période présentée est 2020-2040 par rapport à la référence climatique 1971-2000. La moyenne spatiale est calculée sur un domaine couvrant la France entière. Les scénarios encadrés sont ceux choisis pour la simulation des précipitations dans le cadre de cette thèse.

2.2.2 Répartitions géographiques et saisonnières

Nous avons vu que globalement, les simulations multi-modèles ($n = 19$) projettent des décroissances faibles des pluviométries totales annuelles pour 2020-2040 à partir de la climatologie 1971-2000 (Figure 4-15). Sur la base des quatre scénarios choisis, la représentation cartographique des changements de hauteurs de précipitation permet de se rendre compte s'il existe des disparités régionales. Sur la moyenne annuelle de la période 2020-2040, les changements de pluviométrie par rapport à la période 1990-2008 montrent une distribution spatiale particulière (Figure 4-16, haut). La première caractéristique est un contraste Est-Ouest. Les hauteurs de précipitation totales annuelles augmentent dans la partie est, où le changement positif est compris entre 0 et +20 % sur HADGEM2 et CNCN33. La deuxième caractéristique géographique, partagée par les scénarios et plus modérément par HADGEM2, implique des changements dans le sud méditerranéen et le sud-ouest. Les hauteurs de précipitations totales annuelles diminuent sur le sud méditerranéen et le sud-ouest du territoire pour 2020-2040. Les changements sont compris entre -10 % et -20 %.

Ces disparités s'accroissent dans les projections des changements de la pluviométrie saisonnière. En hiver, à l'exception d'un scénario, les scénarios s'accordent sur une augmentation de pluviométrie sur les reliefs des Alpes, du Massif Central, du Jura, des Vosges et des Ardennes (Figure 4-16, bas). Les changements sont parfois supérieurs à +20 %. Le quatrième scénario, ARPEGE 1, montre un assèchement généralisé pendant la période hivernale, de manière plus marquée sur les façades atlantique et méditerranéenne du territoire. Ces projections sont en accord avec les résultats de Boé et al. (2009) qui indiquent que sur la période 2046-2065 par rapport à la climatologie 1971-2000, les changements de pluviométrie sont marqués, en hiver, par un fort contraste spatial, entre le sud-est et le sud-ouest de la France. Ils ont supposé que les augmentations dans l'est, accompagnées par des diminutions dans l'ouest, seraient le résultat d'une intensification des flux de Sud sur le sud de la France. En été, une diminution des hauteurs de précipitation sur les reliefs est modélisée par les scénarios ARPEGE A1B et ARPEGE 1 (Figure 4-16, bas). Les résultats des modèles HADGEM2 et CNCN33 montrent une augmentation des hauteurs de précipitations quasi-généralisée sur le territoire et de façon plus marquée sur la pointe bretonne. La majorité des simulations climatiques prévoit pour la fin du 21^{ème} siècle, une forte diminution des précipitations totales durant la période estivale en France (Boé, 2007). Pour la période 2020-2040 par rapport à la climatologie 1990-2008, les projections indiquent une augmentation estivale généralisée sur le territoire.

Dans les simulations climatiques, les sources d'incertitudes sont nombreuses (Boé, 2007). A celles-ci s'ajoutent les incertitudes liées aux méthodes de descente d'échelle pour pouvoir utiliser les scénarios dans des études d'impacts. Pour les précipitations, Quintana-Segui et al. (2010) ont indiqué que les différentes méthodes de descente d'échelle produisent des tendances similaires sur le long-terme mais que, spatialement, les différences peuvent être importantes, en particulier dans la zone méditerranéenne, d'autant plus, que ces différences dépendent des saisons.

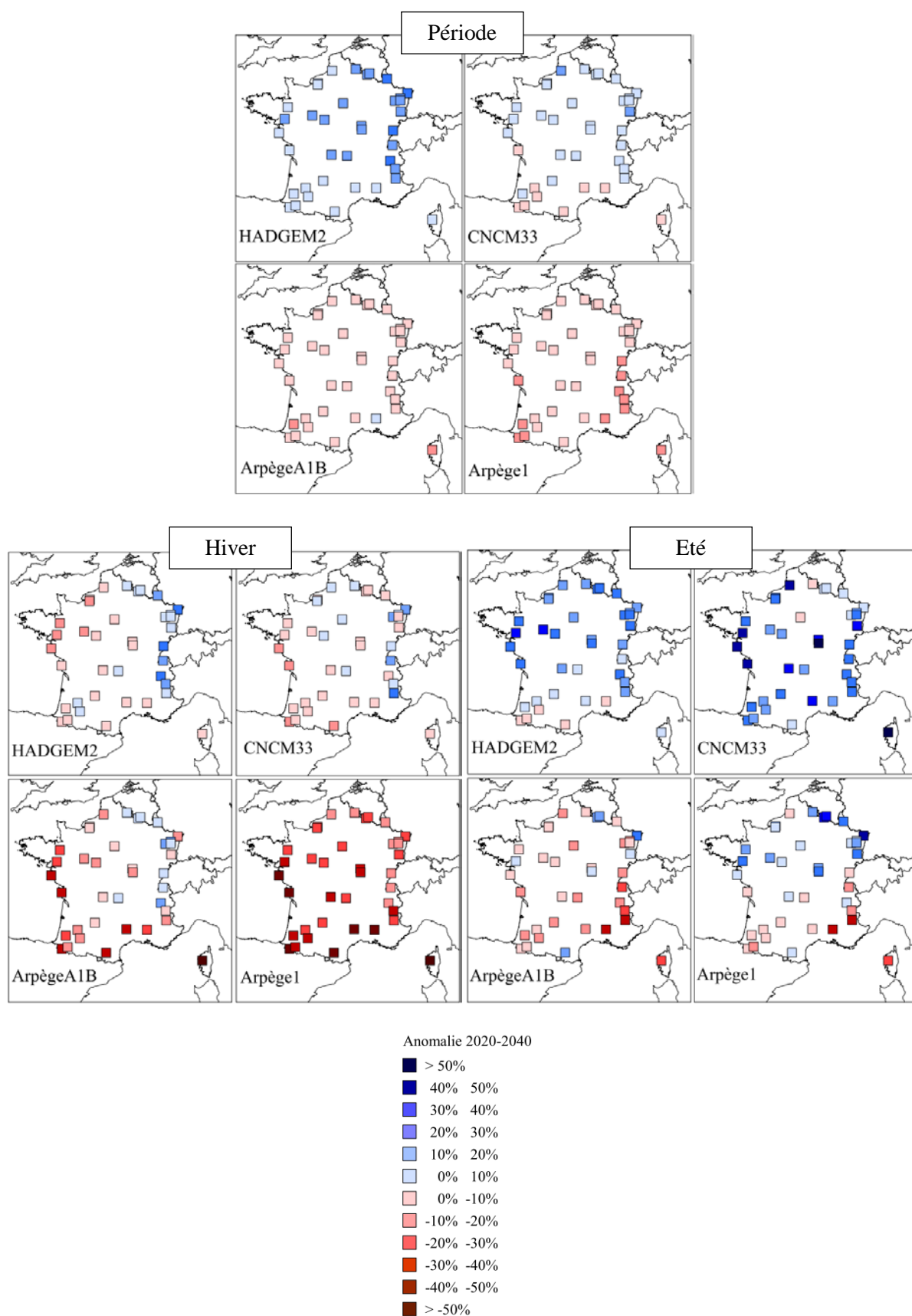


Figure 4-16 : Changements projetés (%) des hauteurs de précipitation totales moyennées sur la période 2020-2040, sur les mois d'hiver (DJF) et sur les mois d'été (JJA) pour la période 2020-2040, par rapport à la référence climatique 1990-2008

2.3 Modélisation statistique des dépôts

Un modèle statistique est une description mathématique approchée du mécanisme qui a généré des observations que l'on suppose être un processus aléatoire (stochastique). Il exprime une représentation idéalisée de la réalité et il fait des hypothèses explicites sur les processus étudiés. Le modèle statistique mis en œuvre dans ce travail a pour objectif de prévoir les dépôts acidifiants et eutrophisants des retombées atmosphériques. Les techniques de prévisions varient en fonction de l'horizon de prévisions choisies, des facteurs utilisés et des types de données à prévoir (Makridakis et al., 1998). Un grand nombre de méthodes empiriques a été proposé dans la littérature, (1) pour la détermination des évolutions de composés atmosphériques (Merz et al., 1972) et la prévision des concentrations d'ozone troposphérique (McCollister and Wilson, 1975 ; Prybutok et al., 2000 ; Chattopadhyay et al., 2012) et (2) pour comprendre les mécanismes physico-chimiques sous-jacents relatifs aux matières particulaires (Konovalov et al., 2009 ; Barmpadimos et al., 2012).

Nickerson and Madsen (2005) suggèrent qu'une technique linéaire de type ARIMA (Auto Regressive Integrated Moving Average) donne de meilleurs résultats dans la prévision de la composition chimique des dépôts humides atmosphériques par rapport à une technique régressive non linéaire. Cependant, les modèles ARIMA sont construits uniquement à partir des valeurs passées des séries temporelles étudiées. Cette méthodologie mise au point par Box and Jenkins, 1976 ne permet pas l'utilisation de variables explicatives météorologiques par exemple.

Les réseaux de neurones représentent une méthodologie alternative car ils permettent de prendre en compte des variables explicatives et ils sont adaptés pour la résolution de systèmes complexes d'équations non linéaires (Yi and Prybutok, 1996, Perez and Reyes, 2006). La régression linéaire multiple est fondée sur des relations linéaires et additives entre des variables explicatives ou « exogènes ». Toute la difficulté réside dans la détermination de variables explicatives non auto corrélées car cela peut engendrer une mauvaise identification des variables explicatives importantes pour la régression (Thompson et al., 2001). Une alternative est d'utiliser une analyse multivariée comme l'ACP pour transformer les variables explicatives initialement corrélées en de nouvelles variables définies par l'ACP (Sousa et al., 2007).

Notre choix s'est porté sur la régression linéaire multiple car il existe des linéarités entre les variables explicatives et les données à expliquer (Figure 4-19) et que ce type de modèle statistique se construit pas à pas afin de comprendre les évolutions de la série temporelle étudiée à partir de la prise en compte de variables exogènes prédéfinies (Makridakis et al., 1998). L'hypothèse de fond est donc que les caractéristiques historiques des données seraient les mêmes dans l'avenir (hypothèse de continuité). Cette méthode statistique de prévision des dépôts atmosphériques, par régression linéaire multiple, a été mise en place avec le logiciel R (R Core Team, 2012).

2.3.1 Forme générale du modèle

La forme générale de ce type de modèle par régression linéaire multiple est :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad (\text{Eq. 45})$$

où Y est la variable expliquée ; X_1, \dots, X_k sont les variables explicatives ; ε est le terme d'erreur aléatoire de distribution normale (espérance nulle et variance constante) ; β_0 et β_k sont les paramètres constants de la régression. Un aspect crucial, pour les modèles de régression, consiste à trouver les meilleures variables explicatives qui permettent de créer un modèle adapté aux données. Par conséquent, une liste de variables X_1, \dots, X_k qui pourrait avoir une incidence sur Y est nécessaire. Le choix de certaines d'entre-elles est basé sur l'expertise du modélisateur et sur la disponibilité des données. S'il est démontré que des variables indépendantes sont influentes sur les valeurs de Y , ces variables peuvent servir à la prédiction.

Pour la suite de la présentation de la méthodologie, il sera pris pour exemple les valeurs de dépôts mensuels de nssSO_4^{2-} au site WM08RE. La totalité de la procédure a ensuite été appliquée aux dépôts de nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ sur l'ensemble des sites des trois observatoires.

2.3.2 Ajustement sur les données

a. Choix des variables explicatives

Le Tableau 4-1 résume les variables qui ont été utilisées ou qui aurait pu être utilisées dans le cadre de la prédiction des dépôts de nssSO_4^{2-} , de NO_3^- et de NH_4^+ .

Tableau 4-1 : Recensement de variables explicatives des dépôts acidifiants et eutrophisants en zones rurales

Variables explicatives	Provenances	Historique	Nombre de sites	Espèces concernées
<u>Climatiques</u>				
Hauteur de pluie	Stations	depuis 1990	tous	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
Température	Stations	depuis 2002	tous	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
Humidité relative	Stations	depuis 2002	tous	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
Ensoleillement	Stations	depuis 2002	tous	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
<u>Emissions de polluants</u>				
Ammoniac - NH_3	EMEP/CEIP	depuis 1990	national	NH_4^+
Dioxyde de soufre - SO_2	EMEP/CEIP	depuis 1990	national	SO_4^{2-}
Oxydes d'azote - NO_x	EMEP/CEIP	depuis 1990	national	NO_3^-
Matière particulaire - $\text{PM}_{2.5}$ et PM_{10}	EMEP/CEIP	depuis 1999	national	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
Composés Organiques Volatils - COV	EMEP/CEIP	depuis 1990	national	NO_3^-
<u>Mesures de polluants dans l'air sur des sites ponctuels ruraux</u>				
Matière Particulaire - $\text{PM}_{2.5}$	BDQA	depuis 2008	3 sites	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
Matière Particulaire - PM_{10}	BDQA	depuis 2006	4 sites	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
Dioxyde de soufre gazeux - $\text{SO}_2(\text{g})$	MERA	depuis 1990	11 sites	SO_4^{2-}
Sulfate particulaire - $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$	MERA	depuis 1990	3 sites	SO_4^{2-}
Nitrate - NO_3^-	MERA	depuis 2003	3 sites	NO_3^-
Ammonium - NH_4^+	MERA	depuis 2003	3 sites	NH_4^+
Oxydes d'azote - NO_x	PAES /	depuis 2002	5 sites	NO_3^-
Composés Organiques Volatils - COV	PAES	depuis 2002	2 sites	NO_3^-
Ozone	PAES /	depuis 1990	4 sites	NO_3^-

De nombreuses variables ont été répertoriées selon leurs types : climatiques, émissions anthropiques de polluants primaires ou mesures sur les sites des observatoires. L'élaboration d'un modèle de régression de type prédictif (à horizon temporel équivalent à quelques dizaines d'années) a exclu certaines d'entre-elles, où notamment des données de prévisions étaient manquantes. C'est le cas des mesures complémentaires réalisées sur les sites des observatoires. Dans les émissions anthropiques de polluants primaires, les variables de $PM_{2,5}$ et PM_{10} ne couvrent la période 1990-1999. L'avantage, c'est qu'elles sont applicables à plusieurs espèces. Elles n'ont pas été prises en compte pour l'historique à partir duquel nous souhaitons prédire, c'est-à-dire, 1990-2008. Dans le cas des données climatiques, les variables température, humidité relative et ensoleillement présentent un historique trop court pour être utilisable dans la modélisation statistique. Ainsi, après un premier tri dans les variables explicatives, nous avons retenu la pluviométrie et les émissions anthropiques de polluants primaires. Ces variables explicatives vont servir à **prédire les variations**, issues de l'historique, des dépôts de $nssSO_4^{2-}$, de NO_3^- et NH_4^+ . A terme, l'objectif est de pouvoir les utiliser pour **prévoir les variations**, dans un avenir proche, des dépôts de $nssSO_4^{2-}$, de NO_3^- et NH_4^+ .

Nous avons vu précédemment dans le chapitre 3 que les pluviométries mesurées sur les sites des observatoires étaient sensiblement différentes aux pluviométries issues des analyses SAFRAN, en particulier dans les sites de montagne et sur le début d'historique de l'observatoire MERA (§ 1.2). Afin de s'affranchir des biais existants, nous avons pris en compte, dans la modélisation statistique, les pluviométries issues des analyses SAFRAN, utilisées comme référence climatique. Afin de réaliser la modélisation à l'échelle de temps mensuelle, les données d'émissions mensuelles ont été obtenues grâce à une fonction d'interpolation linéaire des points de données annuelles (Becker et al., 1988). Des essais ont été réalisés, sur les dépôts soufrés et azotés des trois observatoires, à partir de l'utilisation des facteurs d'émission mensuels des émissions françaises (EMEP/CEIP, 2012), d'une part, et à partir des données d'émissions annuelles des pays membres l'UE27, d'autre part. Les facteurs d'émissions mensuels sont issus du projet GENEMIS²⁸, coordonné par l'IER²⁹ de l'Université de Stuttgart.

La Figure 4-17 représente un diagramme de Taylor. Ce diagramme regroupe plusieurs méthodes qui permettent de définir le degré de performance des modèles par rapport aux mesures. Les trois informations statistiques contenues dans ce graphique sont :

- la variabilité des écart-types des mesures et des modèles (Standard deviation) ;
- l'amplitude des différences, appelée l'erreur quadratique (RMSE, Root Mean Square Error). Plus le modèle est performant plus la différence entre le modèle et les mesures est petite et plus l'erreur quadratique est proche de 0 ;
- la similarité entre le modèle et les mesures (coefficient de corrélation, R).

²⁸ Generation and Evaluation of Emission Data

²⁹ Institute of Energy Economics and the Rational Use of Energy

Les modèles testés sont construits à partir de deux types d'émissions anthropiques, les émissions mensualisées françaises (FR_mois) ou les émissions annuelles UE27 additionnées à une série de Fourier (UE27_an + sais) pour implémenter une variation périodique ; et à partir de deux types de pluviométrie, mesurées sur les sites des observatoires (site) ou issues des analyses SAFRAN (sfrn). Les résultats de ces simulations sont présentés pour le site WM08RE, en exemple les dépôts de nssSO_4^{2-} sur la période 1990-2008.

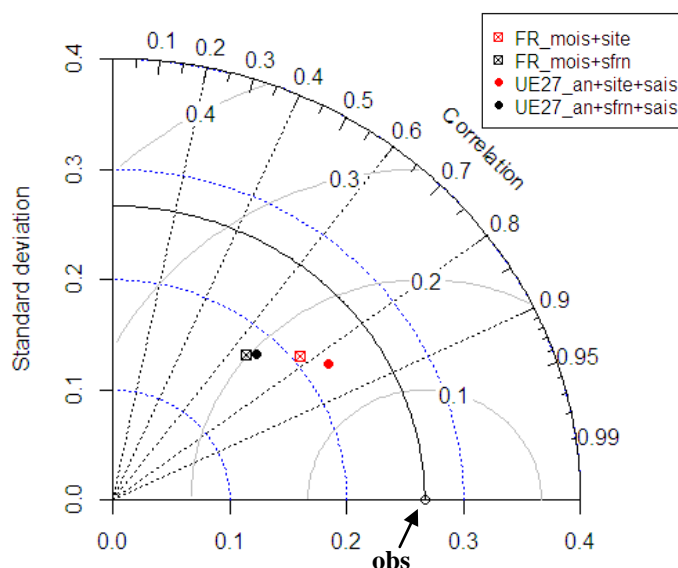


Figure 4-17 : Performances des modèles statistiques utilisant deux types de variables d'émissions anthropiques (UE27+sais et Fce_mois) et deux types de pluviométrie (site et sfrn).

Sur la Figure 4-17, le point correspondant aux valeurs simulées par le modèle FR_mois + site est placé dans le diagramme de Taylor de manière à ce que la distance par rapport à l'origine soit égale à l'écart-type du modèle ($\sim 0,2$, soit $1,6 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{mois}^{-1}$). Sa position azimuthale donne la valeur du coefficient de corrélation entre le modèle et les mesures ($\sim 0,79$). La distance entre le point du modèle et le point « obs » des mesures est proportionnelle à son erreur quadratique ($\sim 0,17$).

L'écart-type des mesures de dépôts de nssSO_4^{2-} , au site WM08RE sur la période 1990-2008, est de $\sim 0,3$, soit $1,9 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{mois}^{-1}$. Le modèle qui présente l'écart-type le plus proche est le modèle UE27+site+sais. Ce modèle présente aussi le meilleur coefficient de corrélation et la plus faible erreur quadratique. Les performances des modèles qui prennent en compte les émissions mensuelles françaises sont légèrement moins bonnes que celles des modèles réalisés avec les émissions annuelles de l'UE et la série de Fourier. De la même manière, les performances des modèles qui prennent en compte les pluviométries issues des analyses SAFRAN sont moins bonnes que celles des modèles réalisés avec les pluviométries sur les sites des observatoires. Bien que les modèles qui prennent en compte les pluviométries issues de SAFRAN soient globalement moins performants ; l'association pluviométries SAFRAN et émissions UE27 + série de Fourier donnent des résultats corrects.

A la vue des performances des modèles et des contraintes de prévisions (disposer de valeurs prédites pour la variable explicatives), il a été décidé de relier les valeurs mesurées de dépôts mensuels, notées Y , avec les variables climatiques et anthropiques suivantes :

- les émissions anthropiques de polluants (Figure 4-18). Les données annuelles d'émissions de gaz précurseurs (notées SO_x , NO_x et NH_3) sont considérées pour l'Union Européenne des 27 sur la période 1990-2009 et sont fournies par le CEIP (Centre sur les inventaires des émissions et Projections), comme utilisées dans les modèles EMEP sans le secteur S11, ce dernier identifié comme autres sources et puits. (Vestreng et al., 2006, EMEP/CEIP, 2012) ;
- les précipitations totales issues de l'analyse Safran, dans la maille la plus proche voisine au site récepteur (notées $\log_{10}(P)$). Les pluviométries mensuelles Safran sont présentées Figure 3-12 et Figure 3-13 (§ 1.2.3). Pour avoir une bonne relation linéaire entre P et y , les valeurs de précipitations ont été transformées sur une échelle logarithmique ;
- les indices saisonniers (Figure 4-18) basés sur les variations mensuelles d'une série de Fourier de période T , tels que $\cos(\omega t)$ et de $\sin(\omega t)$ avec $\omega = 2\pi / T$ où $T = 12$ pour les observatoires MERA et BAPMoN et $T = 13$ pour l'observatoire CATAENAT (notés **sais.cos** et **sais.sin**).

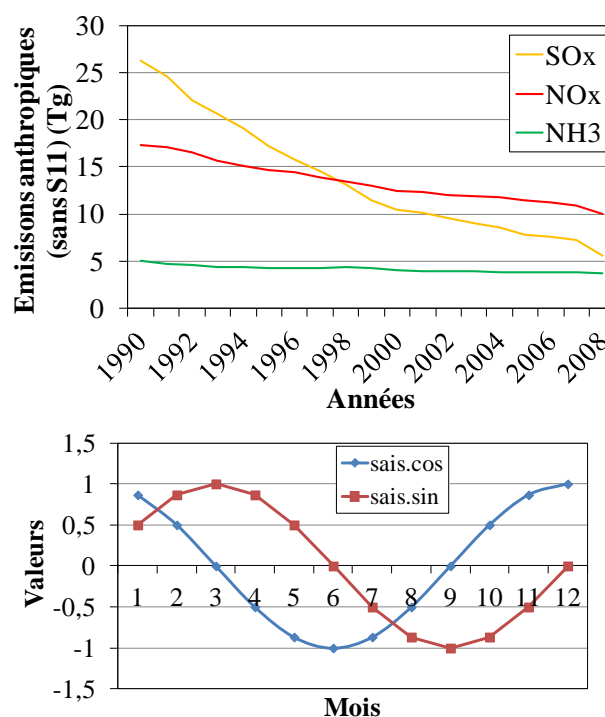


Figure 4-18 : Variations temporelles des émissions anthropiques de polluants et des indices saisonniers utilisés dans les modèles de prédiction

b. Inspection graphique

La forme de la régression linéaire multiple, entre Y et ses variables explicatives, devient pour le cas des dépôts de nssSO_4^{2-} :

$$\log_{10}(\text{nssSO}_4^{2-})_i = \beta_0 + \beta_1(\text{SO}_x)_i + \beta_2 \log_{10}(P)_i + \beta_3(\text{sais. cos})_i + \beta_4(\text{sais. sin})_i + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 46})$$

La Figure 4-19 illustre les relations linéaires et les corrélations entre les variables explicatives, SO_x , $\log_{10}(P)$, sais.cos , sais.sin et la variable à expliquer $Y = \log_{10}(\text{nssSO}_4^{2-})$. La lecture de cette représentation se fait en ligne et en colonne. Sur la première ligne, la variable à expliquer Y est représentée en fonction des variables explicatives. Le premier graphique représente Y en fonction de la variable SO_x , et, en dernier sur la ligne, le 5^{ème} graphique représente Y en fonction de la variable sais.sin . De la même manière, sur la première colonne sont indiquées les corrélations de Pearson, entre la variable à expliquer Y et les variables explicatives. Ainsi, la corrélation entre Y et $\log_{10}(P)$ est significative et égale à 0,65 ($p < 0,001$) et celle entre les variables explicatives $\log_{10}(P)$ et sais.cos , égale à 0,21, est aussi significative ($p < 0,01$).

Comme illustré dans la Figure 4-19, il existe un lien linéaire entre la valeur mesurée Y (ici, le logarithme en base 10 du dépôt mensuel de nssSO_4^{2-}) et les variables explicatives, particulièrement avec la variable $\log_{10}(P)$. Bien que significative la corrélation entre les variables explicatives, $\log_{10}(P)$ et sais.cos , n'est pas forte. Dans un cas contraire, cela pourrait créer des problèmes de colinéarité lors de l'estimation des coefficients (Sousa et al., 2007). Dans des cas plus complexes, le calcul du facteur d'inflation de la variance (VIF) permet de déterminer si les variables explicatives sont corrélées (Lahaye de Micheaux et al., 2011). Pour être complet, le diagnostic doit prendre en compte s'il existe des interactions entre les variables explicatives. Les valeurs mesurées Y auraient alors un lien différent avec une variable explicative en fonction d'une modalité liée à une seconde variable explicative. Par exemple, au-delà d'un seuil prédéfini comme la médiane de la variable $\log_{10}(P)$, le lien entre Y et SO_x pourrait être différent. Cependant, après vérification, nous n'avons pas observé d'interactions dans les jeux de données.

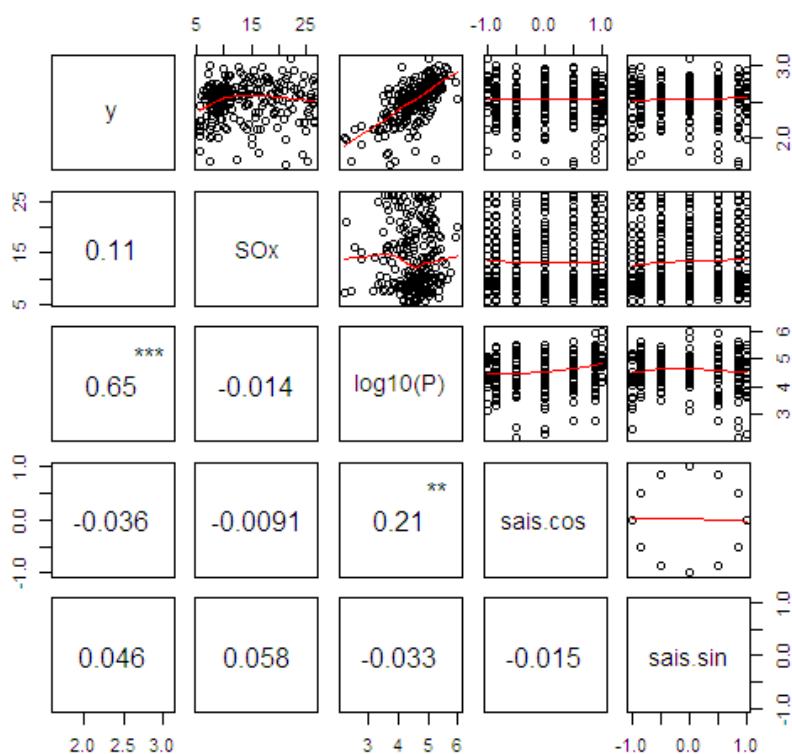


Figure 4-19 : Diagramme de dispersion de chaque variable explicative avec $y = \log_{10}(nssSO_4^{2-})$ au site WM08RE sur la période 1990-2008. La variable en ordonnée (en abscisse) se situe sur la ligne (sur la colonne)

c. Estimations et tests sur les paramètres

D'après le diagnostic graphique précédent, l'utilisation d'une régression linéaire multiple est appropriée. On cherche à estimer les valeurs $\widehat{\beta}_k$ qui minimisent la somme :

$$\sum_{i=1}^n (\log_{10}(nssSO_4^{2-})_i - \beta_0 - \beta_1 \times (SO_x)_i - \beta_2 \times \log_{10}(P)_i - \beta_3 \times (sais.cos)_i - \beta_4 \times (sais.sin)_i)^2 \quad (\text{Eq. 47})$$

Il en résulte le modèle suivant pour les dépôts mensuels de $nssSO_4^{2-}$ au site WM08RE:

$$\log_{10}(nssSO_4^{2-})_i = 0,001 + 0,002 \times (SO_x)_i + 0,64 \times \log_{10}(P)_i - 0,071 \times (sais.cos)_i + 0,013 \times (sais.sin)_i + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 48})$$

Ainsi, les mesures et le modèle ont un coefficient de détermination ajusté (R_{adj}^2) égal à 0,448. La Figure 4-20 représente les valeurs mesurées Y en fonction des valeurs modélisées \hat{Y} sur les dépôts de $nssSO_4^{2-}$ au site WM08RE pour la période 1990-2008. La variabilité entre 0,8 et 1,6 des valeurs mesurées est bien reproduite dans les valeurs modélisées. Néanmoins, le modèle ne permet pas de reproduire certaines valeurs mesurées (les valeurs avoisinantes 0,5 en \hat{Y}) et sous-estime généralement les valeurs fortes (Figure 4-24).

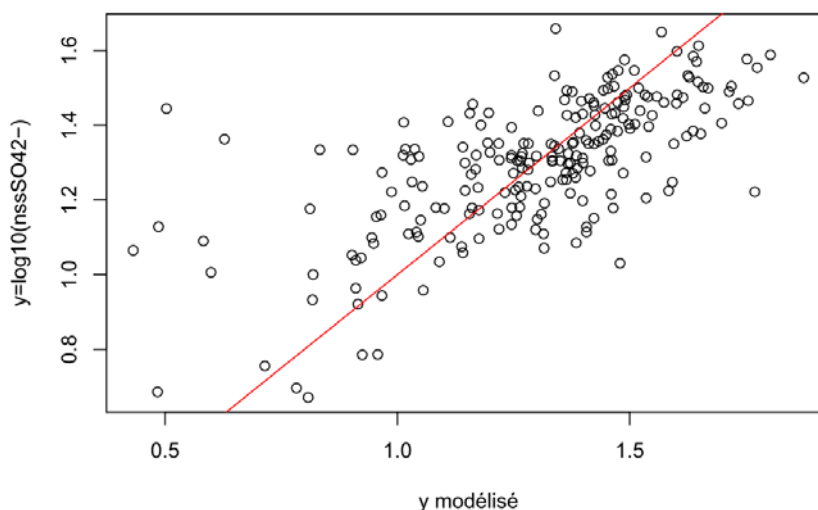


Figure 4-20 : Régression linéaire entre les données mesurées Y et les données modélisées \hat{Y} sur les dépôts de $nssSO_4^{2-}$ au site WM08RE sur la période 1990-2008.

Dans le Tableau 4-2, les tests de Student associés aux coefficients β_0 et β_k indiquent que les valeurs mesurées Y sont linéairement associées aux valeurs de pluviométries transformées $\log_{10}(P)$, ajustées sur les variables d'émissions SO_x et saisonnières $sais.cos$ et $sais.sin$, avec un risque inférieur à 1% ($p < 0,001$). Cela signifie, qu'à émissions (SO_x) et indices saisonniers ($sais.cos$ et $sais.sin$) identiques, une augmentation de la pluviométrie de 10 mm correspond à une augmentation de la valeur moyenne conditionnelle de $4,40 \text{ eq.ha}^{-1} \cdot \text{mois}^{-1}$ de dépôts de $nssSO_4^{2-}$ (10^1 donne $10^{0,644}$). Les variables explicatives SO_x et $sais.sin$ ne sont pas significativement associées linéairement aux valeurs mesurées Y lorsqu'on a déjà pris en compte les valeurs de $\log_{10}(P)$ ($p = 0,259$ et $p = 0,512$, respectivement).

Tableau 4-2 : Estimations et tests sur les paramètres β_0 et β_k associés aux variables explicatives des dépôts mensuels de $nssSO_4^{2-}$ en eq.ha^{-1} sur le site WM08RE

	Estimation	Écart-type	test Student	p du test de Student
Intercept	0,001	0,100	0,012	9,16E-26
SO_x	0,002	0,002	1,13	0,259
$\log_{10}(P)$	0,644	0,048	13,5	2,18E-30
$sais.cos$	-0,071	0,019	-3,72	2,57E-04
$sais.sin$	0,013	0,019	0,657	0,512

2.3.3 Méthodes de validation des modèles

a. Analyse des résidus

Le modèle ajusté aux données est défini comme approprié et adéquat lorsque les résidus ε_i , c'est-à-dire ce qui n'est pas expliqué par la régression, n'ont pas un modèle spécifique : ils doivent représenter un bruit aléatoire. Pour savoir si les hypothèses de base du modèle sont respectées, une analyse graphique des résidus a été effectuée (Figure 4-21).

La représentation des quantiles théoriques de la distribution des résidus standardisés (graphique QQ-plot) permet de détecter graphiquement la normalité de ces derniers.

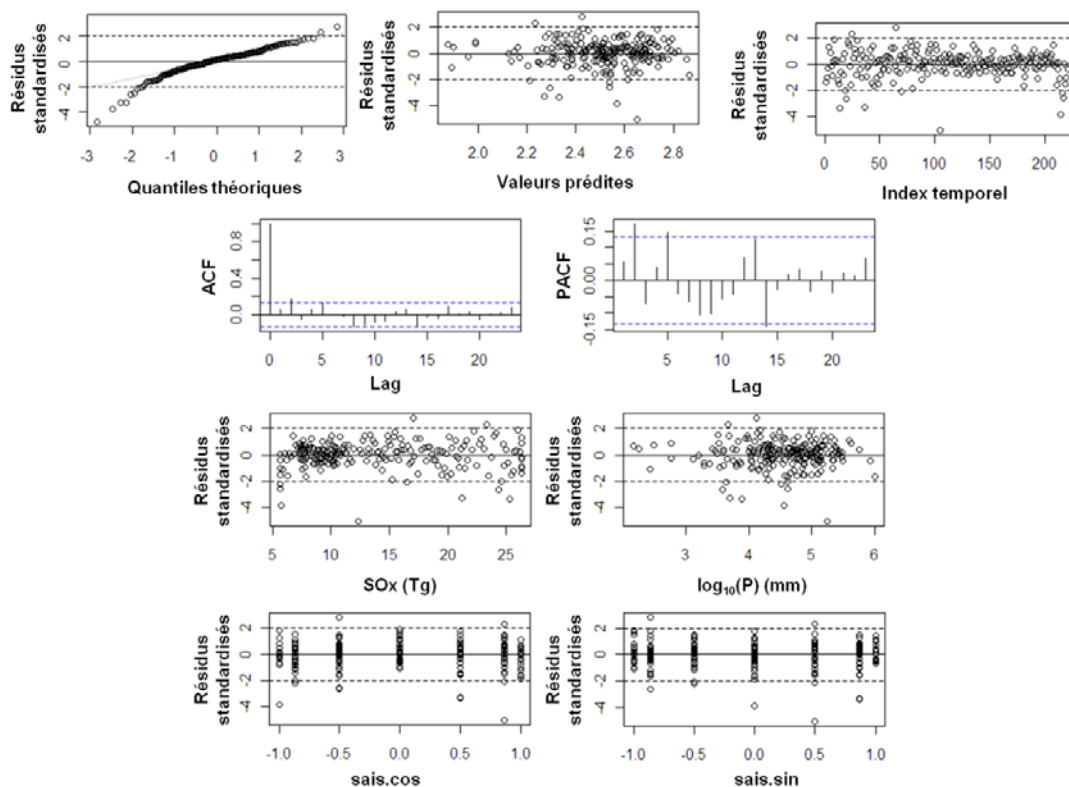


Figure 4-21 : Analyses graphiques des résidus standardisés et de leurs fonctions d'autocorrélation et d'autocorrélation partielles (lignes horizontales bleues représentent l'intervalle de confiance à 95%) du modèle de prévision associé à l'historique du site WM08RE

Le tracé des résidus standardisés en fonction des valeurs prédites \hat{Y} ne présente pas de structure particulière dans le nuage de points et les résidus ont une répartition uniforme sur la gamme des valeurs prédites. Ce graphique permet de valider l'hypothèse d'homoscédasticité³⁰.

Dans la représentation des évolutions temporelles des valeurs de résidus standardisés, il n'existe pas de comportement particulier. En théorie, 95 % des résidus standardisés se trouvent dans l'intervalle $[-2; 2]$. C'est le cas, ici, où 11 résidus seulement se trouvent à l'extérieur de l'intervalle ($n=228$). En outre, il n'y a aucune autocorrélation significative ou autocorrélation partielle dans les résidus. L'hypothèse d'indépendance est donc vérifiée, les valeurs de Y sont mesurées chez des individus différents sans aucune relation entre eux.

Finalement, la représentation des résidus standardisés en fonction de chacune des variables explicatives permet d'évaluer l'hypothèse d'indépendance entre les résidus et les variables explicatives. Elle est aussi utile pour visualiser les points potentiellement atypiques. Dans certains cas, la distance de Cook permet de renseigner dans quelle mesure les valeurs atypiques sont influentes sur l'estimation de l'ensemble des paramètres de la régression (Lahaye de Micheaux et al., 2011). Ainsi, les valeurs résiduelles sont indépendantes, ont une variance constante et une distribution normale, nous pouvons considérer que la régression linéaire est appropriée car les hypothèses de base des modèles de régression linéaire multiple sont respectées.

³⁰ L'hypothèse d'homoscédasticité correspond à une valeur de variance constante

b. Validation croisée

Pour l'évaluation des modèles, il est possible de réserver une partie des observations afin de déterminer si l'ajustement du modèle est satisfaisant. Lorsque ce n'est pas possible, les techniques de ré-échantillonnage telle que la validation croisée sont préconisées. Parmi les différentes techniques de validation croisée, il existe celle du « k fold ». Le principe est de découper la base de données en k blocs de longueurs identiques. Schématiquement, l'apprentissage du modèle se réitère sur les $k-1$ blocs et le taux d'erreur en prédiction du nouveau modèle est évalué sur le bloc d'échantillon non utilisé pour l'apprentissage. Pour réaliser la validation croisée, nous avons utilisé le package DiceEval (Dupuy and Helbert, 2011). Dans notre cas, le nombre de blocs utilisé est de 3. La moyenne des taux d'erreur ainsi collectés correspond à l'erreur de prédiction. Le résultat de la validation croisée est présenté Figure 4-24.

2.3.4 Compréhension du modèle

Le modèle de régression multiple associé aux dépôts mensuels de sulfate non marins au site WM08RE sur la période 1990-2009, est défini par l'équation 48. Sur la Figure 4-22, les variations des logarithmes de base 10 des dépôts mensuels de nssSO_4^{2-} sont comparables aux variations de la part climatique du modèle de régression. La part climatique est constituée de l'ordonnée à l'origine, la variable météorologique (hauteur de pluie dans la maille Safran la plus proche voisine du site) et la variable de saisonnalité (indices cosinus et sinus) :

$$\text{Part climatique} = 0,001 + 0,644 \times \log_{10}(P)_i - 0,071 \times (\text{sais. cos})_i + 0,013 \times (\text{sais. sin})_i \quad (\text{Eq. 49})$$

La part climatique reproduit les variations fréquentes des dépôts mensuels de nssSO_4^{2-} , conditionnées par les valeurs fixes des trois variables. Pour se rendre compte de ce qui n'est pas expliqué par la part climatique modélisée, la fonction *yspec* est calculée : *yspec* est la différence entre les dépôts mensuels de nssSO_4^{2-} et la part climatique modélisée (Figure 4-23).

La tendance de la fonction *yspec*, obtenue par lissage, est en accord avec la part anthropique modélisée. La part anthropique modélisée correspond à la variable d'émission de dioxyde de soufre dans l'Union Européenne des 27 :

$$\text{Part Anthropique} = 0,002 \times (\text{SO}_x)_i \quad (\text{Eq. 50})$$

La modélisation réalisée avec le modèle de régression linéaire multiple ci-dessus est représentée en Figure 4-24. Les variations climatiques sont conformes, la tendance dans les dépôts mensuels de nssSO_4^{2-} est similaire à celle contenue dans les émissions de dioxyde de soufre. La modélisation est adéquate. Cependant, le modèle ne reproduit pas les intensités de certains épisodes et un décrochement en fin d'historique n'est pas identifiable sur la modélisation. Ce détachement apparaît en 2008 sur l'observatoire MERA.

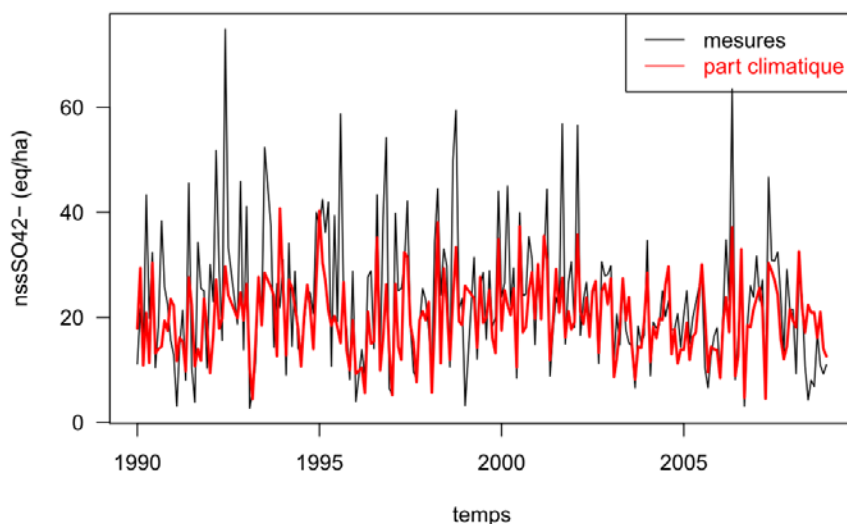


Figure 4-22 : Représentation des concentrations mensuelles de sulfate non marin au site WM08RE sur la période 1990-2009 (noir) et la part climatique modélisée (en rouge)

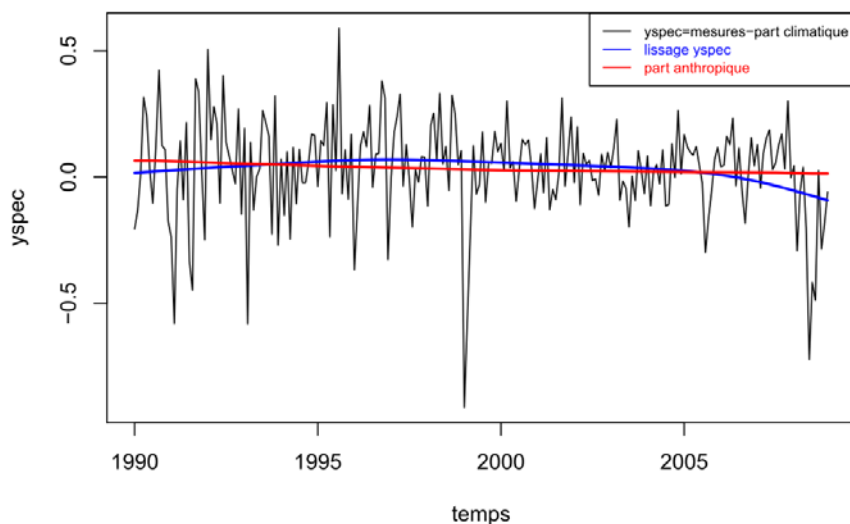


Figure 4-23 : Comparaison des distributions de yspec (noir), de la droite de lissage sur yspec (bleu) et de la part anthropique modélisée (rouge)

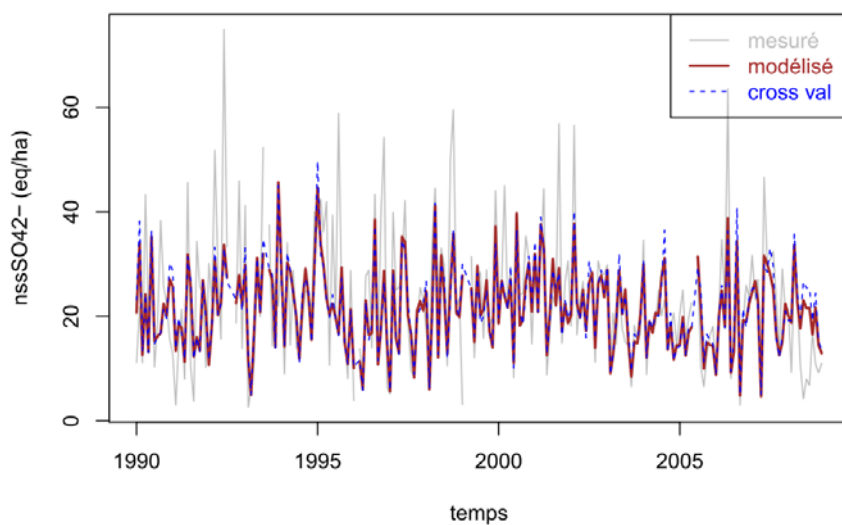


Figure 4-24 : Prédiction du modèle de régression linéaire multiple (marron) et modèle de validation croisée (bleu) contre les données initiales de concentrations mensuelles de sulfate non marin (gris) au site WM08RE sur la période 1990-2009 ($R_{adj}^2=0,45$)

2.3.5 Analyse des modèles prédictifs

a. Corrélation entre les ions soufrés et azotés et les variables explicatives

Nous avons précisé que cinq variables sont utilisées dans les modèles. Les coefficients de corrélation entre les ions soufrés et azotés, et les variables explicatives vont permettre de connaître les sites, sur lesquels, les liens entre les ions et les variables explicatives sont plus ou moins intenses. La Figure 4-25 représente les moyennes des corrélations entre les dépôts d'ions soufrés et azotés et les variables explicatives, sur les groupes de sites des observatoires déterminés au chapitre 2 (§ 3.3). Pour chaque site, les corrélations entre les dépôts d'ions soufrés et azotés et les variables explicatives sont présentées Annexe 17.

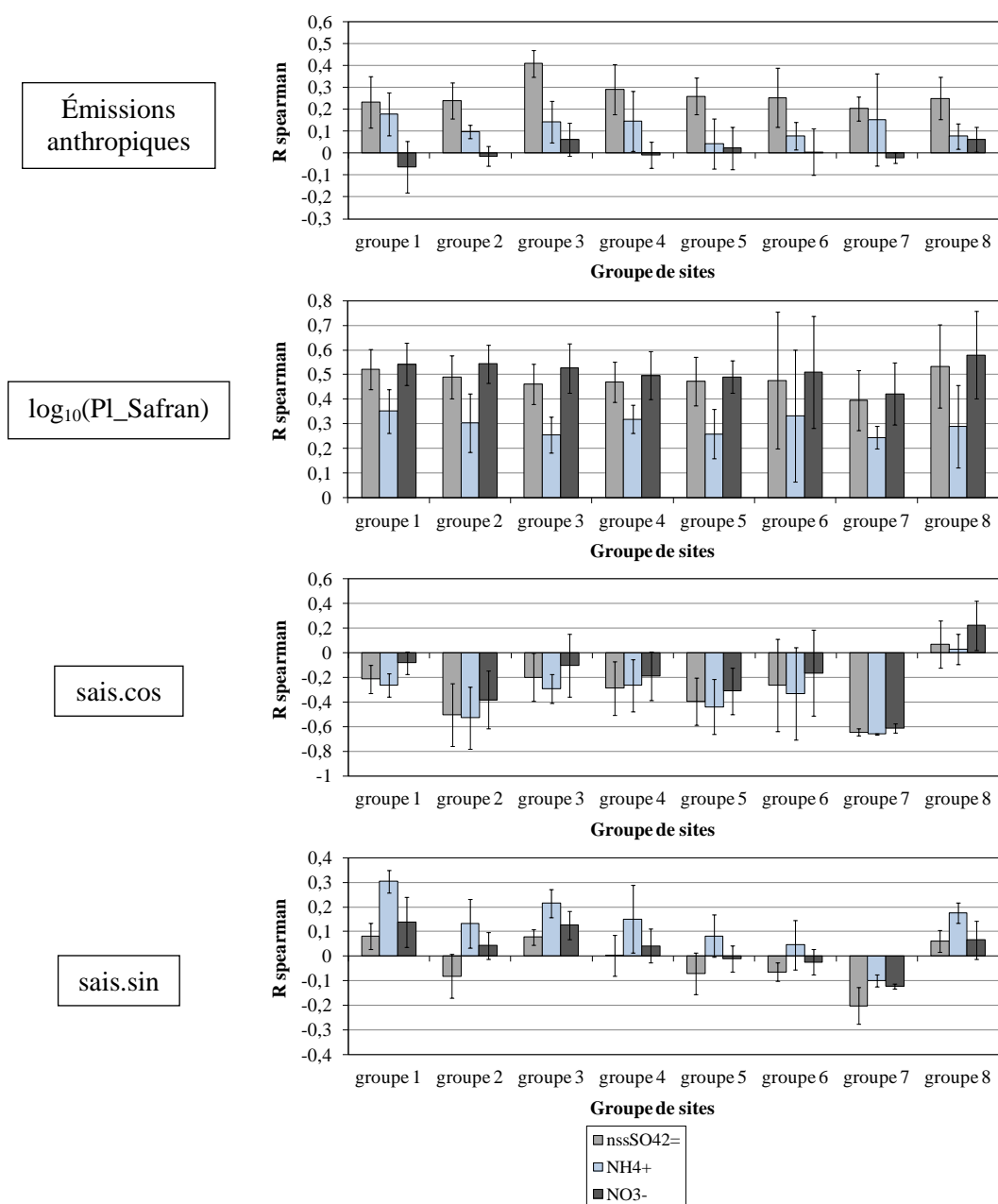


Figure 4-25 : Lien entre les dépôts mensuels de composés soufrés et azotés et les variables explicatives en fonction des groupes de sites déterminés par classification hiérarchique au chapitre 2

Les liens entre les moyennes mensuelles des dépôts et les émissions anthropiques sont meilleurs dans le cas des composés soufrés (Figure 4-25). En effet, nous avons vu dans ce chapitre que les pourcentages de changements sont similaires (§ 1.3.2.1). Les baisses annuelles dans les dépôts de nssSO_4^{2-} sont corrélées avec les baisses annuelles des émissions SO_2 . Dans le cas des dépôts de NH_4^+ , les pourcentages de changements des émissions anthropiques de NH_3 sont faibles. Au sein des groupes, plusieurs sites ont des corrélations supérieures à 0,20 et ils ne présentent pas de tendance significative dans les dépôts de NH_4^+ . Il s'agit de WM67DO, WM58MO, WC63GC, WM76BR et WM05CA. Le groupe 1 présente des corrélations négatives entre les dépôts de NO_3^- et les émissions de NO_x . Les tendances significatives dans les dépôts sont rares mais les émissions ont significativement diminué. Parmi les sites aux corrélations négatives, tous possèdent des tendances à l'augmentation mais il n'y a qu'un seul site sur lequel l'augmentation est significative, WC63GC.

Les liens entre les dépôts et les données de pluviométrie sont très nettement inférieurs pour les dépôts de NH_4^+ par rapport aux dépôts de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- . Il existe une très forte variabilité dans le groupe 6 quant au lien entre les dépôts et la pluviométrie. Il s'agit de WB84CA et BC30VA où les corrélations sont les plus fortes. Dans ce groupe, les dépôts aux sites WM64IR et BC11BE sont faiblement corrélés aux données de pluviométrie.

La variabilité saisonnière de type cosinus est corrélée négativement avec les dépôts sauf pour les dépôts de NO_3^- sur les sites du groupe 8, en particulier le site WC_BC20EV, où il existe une forte saisonnalité été-hiver avec un pic de dépôts de NO_3^- en hiver. Ce lien supérieur à 0,20, avec la saisonnalité est aussi observé sur les sites BC08TH et BC30VA. Les dépôts mesurés sur les sept autres groupes de sites sont négativement corrélés avec la saisonnalité cosinus où le pic apparaît en été. La saisonnalité sais.sin est corrélée plus fortement aux dépôts de NH_4^+ par rapport à ceux de nssSO_4^{2-} et NO_3^- , probablement en raison des variations des émissions de NH_3 , notamment marquée au printemps.

b. Coefficients de régression linéaire multiple des modèles prédictifs

L'analyse des coefficients de régressions associés aux modèles va permettre un examen de l'effet direct de la variation unitaire de chaque variable sur la valeur moyenne de \hat{Y} , variation nette de tout effet que chacune des autres variables peut exercer sur la moyenne de \hat{Y} . Les résultats des estimations, de leur intervalle de confiance et de leur probabilité sont présentés Annexe 18 à Annexe 20. La variable qui a un effet plus important sur la valeur moyenne conditionnelle de \hat{Y} est le logarithme de la pluviométrie Safran. Les variables explicatives d'émission anthropique de polluants sont linéairement et significativement associées aux valeurs mesurées Y , lorsqu'on a déjà pris en compte les valeurs de $\log_{10}(P)$, de sais.cos et de sais.sin , sur 43 sites pour les dépôts de nssSO_4^{2-} , toutes positivement, sur 26 sites pour les dépôts de NH_4^+ , dont 4 négativement, dues à l'absence de tendance dans les émissions et sur 13 sites pour les dépôts de NO_3^- dont 7 négativement, dues à des augmentations dans les dépôts.

c. Précision de la prédiction des données historiques d'ions soufrés et azotés

Les modèles prédictifs tentent de reproduire les données historiques des ions soufrés et azotés sur les sites de mesure des observatoires. L'analyse des prédictions de données historiques va permettre de distinguer les sites sur lesquels les modèles sont les plus ou les moins précis. La qualité de cet ajustement est meilleure lorsque l'équation estimée arrive à minimiser l'écart entre la valeur observée des données historiques et la valeur prédite correspondante. Cet écart, représenté par les résidus est aussi intéressant à analyser en combinaison avec le coefficient de détermination ajusté (R_{adj}^2), qui tient compte du nombre de variables. Les résidus des modèles sont présentés Annexe 21. Les séries temporelles de dépôts soufrés et azotés, mesurées, prédites par les modèles et validées par la méthode de cross-validation sont présentées Annexe 22 à Annexe 29. La Figure 4-26 représente les qualités des ajustements de valeurs modélisées sur les dépôts mensuels de composés soufrés et azotés sur les sites.

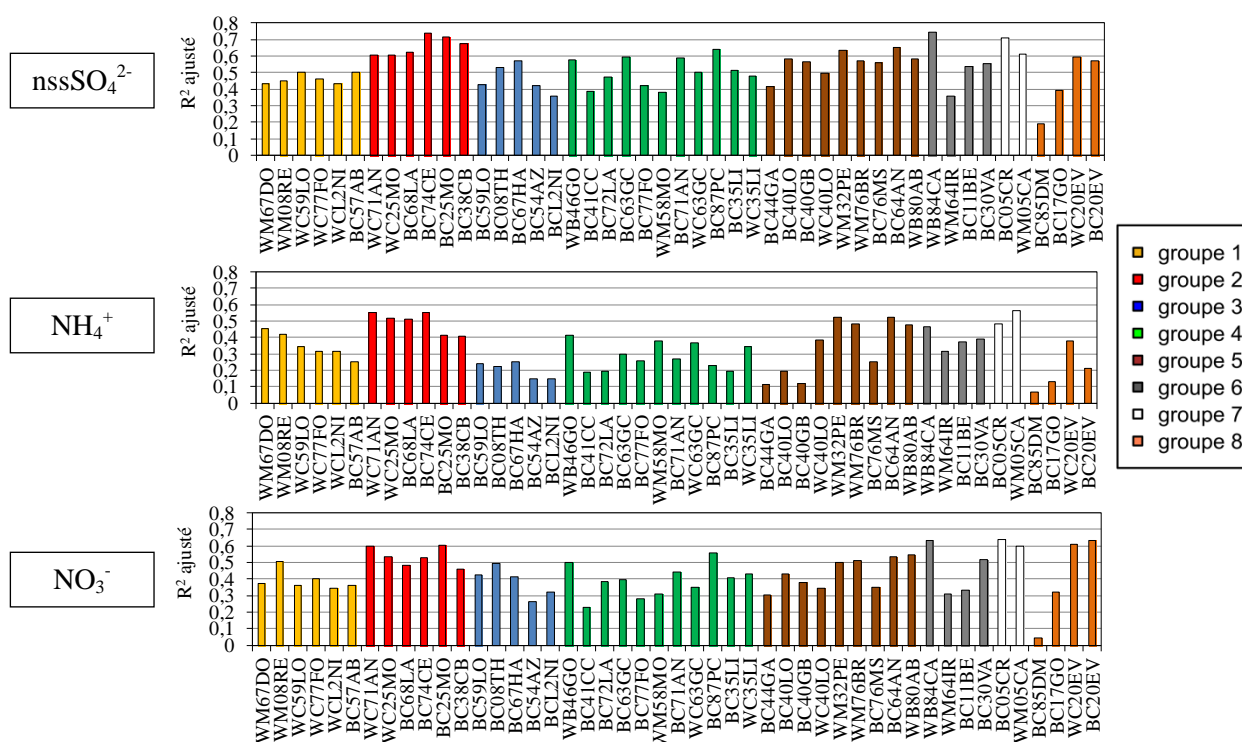


Figure 4-26 : Qualité d'ajustement des valeurs modélisées sur les dépôts mensuels de composés soufrés et azotés sur les sites en fonction des groupes

Le R_{adj}^2 varie entre 0,05 pour les dépôts de NO_3^- au site BC85DM et 0,74 pour les dépôts de $nssSO_4^{2-}$ au site WB84CA. Les ajustements sont meilleurs pour les dépôts de $nssSO_4^{2-}$ puisqu'en moyenne le R_{adj}^2 est égal à 0,53. Les coefficients moyens pour les dépôts de NH_4^+ et de NO_3^- sont respectivement 0,43 et 0,33. Sur les sites du groupe 2, les dépôts de composés soufrés et azotés sont modélisés au minimum à 0,40. Dans certains groupes, les valeurs des coefficients de détermination ajustés ne sont pas homogènes, c'est le cas pour les dépôts de NH_4^+ dans plusieurs groupes et en général pour les dépôts dans les groupes 6 et 8. Le site BC85DM, présente les dépôts acidifiants et eutrophisants les plus difficiles à reproduire avec la régression linéaire multiple.

2.4 Évaluation des évolutions possibles futures de la composition chimique

Avec le modèle statistique présenté précédemment, il est possible de reproduire les données passées de dépôts d'espèces chimiques des retombées atmosphériques en utilisant les émissions par les activités anthropiques et en utilisant les hauteurs de pluies modélisées à proximité des sites de mesure des observatoires. Cette modélisation est aussi susceptible de décrire le futur, avec en données d'entrée une représentation du climat et des émissions de polluants, et en sortie la variable d'intérêt des dépôts. Ainsi, connaître le futur nécessite d'avoir un certain recul sur le passé et le présent et cela requiert d'entretenir les réseaux de mesure. Pour représenter les résultats des évolutions possibles des dépôts de composés acidifiants et eutrophisants, nous avons choisi de réaliser une moyenne sur 20 années (2020-2040) correspondant à une évolution future possible à court terme.

2.4.1 Données d'entrée du modèle de prévision

A partir de nouvelles valeurs des variables explicatives, le modèle de régression linéaire permet d'obtenir des valeurs de prévision de la variable à expliquer, auxquelles sont associées des intervalles de prévision et de confiance. Pour une valeur donnée des variables explicatives, notée X_{k0} on peut calculer la valeur estimée \hat{Y}_0 :

$$\hat{Y}_0 = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 X_{10} + \dots + \hat{\beta}_k X_{k0} \quad (\text{Eq. 51})$$

a. Prévisions des émissions de polluants atmosphériques

Sur la base du programme Clean Air For Europe (CAFE), la Commission Européenne a adopté, en 2005 une stratégie thématique sur la pollution atmosphérique (TSAP, en anglais Thematic Strategy on Air Pollution). Cette stratégie politique a pour objectif la protection à long-terme contre les effets de la pollution atmosphérique sur la santé humaine et l'environnement. Dans ce cadre, il a pu être établi différents scénarios d'évolution probable des émissions de polluants atmosphériques (Amann et al., 2012). Ces scénarios sont fondés sur des hypothèses de développement économique et la mise en œuvre de politiques récentes en matière d'énergie, de transport, d'agriculture et de changement climatique. Le scénario de référence que nous avons utilisé, appelé « Baseline » ou « Current Legislation », suppose la mise en œuvre intégrale de la législation existante sur la pollution de l'air, il est basé sur les résultats du projet EC4MACS (European Consortium for Modelling of Air Pollution and Climate Strategies, <http://www.ec4macs.eu/>). Les données de prévisions utilisées pour les émissions de l'UE27 sont disponibles avec le modèle GAINS-Europe³¹ online dans le groupe de scénarios TSAP_2012 (Figure 4-27).

³¹ Le modèle GAINS (Greenhouse gases – Air pollution INteractions and Synergies) est un modèle d'analyse intégrée multi-polluants multi-effets. Il étudie des stratégies coût-efficaces de réduction de la pollution atmosphérique transfrontière et de gaz à effet de serre en Europe, ainsi que les interactions entre les deux problématiques.

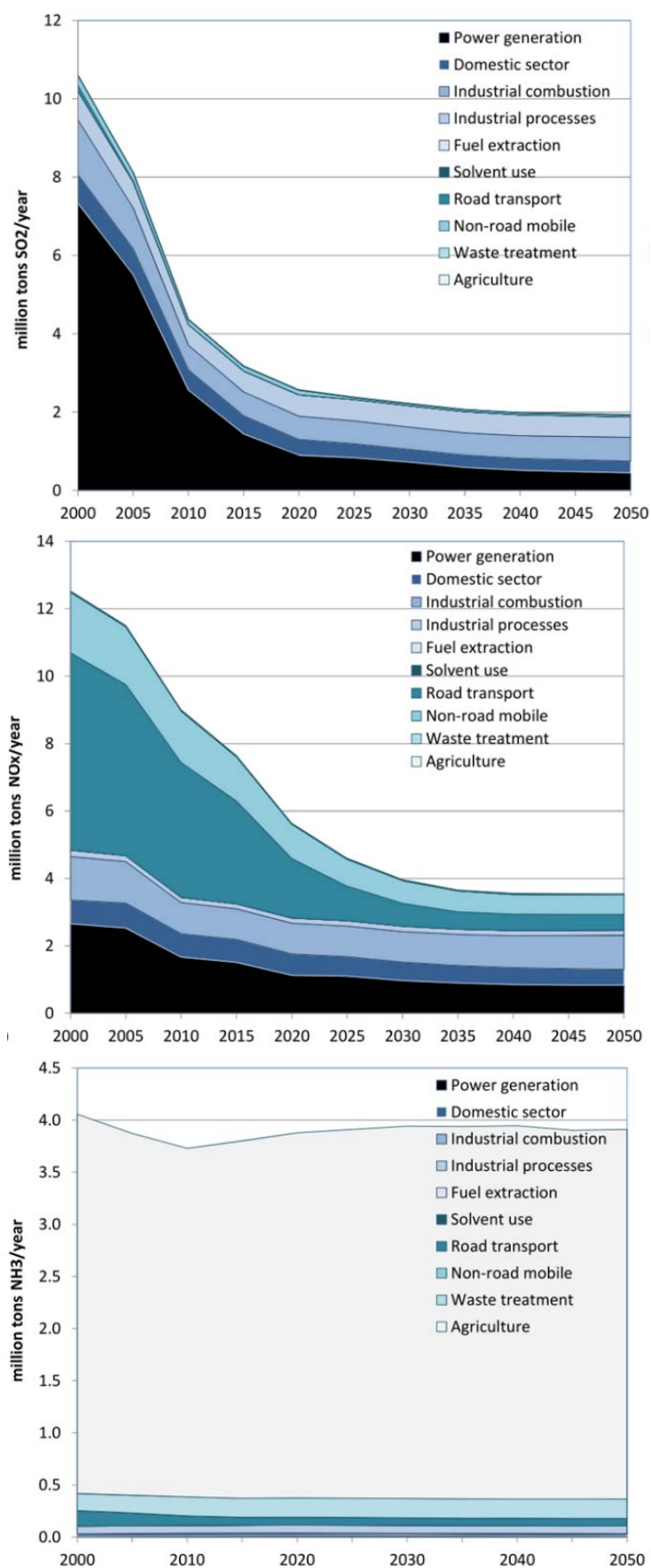


Figure 4-27 : Émissions de polluants gazeux par l'UE27(SO₂, NO_x et NH₃) entre 2000 et 2010 puis jusqu'en 2050 considérés comme scénario de référence par le TSAP 2012 (Amann et al., 2012)

En 2005, plus de deux tiers des émissions de SO_x de l'UE27 sont générés par le secteur de l'énergie et 21 par les sources industrielles (Figure 4-27). Dans les prochaines décennies, les émissions de SO_x vont être réduites drastiquement puisqu'il est envisagé une diminution de plus de 70 % en 2030 par rapport à 2005. La plupart de cette diminution est due à une forte réduction de l'utilisation du charbon, tandis que des changements mineurs sont prévus pour les autres combustibles contenant du soufre. De plus, des évolutions dans les émissions de NO_x sont aussi attendues, notamment pour le trafic maritime. La principale source d'émissions de NO_x en 2005 est le transport routier à plus de 40 %. Ces émissions et la contribution de ce secteur vont changer de façon significative, suite à la législation européenne (Figure 4-27). Pour l'UE27, les émissions de NO_x devraient diminuer de plus de 65% en 2030 par rapport à 2005. Cette baisse va être graduelle, suite à l'introduction de contrôles stricts, concernant les véhicules à moteur, notamment avec la norme EURO 6 dont l'entrée en vigueur est prévue à partir de 2014.

La mise en œuvre de la législation de contrôle des émissions va faire diminuer substantiellement les émissions de NH_3 , principalement issues de l'agriculture (Figure 4-27). Il y a de grandes différences dans la projection de l'évolution des émissions de NH_3 dans les États membres. Par exemple, au Danemark, les émissions devraient diminuer de 20 % alors qu'en France les émissions en 2050 seraient du même ordre de grandeur qu'en 2005 (Amann et al., 2012).

b. Préviation des pluviométries totales

Les scénarios de précipitation à l'échelle de la France sont issus des simulations désagrégées du modèle ARPEGE-Climat en version 4 et 4,5 (Pagé and Terray 2010) et des GCM ENSEMBLES (Brands et al. 2011). Les anomalies entre les hauteurs de précipitations totales annuelles et saisonnières observées entre 1990-2008 et prédites par les simulations entre 2020-2040 sont présentées en Figure 4-16.

2.4.2 Projections annuelles

Précédemment, nous avons étudié les projections climatiques annuelles entre 2020-2040, réalisées par quatre simulations. Les scénarios plus ou moins secs et plus ou moins pluvieux donnent des résultats très similaires en matière de changements projetés sur les dépôts acidifiants et eutrophisants.

La Figure 4-28 représente les changements annuels projetés, entre 2020-2040, par la moyenne multi-modèles ($n = 4$) des dépôts projetés de nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ sur les sites des observatoires, en référence avec les dépôts modélisés sur 1990-2008. Une moyenne multi-modèle est souvent nécessaire dans les études climatiques pour rendre compte de l'incertitude sur l'évolution future des hauteurs de précipitation. Utilisées dans la modélisation statistique, les hauteurs de précipitation permettent de rendre compte de la variabilité à haute fréquence des dépôts. La différence entre les quatre

modélisations de dépôts à partir des quatre modèles climatiques n'est pas très marquée et serait potentiellement plus forte en utilisant différents scénarios d'émission.

Les changements attendus pour la période 2020-2040 sont des diminutions significatives quasi-généralisées des dépôts de nssSO_4^{2-} , de NH_4^+ et de NO_3^- . Les diminutions projetées sont plus importantes et homogènes pour les dépôts de nssSO_4^{2-} . Dans une moindre mesure les dépôts de NO_3^- diminuent mais sur certains sites, la présence d'une tendance à l'augmentation est partagée par les quatre modèles sur les dépôts de NO_3^- . La réduction des apports anthropiques entraîne une augmentation des dépôts de NO_3^- pour les sites où, dans le passé, malgré une réduction des émissions, les dépôts ont augmenté. Les changements projetés des dépôts de NH_4^+ sont faibles et sur de nombreux sites, ils sont prévus à l'augmentation, en raison d'une très faible diminution des émissions de NH_3 . Dans un scénario de référence où les politiques climatiques sont absentes et un scénario d'atténuation qui limite la hausse des températures à moins de 2°C d'ici la fin de ce siècle, Colette et al. (2013) ont conclu que le principal moteur des futures projections de qualité de l'air, en matière d'ozone et de $\text{PM}_{2,5}$, est la quantité émise de polluants atmosphériques, plutôt que le changement climatique ou le transport à longue distance. Sur les dépôts acidifiants et eutrophisants, le principal moteur des évolutions futures est dépendant du lien actuel plus ou moins linéaire entre les dépôts et les quantités émises de précurseurs.

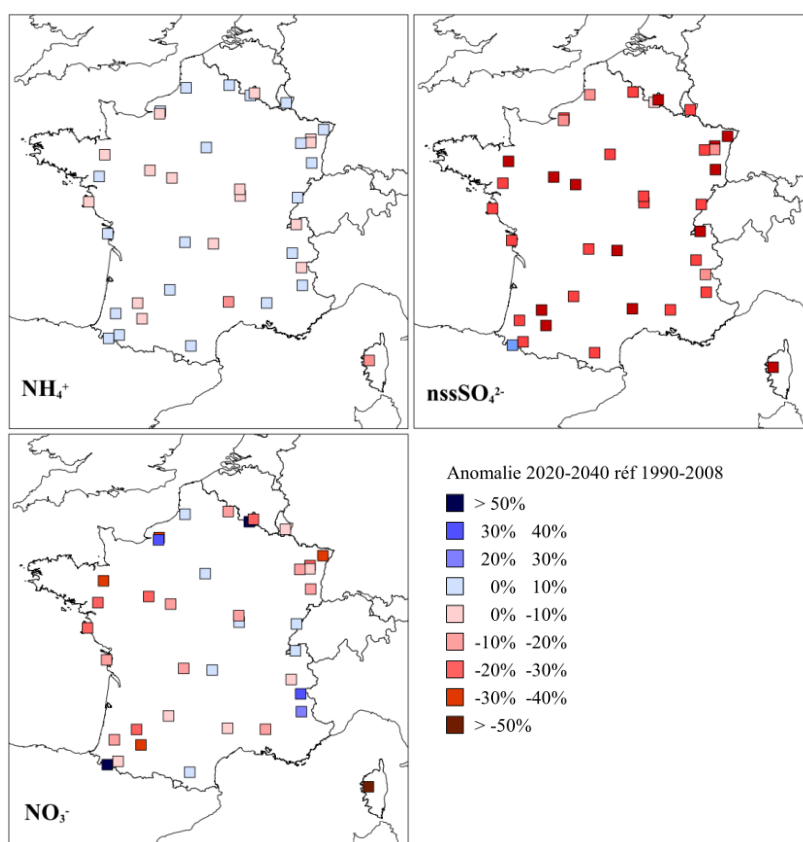


Figure 4-28 : Changements projetés des dépôts annuels de nssSO_4^{2-} , de NO_3^- et NH_4^+ selon la moyenne multi-modèles entre 2020-2040, par rapport à la période 1990-2008

De nombreuses études ont été réalisées sur le devenir des dépôts acidifiants et eutrophisants dans un contexte de changement climatique à une échelle locale et globale (Langner et al., 2005 ; Sanderson et al., 2006 ; Dayan and Lamb, 2008 ; Hole and Engardt, 2008 ; de Vries and Posch, 2011). Ces études ont montré la nécessité de prendre en compte l'influence des tendances sur les hauteurs de précipitations, liées aux évolutions climatiques synoptiques, sur celles des dépôts de composés acidifiants et eutrophisants. En outre, il est important de coupler les évolutions sur la pluviométrie avec les changements de température et les changements d'émissions anthropiques de polluants. Skjoth et al (2013) indiquent que lors d'un changement climatique, les effets de la température sur les émissions d'ammoniac sont plus prononcés. Hole and Engardt (2008) ont montré que les dépôts secs d'ammonium augmenteront sur la période 2021-2050, par rapport à la période 1961-1990, potentiellement sous l'effet d'une augmentation des surfaces humides et d'une augmentation de la volatilisation de l'ammoniac.

Ces dépôts prédictifs de SO_4^{2-} , de NO_3^- et de NH_4^+ issus des projections sont associés à des incertitudes de différentes provenances dont notamment les écarts existants entre la modélisation statistique et les mesures de dépôts. Par définition, ces écarts sont d'autant plus importants que la valeur modélisée est éloignée de la moyenne des valeurs mesurées. Cette incertitude est le résultat du choix des variables, dont certaines, très déterminantes, peuvent être manquantes. La température est une variable qui pourrait être ajoutée au modèle statistique. L'humidité relative pourrait aussi être un facteur déterminant, mais cette variable pourrait cependant dégrader la modélisation statistique dans la mesure où elle est très corrélée à la pluviométrie.

Une autre source d'incertitude, sur le dépôt à l'horizon 2020-2040, est le manque de corrélation entre les pluviométries issues des analyses Safran et celles mesurées sur les sites. Nous l'avons vu dans le chapitre 3, il existe des écarts plus ou moins importants avec les hauteurs de précipitations, mesurées sur les sites par les observatoires (§ 1.2). A cette incertitude du modèle statistique, il faut associer les nombreuses autres sources d'incertitudes, depuis la métrologie des retombées atmosphériques jusqu'aux représentations dans les modèles climatiques de la physique des phénomènes, auxquelles s'ajoutent l'incertitude due aux scénarios d'émissions de gaz à effet de serre, la prise en compte des facteurs socio-économiques et les éventuelles rétroactions. En matière d'incertitude climatique, l'utilisation de plusieurs modèles est, à ce jour, le meilleur moyen de pouvoir rendre compte des incertitudes sur les modèles. L'utilisation de plusieurs modèles d'émissions anthropiques serait aussi intéressante pour évaluer les incertitudes sur cette composante de la modélisation statistique.

2.4.3 Projections saisonnières

Les écarts saisonniers de dépôts entre modèles « temps présent » et simulations « futures » sont analysés sur les sites des observatoires selon les quatre simulations. La Figure 4-29 représente la variation temporelle sur 28 jours des précipitations et des dépôts dans le temps présent et dans les simulations futures sur le site BC05CR, choisi pour son anomalie positive en dépôts de NO_3^- . Actuellement, les précipitations sur le site BC05CR, présentent une variation bimodale avec un pic de précipitation au printemps et un autre plus intense en automne, les maxima de dépôts interviennent du printemps et à la fin de l'été. Dans le cas futur de 2020-2040, les précipitations simulées par HADGEM2 et CNCM33 sont plus intenses au printemps et en fin d'été. Une augmentation des hauteurs de précipitation force nettement le dépôt à l'augmentation. La courbe bimodale des dépôts est conservée sous simulation CNCM33 alors que la courbe bimodale des précipitations n'existe pas sous simulation CNCM33. Ainsi, au printemps, le pic des dépôts n'est pas contrôlé par les hauteurs de précipitations sous cette simulation. Dans ce cas précis, le changement dans les émissions anthropiques pourrait avoir une influence plus marquée que le changement climatique.

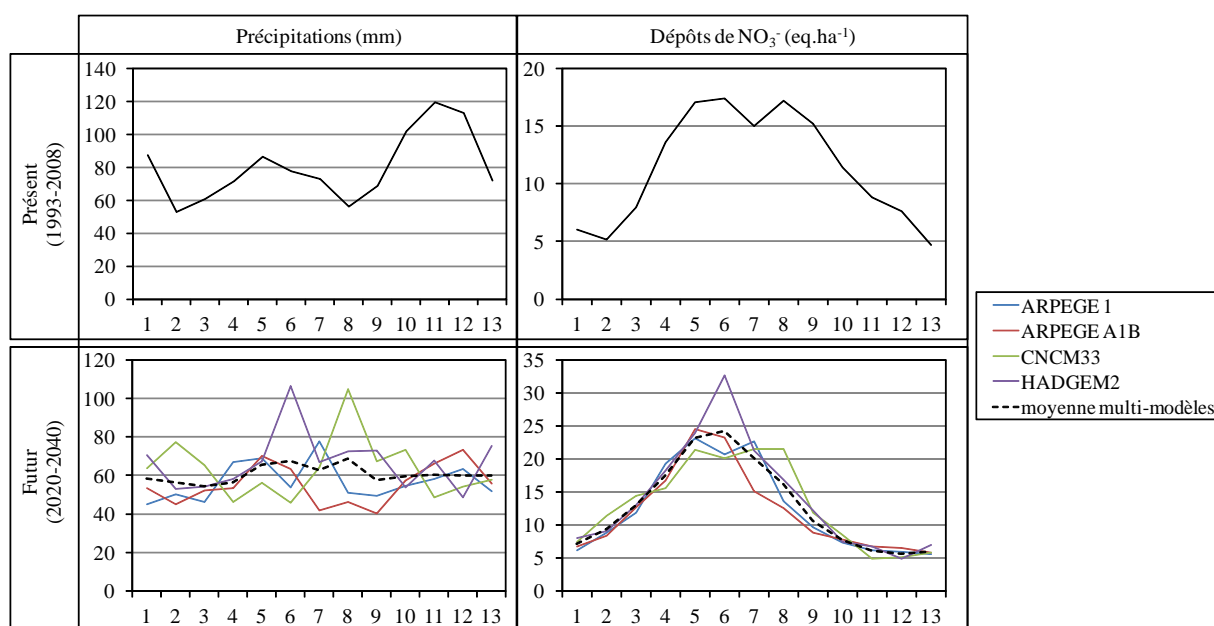


Figure 4-29 : Changements projetés sur BC05CR des hauteurs de précipitation et des dépôts de NO_3^- selon la moyenne multi-modèles entre 2020-2040 par rapport à la période 1990-2008

En comparaison, nous présentons les résultats sur le site WM67DO, identifié en 2020-2040 par des diminutions de dépôts annuels de nssSO_4^{2-} , par rapport à 1990-2008 (Figure 4-30). Les quatre modèles s'accordent sur une diminution et une augmentation des hauteurs de précipitations en hiver et sur la fin de l'été respectivement. Les dépôts de nssSO_4^{2-} qui actuellement peuvent varier du simple au double entre l'hiver et le printemps, sont simulés à la baisse sur cette période et présenteraient un pic, non plus printanier, mais estival, suivant celui des hauteurs de précipitation. L'influence de la tendance dans les émissions est très marquée.

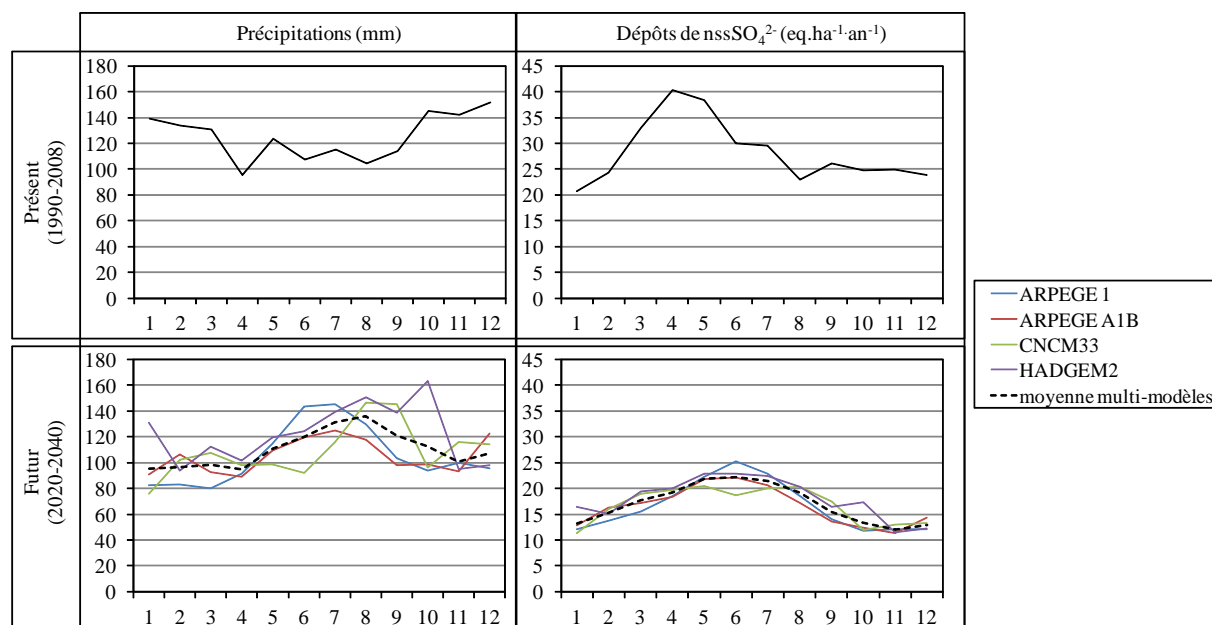


Figure 4-30 : Changements projetés sur WM67DO hauteurs de précipitation et des dépôts de $nssSO_4^{2-}$ selon la moyenne multi-modèles entre 2020-2040 par rapport à la période 1990-2008

2.4.4 Influence des changements attendus dans les dépôts sur les excès de charges critiques

D'après les résultats des évolutions de dépassements de charges critiques d'acidité présentés dans ce chapitre (§ 1.3.4.2), au cours de la période 1995-2007, les dépôts de soufre et d'azote ont acidifié au moins une fois les sols forestiers pour trois sites parmi les 27 sites étudiés, en revanche, en moyenne sur 1993-2008, seulement deux sites ont été acidifiés. Si l'on compare la moyenne prévisionnelle 2020-2040 des dépôts hors couverts de $nssSO_4^{2-}$ et N_{tot} aux charges critiques d'acidité, les dépassements persistent sur un site. Le Tableau 4-3 représente la comparaison des dépôts moyens annuels de S et de N et des excès moyens annuels de S et de N, déterminés à partir des fonctions de charges critiques, sur les historiques 1993-2008 et 2020-2040.

Tableau 4-3 : Dépôts et excès de $nssSO_4^{2-}$ et de N_{tot} ($NO_3^- + NH_4^+$) hors couvert ($eq.ha^{-1}.an^{-1}$), au regard des fonctions de charges critiques d'acidité pour les périodes 1993-2008 et 2020-2040

Acronyme	1993-2008				2020-2040			
	$nssSO_4^{2-}$	N_{tot}	Excès de S	Excès de N	$nssSO_4^{2-}$	N_{tot}	Excès de S	Excès de N
BC40LO	311	408	154	0	125	272	0	0
BC57AB	369	812	108	563	179	562	37	35

Les dépassements en 2020-2040 sont toujours effectifs pour le site BC57AB malgré les baisses de dépôts de S et N, étudiées Figure 4-28. Les dépôts de S et de N, en 2020-2040, devraient être encore réduits de $30 eq.ha^{-1}.an^{-1}$ pour atteindre une valeur acceptable et un non dépassement au regard de la fonction de charge critique du site. Toutefois, les dépôts totaux mesurés hors couverts sont potentiellement différents des dépôts totaux sur la canopée. Ceci ne donne donc qu'une valeur minimale de dépassement s'il en est.

3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, l'objectif principal était d'étudier les séries temporelles à partir de leurs évolutions à long-terme afin de pouvoir établir l'existence ou l'absence de liens avec les évolutions des déterminants de la chimie des retombées atmosphériques. L'évaluation qualitative et quantitative des dépôts ioniques de retombées atmosphériques est essentielle pour comprendre les variations régionales, pour déterminer si les charges critiques sont dépassées et pour démontrer, par l'analyse des tendances pluriannuelles, l'efficacité des politiques de réduction des émissions à l'échelle régionale.

Une première approche statistique a permis d'apprécier les évolutions temporelles des hauteurs de précipitations sur la base annuelle ou saisonnière. Les changements significatifs des hauteurs de précipitation ont été déterminés à la baisse sur la base annuelle. En raison de l'intervalle de temps relativement court pour la période d'analyse des tendances (~ 15 ans), les tendances des hauteurs de précipitations observées ne peuvent être représentatives du changement climatique. D'autant plus que la détermination des tendances à long terme, à partir des données d'observation, est confrontée à une difficulté fondamentale. Les variations stochastiques (aléatoires) dans un enregistrement climatique limitent la précision avec laquelle une tendance à long terme peut être estimée (Frei and Schar, 2001). En hiver, les hauteurs de précipitation ont été évaluées à la hausse significativement dans le nord du territoire et en automne, elles ont été déterminées à la baisse significativement dans l'est de la France. Les tendances saisonnières sont à prendre avec précaution mais il est intéressant de noter que les trois types de données de pluviométrie (Météo-France, observatoires et Safran) donnent des résultats similaires en matière de tendances, et homogènes sur la répartition géographique. Les niveaux de significativité des changements saisonniers sont de 90% et leurs présences sur une série de données pourraient être maintenues ou affaiblies si la période d'étude était plus longue. Concernant les tendances décroissantes annuelles, elles se trouvent d'autant plus fragiles que la majorité est non significative. On peut donc difficilement conclure sur une éventuelle diminution ou augmentation des précipitations annuelles en France depuis le milieu des années 1990. L'étude de paramètres climatiques tels que la température et les hauteurs de précipitations saisonnières ou annuelles depuis le siècle dernier, ont fait émerger un intérêt considérable pour l'étude des tendances à long terme de la fréquence et de la gravité des phénomènes météorologiques rares et extrêmes (Brunetti et al., 2001, Klein Tank et al., 2002). Une attention particulière pourrait être donnée à la corrélation entre le nombre de jours d'absence de pluie avant un évènement pluvieux et la chimie des retombées atmosphériques. Bien que Avila et al., (1999), n'aient pas trouvé de corrélation significative sur les données de retombées atmosphériques totales en Espagne, il serait intéressant d'étudier la corrélation entre le taux de recharge atmosphérique et le dépôt de certaines espèces et de pouvoir relier ces variations au facteur influençant les variations interannuelles des hauteurs de précipitation, à savoir la variation NAO.

La même approche de tendance a été appliquée aux concentrations et aux dépôts ioniques sur la période 1995-2008. Les changements sur les valeurs de pH annuels sont généralisés à la hausse, en moyenne de $0,3 \pm 0,1$ unité pH sur 13 années, à l'image des importantes baisses des concentrations et des dépôts de nssSO_4^{2-} , de l'ordre de $-115 \pm 43 \text{ eq.ha}^{-1}$ sur 13 ans dans les dépôts. Le lien entre les évolutions des quantités de soufre émises par les pays du domaine EMEP et dans les retombées atmosphériques, est défini comme relativement linéaire. Les tendances à long terme, sur les dépôts mesurés de 1995 à 2008, montrent que la forte diminution des émissions de SO_2 , provenant du domaine UE27 EMEP au cours de cette période, a entraîné une diminution significative des dépôts de soufre et des diminutions correspondantes des dépassements de charges critiques, pour les sites CATAENAT représentatifs d'écosystèmes forestiers. Nous avons observé que les réductions des dépôts d'azote total sont faibles au cours la période 1995-2008. Trois sites mesurent les concentrations de NO_3^- significativement à la hausse de $+5,6 \pm 1,4 \mu\text{eq.l}^{-1}$ et seulement neuf sites mesurent des dépôts en baisse de $-146 \pm 72 \text{ eq.ha}^{-1}$. Ces résultats contrastés pour les composés azotés sont en partie dus à des réductions faibles des émissions d'ammoniac et de l'augmentation du trafic maritime émettant de l'azote, impliquant des liens potentiellement non linéaires pour l'azote entre les émissions et les retombées atmosphériques. Les évolutions des dépôts de soufre et d'azote ont permis de démontrer que les sites où il existe des dépassements de charges critiques en 1995, présentent également des dépassements en 2007. Le fait que les charges critiques soient encore dépassées indique que les risques de dommages sur les écosystèmes forestiers par les dépôts de soufre et d'azote des retombées atmosphériques continuent d'exister. En outre, les dépôts d'azote et de soufre utilisés pour les calculs de dépassements sont probablement sous-estimés car il n'a pas été pris en compte, la part de dépôts secs sur les feuillages et la composante organique de l'azote. En Grande-Bretagne, une étude de Cape et al. (2004) rapporte que la fraction d'azote organique est fortement corrélée avec les concentrations d'ammonium et contribue entre 24 % et 40 % pour le dépôt humide total annuel de N dissous. De même, Neff et al. (2002) indiquent que le dépôt d'azote organique est un aspect important pour les bilans de masses du cycle de l'azote atmosphérique. Pour réaliser des réductions futures de dépassement des charges critiques, il faudrait que les politiques soient ciblées sur la réduction des émissions d'ammoniac provenant de sources agricoles. De plus, les tendances dans les dépôts ioniques des retombées atmosphériques ne reflètent pas seulement les tendances de la pollution atmosphérique, elles sont aussi les résultats de changements dans les hauteurs de précipitations. Les dépôts à la baisse, observés pour NO_3^- , en moyenne de $-49 \pm 25 \text{ eq.ha}^{-1}$ ($n=4$), reflète majoritairement la diminution des précipitations plutôt que les évolutions des concentrations dans les retombées atmosphériques. L'évaluation de l'influence du facteur météorologique, c'est-à-dire la pluviométrie, et la détermination d'une homogénéité régionale, dans les tendances sur les concentrations et les dépôts, sont deux points difficilement appréciables, en utilisant le test de Mann-Kendall proposé. Néanmoins, il existe une procédure qui permet de déterminer si les variations temporelles des variables étudiées, dans ce cas les dépôts ou les concentrations, pourraient être expliquées par les fluctuations de la pluviométrie

(Pannatier et al., 2011). Le test Partial Mann-Kendall peut être utilisé pour détecter des tendances indépendantes d'une variable (Libiseller and Grimvall, 2002). De plus, la détermination de tendances homogènes spatialement pourrait être réalisée avec la technique du test Regional Kendall (Helsel and Frans, 2006). Différent de l'approche générale qui détermine si une tendance existe à un seul site, ce test permet d'évaluer si une tendance constante se produit à travers toute une région, en présentant séparément la détection des tendances dans chaque site, puis en combinant les résultats dans un test global. Pour finir, le test Seasonal Kendall est un test sur lequel Helsel and Frans (2006) se sont inspirés pour construire le test Regional Kendall. Le test Seasonal Kendall (Hirsch et al., 1982) permet d'utiliser des données qui ne sont pas agrégées annuellement, pour d'abord, séparément, tester sur chacune des saisons la présence de tendances, et ensuite, globalement, combiner les résultats dans un test. Pour finir, l'exploration des liens entre les évolutions des espèces ioniques pourrait être approfondie en évaluant les évolutions des contributions d'émissions locales ou celles issues du transport longue distance. En segmentant la base de données selon les origines de masses d'air, il sera possible de caractériser la climatologie synoptique et transport à longue distance des polluants atmosphériques. Ainsi, cette étude selon les origines de masses de d'air pourrait avoir deux finalités, celle sur les évolutions dans les zones sources de polluants et celle sur les évolutions à l'échelle synoptique de la climatologie. En outre, les « matrices de factorisation positive » (PMF) par la création de combinaisons d'espèces ioniques issues de mêmes sources, permettraient de quantifier les contributions de ces sources identifiées et d'en déterminer les évolutions.

Pour réaliser des réductions futures de dépassement des charges critiques et estimer les évolutions futures de la chimie des retombées atmosphériques, l'évaluation de politiques de réduction doit être réalisée en combinaison avec les projections climatiques. En effet, il a été reconnu que l'évaluation des effets à long terme des politiques de réductions sur les émissions, nécessite, non seulement de prendre en compte les scénarios d'émission, mais aussi de prendre en compte les effets du changement climatique, car l'évolution du climat a de nombreux impacts potentiels sur la qualité de l'air. Parmi d'autres impacts, l'évolution climatique peut avoir des effets directs comme les rayonnements UV et les taux de photolyse, la température et les vitesses de réactions chimiques, les précipitations et le comportement des aérosols, ou des effets indirects tels que la température et les émissions biogéniques, l'assèchement de l'atmosphère et la propagation des feux de biomasse (Isaksen et al., 2009). Un modèle statistique a été développé à partir de variables explicatives pour prédire les dépôts soufrés et azotés mesurés sur les observatoires. Sa construction a été consolidée sur l'historique des données pour pouvoir envisager des prévisions. En utilisant simultanément, les scénarios d'émissions, les effets du changement climatique et le modèle statistique prévisionnel, les changements projetés des dépôts acidifiants et eutrophisants ont été déterminés à l'horizon 2020-2040. Les dépôts de nssSO_4^{2-} et de NH_4^+ sont susceptibles de diminuer mais ceux de NO_3^- pourront augmenter pour certains sites. Par l'analyse des performances des modèles statistiques utilisant deux types de variables anthropiques et

pluviométriques et en raison du poids dans les régressions de la variable pluviométrique, il apparaît que le signal le plus important, dans la modélisation statistique des dépôts ioniques de retombées atmosphériques, est la hauteur de précipitation. Cependant, l'influence des émissions n'est pas négligeable, comme le démontre les changements sur les dépôts de NH_4^+ , moins intenses que les changements sur les dépôts de nssSO_4^{2-} .

Les limitations de l'utilisation des modèles statistiques de type régression sont de plusieurs ordres (Zhang et al., 2012a). Ils ne peuvent pas prédire avec précision les concentrations extrêmes, la régression linéaire ne peut pas gérer la non-linéarité du système chimique et son utilisation est limitée en raison du nombre limité d'observations et de la variation importante à l'échelle locale des concentrations. Pour ces raisons, ces modèles statistiques sont exclusivement adaptés à la représentation ponctuelle, soit à la représentation sur un site défini. En revanche, les modèles déterministes de type CTM (Chemical Transport Models) ont l'avantage de fournir des prévisions basées sur une couverture uniforme du territoire (Honoré et al., 2008). Dans la prévision des PM_{10} en Europe, Konovalov et al. (2009) ont combiné des approches statistiques et déterministes, en réalisant un post-traitement statistique des prévisions d'un CTM (CHIMERE). Ils ont constaté que cette approche améliore significativement les prévisions déterministes de PM_{10} avec une réduction maximale de l'amplitude des différences entre le modèle et les mesures de 50 % et une augmentation maximale du coefficient de détermination de plus de 85 %. Cependant, ces modélisations considèrent une échelle de temps à la journée, différente de celle que nous avons étudié.

Malgré les changements projetés des dépôts de soufre et d'azote, les changements attendus sur les dépassements de charges critiques sont mitigés selon les sites étudiés. Plusieurs sites seront toujours acidifiés sous les contraintes climatiques et de projections d'émissions anthropiques utilisées dans ce travail. Dans notre cas, les scénarios de projections utilisés sont des scénarios d'atténuation, impliquant un constat amoindri par rapport à d'autres types de scénarios d'émissions anthropiques. Dans leur article, Posch et al. (2002) ont calculé l'impact du changement climatique sur les calculs de la sensibilité des écosystèmes forestiers aux dépôts de soufre et d'azote, à partir des charges critiques d'acidité. D'après leurs résultats, l'augmentation de la température, les modifications des régimes de précipitations et de la production primaire nette influenceraient des augmentations de charges critiques globalement en Europe. Mais ponctuellement dans certaines zones arides et montagneuses, les charges critiques diminueraient en particulier dans la zone méditerranéenne française. Cependant, en comparaison aux dépôts de soufre et d'azote, les excès de charges critiques diminueraient sous tous les scénarios utilisés par Posch et al. (2002).

Chapitre 5. Cartographies des mesures de retombées atmosphériques à partir des trois observatoires

Comme nous l'avons relaté dans les chapitres précédents, connaître les évolutions et les répartitions géographiques des dépôts soufrés et azotés sont des thématiques importantes lorsque l'on veut déterminer l'impact des retombées atmosphériques sur les écosystèmes. En effet, les tendances significatives à la baisse démontrées pour les dépôts de nssSO_4^{2-} et de NH_4^+ et les faibles changements dans les dépôts de NO_3^- ont permis de distinguer, sur la période 1993-2007, des évolutions dans les excès de charges critiques. Dans ce travail, la détermination de ces excès, n'a jusqu'ici été réalisée que sur les sites de mesure de dépôts totaux CATAENAT, car les dépôts humides mesurés sur les observatoires MERA et BAPMoN ne sont pas représentatifs d'un flux total qui se dépose sur un sol. Dans ce dernier chapitre, pour cartographier les dépôts à partir de l'ensemble des sites des trois observatoires, il a été mis au point une procédure de calibration entre les dépôts totaux et les dépôts humides. Elle est détaillée en première partie du chapitre et permettra d'estimer les dépôts totaux sur les sites des observatoires BAPMoN et MERA. Les observatoires des retombées atmosphériques en France sont constitués, sur la période 1993-2008, par un grand nombre de sites de mesure de dépôts totaux, précisément 27 sites CATAENAT, et après la calibration, 16 sites BAPMoN et MERA qui pourront être considérés comme des sites de mesure de dépôts totaux. L'objectif de la deuxième partie de ce chapitre est de réaliser une représentation spatiale des retombées atmosphériques sur l'ensemble du territoire français, à partir des dépôts totaux des 43 sites de mesure, afin d'obtenir des cartographies comparables à celles modélisées et d'étudier ainsi la représentativité des sites de mesure. La période d'étude concernée est 2005-2008, constituant la plus récente période d'échantillonnage des observatoires. La moyenne sur quatre années permet un lissage des valeurs s'il existe une année relativement extrême. Son utilisation découle des travaux précédemment réalisés par Croisé et al. (2005) et Jaquet (2006).

1. Estimation des retombées totales à partir des retombées humides

Pour utiliser un nombre maximal de sites dans la spatialisation par l'approche géostatistique, une procédure, découpée ci-dessous en trois étapes, a été mise en place pour estimer des dépôts totaux à partir de dépôts humides. Dans le chapitre 2, la comparaison des retombées totales et humides a été réalisée sur neuf sites à double mesure CATAENAT (§ 3.4). Les principaux résultats indiquent que, sur les sites ruraux et forestiers de cet observatoire, les différences entre les concentrations totales et humides, sont très dépendantes de la localisation et des terrains environnant les collecteurs. Par conséquent, la procédure d'estimation des dépôts totaux s'appuie, premièrement, sur une association des sites BAPMoN et MERA aux sites CATAENAT par leur profil chimique. Deuxièmement, il a été montré dans le chapitre 2, que les apports particuliers sont importants pour Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+} , mais qu'ils sont faibles pour les ions NO_3^- , SO_4^{2-} et NH_4^+ (§ 3.4). Pour prendre en compte ce résultat, des fonctions de transfert entre les dépôts humides et totaux, spécifiques à chaque espèce ionique, ont été calculées à partir des sites à double mesure de CATAENAT. Finalement, les paramètres des fonctions de transfert ont été appliqués aux dépôts humides des sites BAPMoN et MERA, associés aux sites CATAENAT. Ainsi, les nouveaux profils chimiques des dépôts totaux estimés sur les observatoires BAPMoN et MERA peuvent être comparés aux dépôts humides mesurés.

1.1 Sites CATAENAT de référence

1.1.1 Classification hiérarchique ascendante

Dans cette première étape, l'objectif est de créer des groupes qui associent les sites BAPMoN et MERA aux neuf sites CATAENAT possédant la double mesure dépôt humide et dépôt total. Une classification hiérarchique ascendante a été exécutée sur les neuf sites de dépôts humides CATAENAT et les seize sites de dépôts humides BAPMoN et MERA. La méthode de classification hiérarchique ascendante, déjà appliquée au chapitre 2 sur une période plus large (§ 3.3), est appliquée, plus spécifiquement, sur les dépôts moyens annuels de la période 2005-2008, à partir des caractéristiques chimiques H^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

La Figure 5-1 représente le dendrogramme des dépôts humides moyens annuels, mesurés par les trois observatoires. À ce dendrogramme est associée la représentation géographique des regroupements de sites. Chaque groupe est représenté par une couleur. Quatre groupes se distinguent spatialement : un **groupe centre bleu** dont les sites sont disséminés sur l'ensemble du territoire, un **groupe sud orange** comprenant un site excentré des autres, un **groupe du nord-est gris** et un **site Corse rouge** isolé. Il existe une homogénéité spatiale dans les regroupements de sites selon leurs caractéristiques chimiques, qui doivent être relativement proches. Pour les étudier, les profils chimiques moyens de chaque groupe ont été tracés. Cette technique a déjà été présentée au chapitre 2 (§ 3.1).

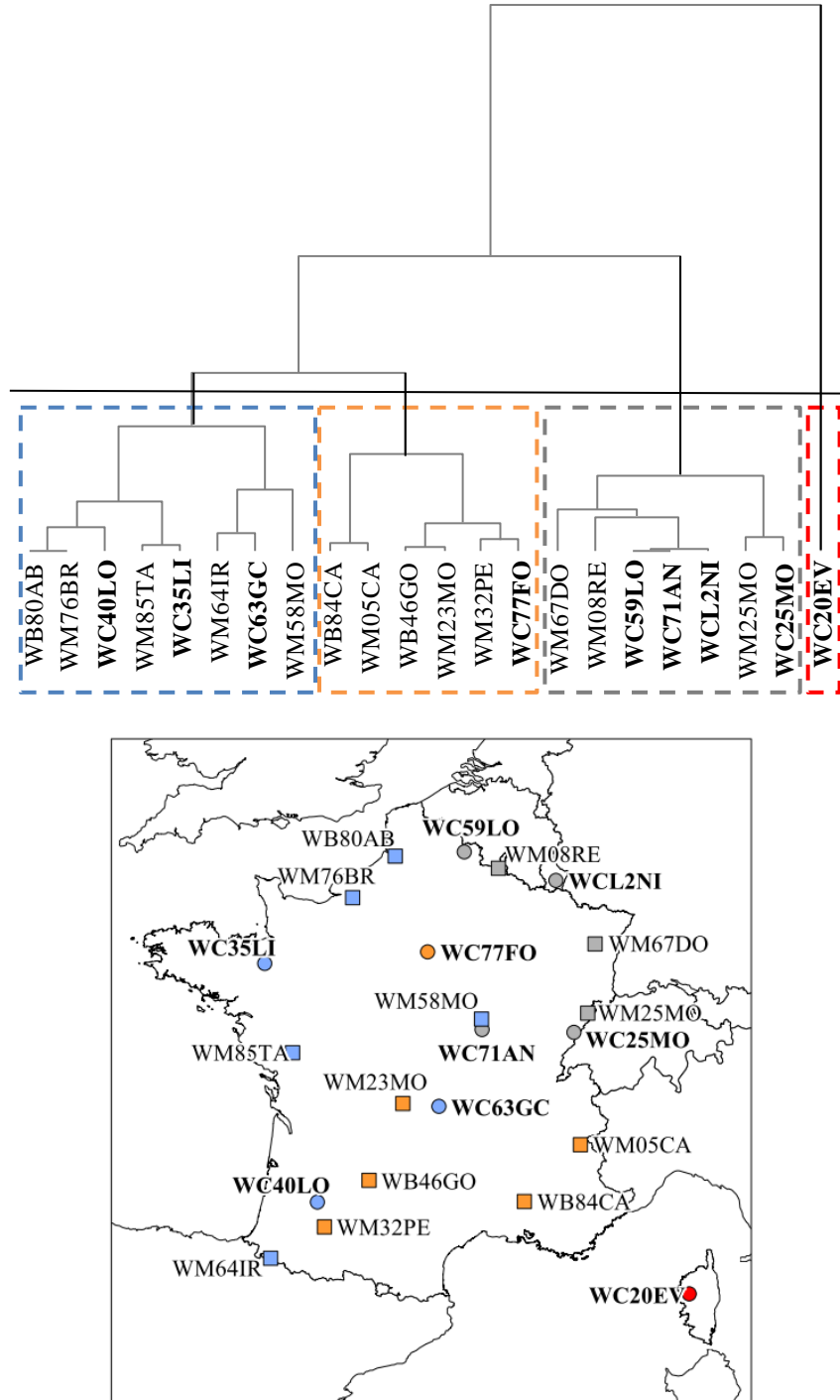


Figure 5-1 : Dendrogramme des dépôts ioniques humides mesurés sur les sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA et répartition géographique des groupes de sites, sur la période d'échantillonnage 2005-2008. Les sites de référence CATAENAT sont repérés en gras et avec un rond sur la carte et le dendrogramme

1.1.2 Profils chimiques

La Figure 5-2 présente les profils chimiques des quatre groupes, représentant la moyenne, le minimum et le maximum des valeurs standardisées de dépôts humides ioniques. Le groupe centre bleu présente une composante neutralisante Ca^{2+} et NH_4^+ un peu plus forte que les composantes acidifiantes

H^+ , NO_3^- et SO_4^{2-} . Il existe un écart important entre le profil minimal et moyen de la composante Ca^{2+} . Le groupe sud orange possède des profils chimiques moyens dominés par les ions neutralisants Ca^{2+} . Ce groupe se distingue par une forte hétérogénéité dans les composantes moyennes et minimales de tous les ions. Le groupe nord-est gris présente des profils chimiques moyens qui sont caractérisés par d'importantes composantes acidifiantes H^+ , NO_3^- et SO_4^{2-} et neutralisantes Ca^{2+} et NH_4^+ . Une variabilité importante, entre le profil minimal et moyen, est observée pour la composante Ca^{2+} . Les composantes chimiques du site Corse rouge sont fortes pour tous les ions. Bien qu'il y ait quelques hétérogénéités, les composantes chimiques de chacun des groupes sont facilement identifiables. Plus généralement, le groupe nord-est gris est identifié par la composante acidifiante anthropique, le groupe centre bleu par la composante neutralisante terrigène et anthropique plus présente que celle acidifiante anthropique, le groupe sud orange par la composante neutralisante terrigène et le site Corse rouge par une composante terrigène et marine.

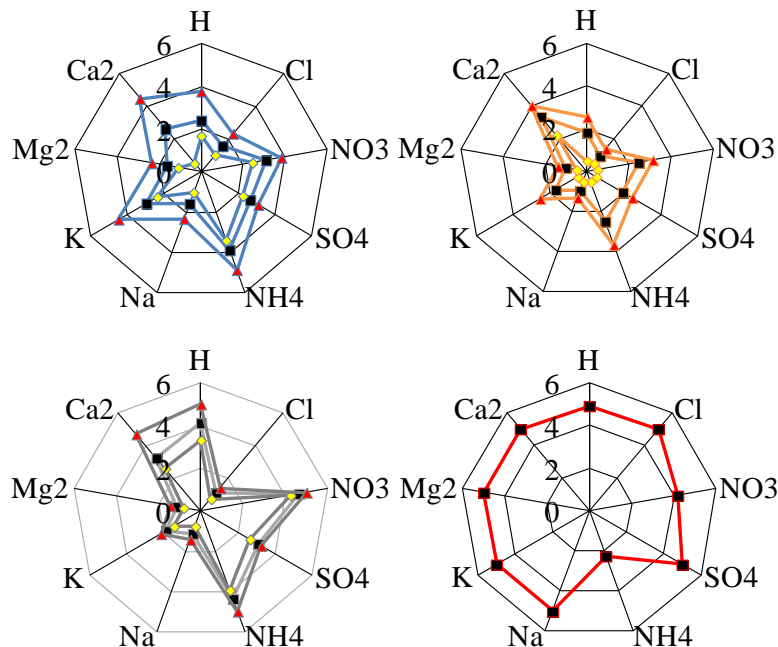


Figure 5-2 : Profils chimiques moyens (carré noir), minima (losange jaune) et maxima (triangle rouge) des quatre groupes identifiés suivant les classifications hiérarchiques ascendantes (couleur des groupes) sur les dépôts humides des sites des observatoires

1.1.3 Associations des sites MERA et BAPMoN aux sites CATAENAT

Ce regroupement par profil chimique permet de relier les sites BAPMoN et MERA à des sites CATAENAT, partageant les mêmes caractéristiques marines, terrigènes et anthropiques qui ont des rôles neutralisants ou acidifiants. Afin de déterminer quels sont les sites CATAENAT référant pour les sites BAPMoN et MERA, une étude approfondie du dendrogramme a été réalisée. Les associations ont été déterminées en partant du plus éloigné agrégat et en descendant le dendrogramme. Le Tableau 5-1 résume quel est, ou quels sont, le ou les sites CATAENAT associé(s), aux sites BAPMoN et MERA.

Tableau 5-1 : Association des sites MERA et BAPMoN aux sites ou aux multisites CATAENAT sur la période 2005-2008

Acronyme	Sites ou multisites CATAENAT
WB46GO	WC77FO
WB80AB	WC40LO
WB84CA	WC77FO
WM05CA	WC77FO
WM08RE	59+71+L2
WM23MO	WC77FO
WM25MO	WC25MO
WM32PE	WC77FO
WM58MO	WC63GC
WM64IR	WC63GC
WM67DO	59+71+L2
WM76BR	WC40LO
WM85TA	WC35LI

Les associations définies par les classifications hiérarchiques ont été réalisées sur les dépôts moyens annuels de la période 2005-2008. Certaines associations pourraient varier sur des périodes différentes. Par exemple, les profils chimiques des dépôts moyens annuels de WM08RE sont associés aux multisites WC59LO+ WC71AN+WCL2NI. A une échelle temporelle différente, ce site s'associerait peut être uniquement à WC59LO ou à WCL2NI. Pour chacune des associations, la superposition des profils chimiques du site MERA ou BAPMoN avec ceux du (des) site (s) CATAENAT référent (s) est présentée Annexe 30.

1.2 Fonctions de transfert des dépôts humides en dépôts totaux

1.2.1 Liens entre les quantités des dépôts et les pluviométries

L'observatoire CATAENAT réalise des mesures de dépôts humides et de dépôts totaux sur neuf sites depuis 1993. Comparés dans le chapitre 2 (§ 3.4.1), les concentrations ioniques diffèrent en fonction de nombreux facteurs. Le facteur « pluviométrie » est potentiellement un des plus dominants selon les sites étudiés. La Figure 5-3 présente la dispersion des dépôts totaux en fonction des dépôts humides mesurés sur le site WC59LO, en fonction de la pluviométrie des échantillons. Pour les dépôts de SO_4^{2-} et de NO_3^- , les liens entre les quantités déposées et les hauteurs de précipitation sont forts et il y a une faible dispersion autour de la ligne $y=x$. Plus les pluviométries sont importantes, plus les dépôts sont importants. En revanche, ce résultat est plus mitigé pour les dépôts de NH_4^+ et de Ca^{2+} . En effet, les dépôts les plus importants ne se trouvent pas dans les classes les plus fortes de hauteurs de précipitation. Les événements de fortes pluviométries ont lieu en fin d'année, lorsque les concentrations en NH_4^+ et en Ca^{2+} dans l'air ambiant et dans les gouttelettes des nuages sont faibles, comme nous l'avons étudié dans les saisonnalités des pluviométries et concentrations (Figure 3-3 à Figure 3-9 et Figure 3-26). Même si les liens entre les quantités des dépôts et les pluviométries sont plus faibles, l'utilisation d'une combinaison des dépôts humides et des hauteurs de précipitation est adaptée pour l'estimation des dépôts totaux.

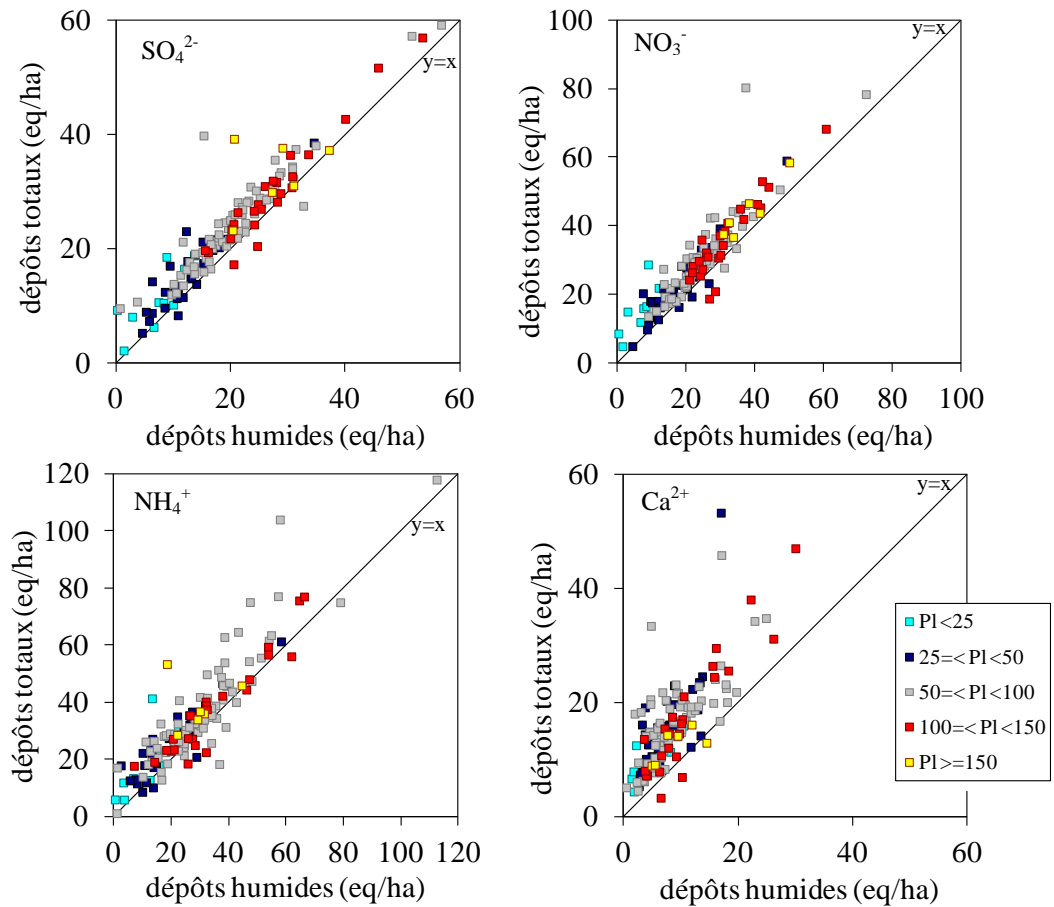


Figure 5-3 : Dispersion des mesures de dépôts totaux ($eq \cdot ha^{-1}$) en fonction des dépôts humides ($eq \cdot ha^{-1}$) selon les hauteurs de précipitation (PI) mesurées entre 1995-2007 sur le site WC59LO

1.2.2 Types et précisions des modèles

Les liens entre les dépôts totaux et la combinaison des dépôts humides et des hauteurs de précipitation sont variables en fonction des espèces ioniques et des sites de mesure. Il peut être envisagé également plusieurs modèles selon les périodes. Les modèles utilisés sont de trois types :

- régression linéaire simple : $y = \beta_0 + \beta_1 x$
- régression linéaire multiple : $y = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 z$
- régression multiplicative simple : $y = \beta_0 * x^{\beta_1}$

où y est le dépôt total, x le dépôt humide, z la hauteur de précipitation β_0, β_1 et β_2 sont les coefficients des régressions.

Les dépôts totaux de chaque espèce ionique ont ainsi été modélisés par les dépôts humides et les hauteurs de précipitation selon les trois types de modèles ci-dessus pour chaque site ou combinaisons de sites CATAENAT présentés dans le Tableau 5-1. Le type de modèle le plus adapté pour estimer les dépôts totaux a été choisi à partir des valeurs des coefficients de détermination ajusté (R_{adj}^2).

La Figure 5-4 représente les valeurs de R_{adj}^2 des régressions réalisées, sur la période 2005-2008, pour chaque espèce ionique sur chaque site et multisites CATAENAT.

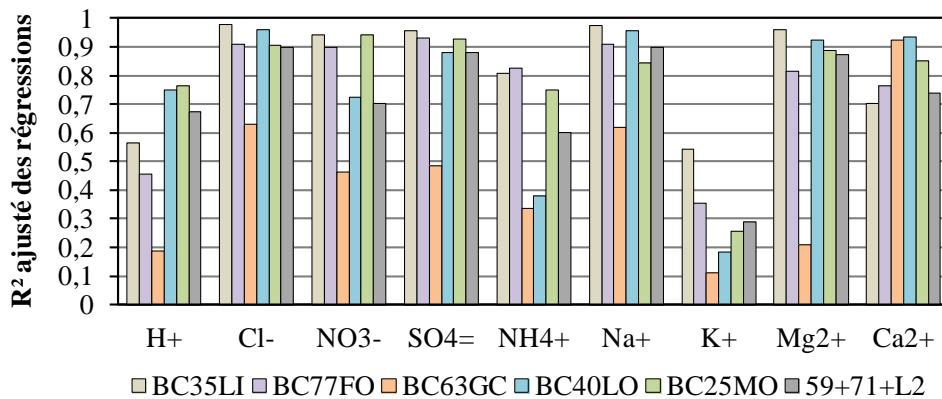


Figure 5-4 : Qualité d'ajustement des modélisations des dépôts totaux à partir des dépôts humides et des hauteurs de précipitation sur les sites et multisites CATAENAT

Les dépôts totaux de K^+ ne sont pas fortement liés aux dépôts humides et les hauteurs de précipitation. Ce résultat était attendu car le ratio entre les concentrations totales et humides, que nous avons calculé au chapitre 2 (§ 3.4.1), est proche de 2. Les dépôts de K^+ se font essentiellement par dépôts secs. De plus, il a également été démontré dans le chapitre 2 (§ 2.1.1) que les concentrations de l'ion K^+ sont souvent très faibles dans les échantillons. Par conséquent, de nombreuses valeurs censurées peuvent avoir une influence sur la qualité des régressions.

La précision des modèles pour les ions NH_4^+ et de Ca^{2+} est particulièrement intéressante à interpréter. Les modélisations sont moins précises pour NH_4^+ que pour Ca^{2+} . Or, il a été démontré précédemment dans le chapitre 2 que les apports gazeux ou particuliers de NH_4^+ sont inférieurs à ceux de Ca^{2+} (§ 3.4.2). Logiquement, les modélisations de NH_4^+ devraient donc être plus précises que celles de Ca^{2+} . Pour expliquer cette particularité, il faut faire appel à un autre facteur influençant les dépôts, celui de la conservation des échantillons. En effet, nous avons estimé dans le chapitre 2 que les modes de conservation influençaient les ions NH_4^+ et H^+ (§ 2.2.1.3). Ainsi, une part significative des dépôts humides de NH_4^+ n'est potentiellement pas présente dans les dépôts totaux. Cette contrainte technique est une des explications de la faible qualité des régressions obtenues.

Comme le dépôt de H^+ est le résultat des combinaisons des espèces ioniques, les apports gazeux et particuliers d'ions basiques et acides influencent également la différence entre les dépôts totaux et les dépôts humides. Globalement, à l'exception des ions K^+ et du site BC63GC, les qualités des ajustements des régressions sont comprises entre 0,4 et 0,8. Le site de BC63GC a un comportement très particulier potentiellement en raison de problèmes techniques ou de divers facteurs comme la conservation, la reproductibilité des mesures et la représentativité du site. Ce manque de corrélation est vérifié sur plusieurs espèces et à différents niveaux de valeurs de dépôts.

La Figure 5-5 représente les fréquences de l'utilisation des différents types de modèle, selon les sites de mesure.

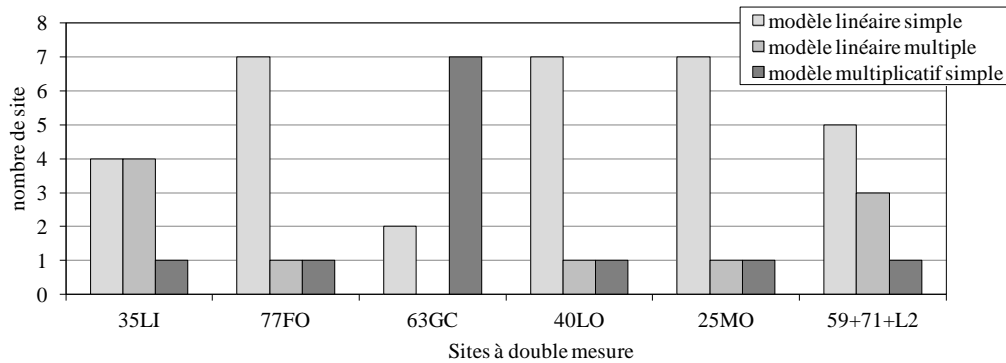


Figure 5-5 : Types de modèles utilisés dans les régressions pour estimer les dépôts totaux à partir des dépôts humides et des hauteurs de précipitation

Pour modéliser les dépôts totaux à partir des dépôts humides, les modèles linéaires simples sont plus utilisés que les deux autres (Figure 5-5). Dans ce cas, cela ne signifie pas que les dépôts totaux et humides sont indépendants de la pluviométrie mais que celle-ci n'est pas considérée pour ajuster les différences entre dépôts humides et totaux. Le modèle multiplicatif simple est en majorité utilisé pour modéliser les dépôts totaux du site BC63GC comme solution optimale avec une qualité d'ajustement de régression moyenne.

1.3 Calibration des dépôts totaux MERA et BAPMoN

Les transferts de dépôts ioniques humides en dépôts ioniques totaux sur les sites BAPMoN et MERA sont effectués sur les données moyennées sur une période correspondante au période CATAENAT. La calibration utilise les paramètres de régression des sites CATAENAT associés aux sites BAPMoN et MERA (Annexe 31). L'obtention des dépôts totaux aux sites BAPMoN et MERA s'achève par le cumul des dépôts sur la période étudiée. De nouveaux acronymes apparaissent donc Wet-only BAPMoN (WB) devient Bulk BAPMoN (BB) et Wet-only MERA (WM) devient Bulk MERA (BM).

La Figure 5-6 représente les différences relatives moyennes, et leurs écart-types sur les sites BAPMoN et MERA, entre les dépôts totaux et les dépôts humides des ions. Comme déterminé dans le chapitre 2 (§ 3.4.1), à l'exception des ions H^+ , les dépôts totaux estimés sont généralement supérieurs aux dépôts humides. Les différences sont variables en fonction des sites et des espèces. Les dépôts totaux estimés de K^+ sont très différents des dépôts humides, ils sont supérieurs d'environ 50 % à 200 % des dépôts humides.

Les différences entre les dépôts totaux et humides de NH_4^+ et de Ca^{2+} sont aussi importantes et peuvent atteindre 50 % sur certains sites. Les dépôts totaux estimés de NO_3^- et de SO_4^{2-} sont plus proches des dépôts humides.

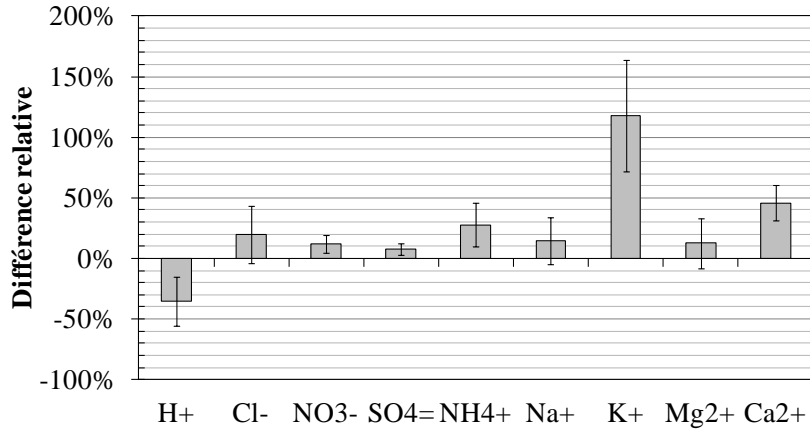


Figure 5-6 : Différences relatives moyennes et leur écart-type sur les sites BAPMoN et MERA (n=13), entre les dépôts totaux et les dépôts humides des ions sur la période 2005-2008

Pour consolider la démarche, il est important de vérifier que les profils chimiques ne sont pas modifiés. Comme le montre la Figure 5-7, les profils chimiques des sites sont constitués par des composantes similaires.

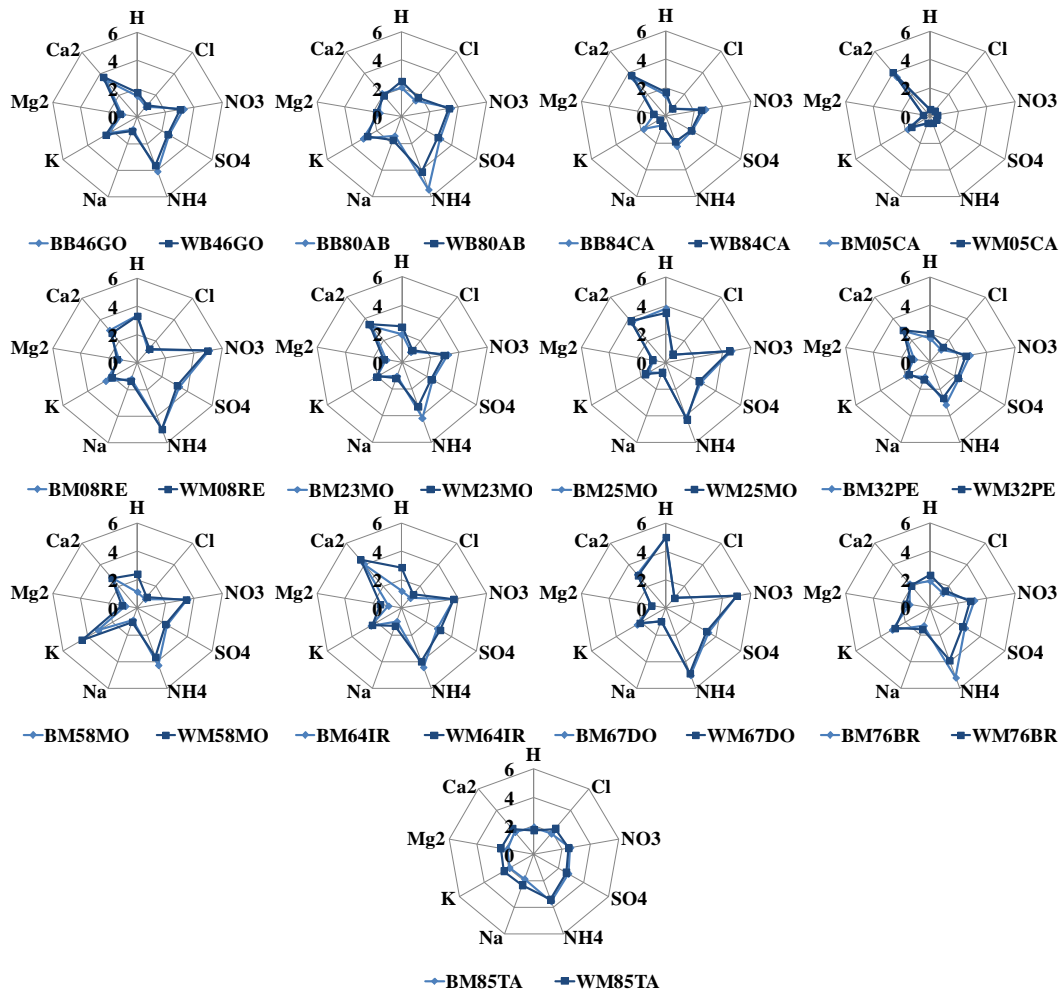


Figure 5-7 : Profils chimiques entre les dépôts totaux et humides sur les sites des observatoires BAPMoN et MERA entre 2005-2008

2. Spatialisation des retombées totales sur le territoire

Parmi les méthodes de représentation spatiale, telles que l'interpolation classique ou les approches purement déterministes, la méthode d'interpolation géostatistique permet de cartographier la qualité de l'air à partir des observations en mettant en œuvre des algorithmes probabilistes afin d'estimer les quantités de polluants entre les points d'échantillonnage dans des zones peu couvertes par les points de mesure (Rouïl and Malherbe, 2002). Ces techniques ont l'avantage de prendre en compte la variabilité spatiale et permettent de tenir compte du caractère aléatoire du phénomène considéré. Dans un contexte de détermination des impacts sur les écosystèmes à partir des charges critiques présentées dans les chapitres précédents, les spatialisations des retombées totales acidifiantes et eutrophisantes sur le territoire ont été limitées aux composés soufrés et azotés, à savoir SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ .

2.1 Méthodologie

La correction des dépôts humides pour estimer des dépôts totaux sur les sites MERA et BAPMoN, a permis de disposer de seize sites supplémentaires pour réaliser l'interpolation spatiale des mesures de retombées atmosphériques. A partir des dépôts annuels moyens sur les trois observatoires pendant la période 2005-2008, les dépôts ioniques totaux des 41 sites ont été utilisés comme variables continues pour réaliser des cartographies. Les méthodes utilisées dans ces travaux proviennent de la géostatistique et reposent sur la théorie des variables régionalisées (Matheron, 1971). Le terme de variable régionalisée se rapporte à un phénomène se déployant dans l'espace (et/ou dans le temps) en y manifestant une certaine structure. Presque toutes les variables descriptives du sol ou de l'atmosphère peuvent être considérées comme des variables régionalisées (Delhomme, 1976).

2.1.1 Variogrammes expérimental et modélisé

Du point de vue mathématique, la variable régionalisée est une réalisation d'une certaine fonction aléatoire $Z(x)$ donnant la valeur au point x (de l'espace à 1, 2, ou 3 dimensions) d'une caractéristique Z de phénomène naturel étudié. Ainsi, deux observations se trouvant à proximité devraient en moyenne se ressembler davantage que deux observations éloignées. La différence entre les valeurs prises par deux variables aléatoires $Z(x+h) - Z(x)$, est également une variable aléatoire dont on peut calculer la variance. Cette variance devrait être plus petite lorsque les points sont rapprochés (les valeurs se ressemblent plus en moyenne) et plus grande lorsque les points sont éloignés. On appelle variogramme, la demi-variance de cette différence. Un variogramme expérimental $\gamma(h)$ permet d'apprécier la ressemblance (ou non) de deux observations éloignées d'une distance h :

$$\gamma^*(h) = \frac{1}{2 \times N(h)} \sum_{i=1}^{Nh} [Z(x_i + h) - Z(x_i)]^2 \quad (\text{Eq. 52})$$

avec $Z(x_i)$: le dépôt ionique moyen annuel au point d'abscisse x

$Z(x_i + h)$: la dépôt ionique moyen annuel au point d'abscisse $(x+h)$

Nh : nombre de couples de points distants de h dans l'ensemble des données

En pratique, le variogramme est modélisé à partir du nuage des observations, appelé nuée variographique, qui est représenté par la valeur de $\frac{1}{2}[Z(x+h) - Z(x)]^2$ en fonction de h (Figure 5-8). Puis on définit un réseau régulier de classes (pas) de distance, dans chacune desquelles, la moyenne des écarts quadratiques est réalisée. A chaque classe correspond une valeur de γ dont l'ensemble constitue le variogramme expérimental. La présence « d'effet pépité » à l'origine du variogramme modélisé sous entend que la variable est très irrégulière et que deux points distincts, mais très proches, présentent encore un écart de variance au moins égale à l'effet pépité.

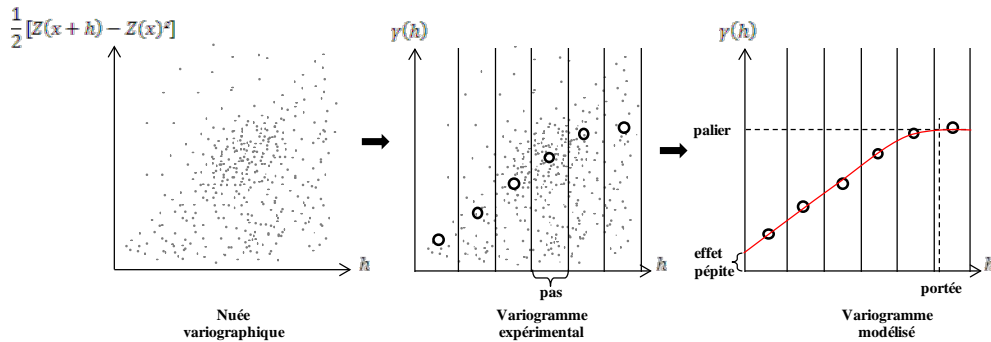


Figure 5-8 : Étape de la modélisation du variogramme (Plaisance et al., 1999)

2.1.2 Krigeage

L'ajustement à un modèle du variogramme expérimental via l'examen du comportement des couples de points permet de se doter d'un outil capable de caractériser la variabilité spatiale d'un phénomène. Dans le cadre d'un maillage s_i de surface s , centré au point x_i , l'estimation des quantités $Z^*(x_i)$, correspondantes à la valeur moyenne $Z(x)$ sur la maille, fait appel à la théorie du krigeage décrite en détail dans les ouvrages spécialisés (Warckernagel, 1995, Armstrong, 1998, Droesbeke et al., 2006). Parmi les différentes techniques de krigeage, celle du **krigeage ordinaire** (géostatistique monovariante) est l'une des plus employées (Wroblewski and Malherbe, 2006). Lorsque l'on travaille en géostatistique multivariante (introduction d'informations secondaires) et que les variables auxiliaires sont connues sur la grille d'interpolation, il existe deux types de méthodologie pour y intégrer les variables auxiliaires : la géostatistique stationnaire ou non stationnaire. En géostatistique stationnaire, c'est-à-dire utilisant le **cokrigeage**, la variable auxiliaire prend le sens d'une autre variable stationnaire liée linéairement à la variable régionalisée. Le principe du cokrigeage est le même que celui du krigeage, mais il permet en plus d'effectuer une estimation simultanée de plusieurs variables régionalisées. En géostatistique non stationnaire, c'est-à-dire le **krigeage avec dérive externe**, la variable auxiliaire est censée représenter la dérive ou la tendance générale de la variable régionalisée. L'introduction d'informations secondaires par cokrigeage ou par krigeage avec dérive externe a prouvé son efficacité pour accroître la précision des cartographies des dépôts ioniques de retombées atmosphériques, notamment dans les zones où les mesures sont les plus éparées (Croisé et al., 2005, Latysh and Wetherbee, 2012).

La qualité de l'ajustement du modèle au variogramme expérimental est testée au moyen de validation croisée. Cela consiste à retirer un point de mesure du jeu de données initial et à estimer la quantité en ce point à l'aide des données restantes. Cette procédure est réitérée à chaque point de mesure. De cette façon, on obtient un ensemble de valeurs mesurées $Z(x_i)$ et un ensemble de valeurs estimées $Z^*(x_i)$. Des erreurs d'estimation peuvent être calculées, ainsi que des statistiques sur ces erreurs (Malherbe and Rouil, 2003).

2.2 Modélisations des variogrammes et cartographies par krigeage

2.2.1 Effet du type de krigeage

Plusieurs modèles de variogrammes et types de krigeages ont été testés pour la cartographie des dépôts ioniques de retombées atmosphériques totales. Tout d'abord, la plus simple des approches a été réalisée par un krigeage ordinaire. Ensuite, le cokrigeage a été utilisée à partir des données de pluviométrie sur les sites de collecte. Enfin, le cokrigeage avec dérive externe et le krigeage avec dérive externe ont été appliqués à partir les données de pluviométrie sur les sites de collecte ($n=41$) et sur les sites de pluviométrie de Météo-France ($n=3526$), respectivement. La Figure 5-9 illustre l'influence des quatre techniques de krigeage sur la spatialisation des dépôts totaux annuels de NO_3^- entre 2005-2008.

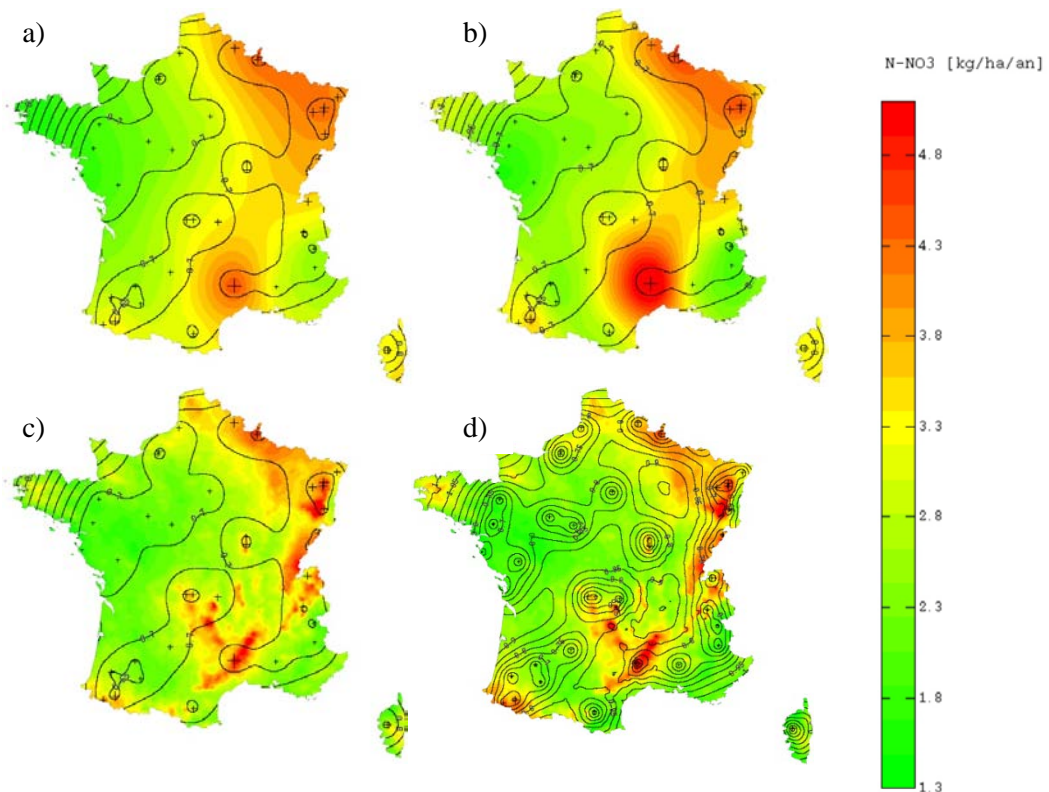


Figure 5-9 : Dépôts totaux annuels moyens de NO_3^- entre 2005-2008 et écart-types des krigeages selon différentes techniques : a) krigeage simple, b) cokrigeage, c) krigeage simple avec dérive externe, d) cokrigeage avec dérive externe

Wong et al. (2004) estiment que quelle que soit la méthode d'interpolation choisie, les estimations diffèrent peu lorsque le réseau de mesure est relativement peu dense. Les résultats obtenus dans cette étude entre le krigeage simple et le cokrigeage sont visuellement peu différents en matière de répartition spatiale. En revanche, les méthodes par krigeage simple avec dérive externe et cokrigeage avec dérive externe apportent une distinction intéressante dans la répartition des dépôts. Ces techniques affinent fortement les variations en fonction des hauteurs de précipitation. La technique du cokrigeage avec dérive externe est recommandée par Croisé et al., (2005). Latysh and Wetherbee (2012) ont utilisé une technique relativement similaire à partir d'un réseau dense de pluviomètre, pour améliorer la spatialisation des dépôts ioniques dans les zones montagneuses nord-américaines.

Lors des chapitres précédents, il a été mis en évidence le lien existant entre la pluviométrie et les dépôts ioniques. Les données de pluviométrie seront, dans cette démarche de spatialisation, utilisées comme variable auxiliaires en géostatistique multivariable. Deux choix se présentent dans cette méthodologie, la pluviométrie est incluse par un lien linéaire avec les dépôts et par une tendance générale sur les dépôts, dans le cas du cokrigeage avec dérive externe, ou représente une tendance générale des dépôts uniquement, dans le cas du krigeage avec dérive externe. Comme le démontre les variations des écart-types présentées Figure 5-9, le cokrigeage avec dérive externe apporte une faible précision supplémentaire aux abords des sites de mesure par rapport au krigeage simple avec dérive externe. En effet, les courbes d'isovaleur des écart-types de krigeage sont plus resserrées près des sites pour la méthode du cokrigeage avec dérive externe, mais sont plus fortes lorsque l'on s'en éloigne. L'approche choisie est par conséquent la plus facile à mettre en œuvre, elle utilise donc les données issues de Météo-France en krigeage simple avec dérive externe.

2.2.2 Krigeage avec dérive externe et validation croisée

La Figure 5-10 présente les variogrammes ajustés des ions SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , sur la méthodologie choisie, celle du krigeage avec dérive externe. Le modèle est représenté en ligne épaisse continue et le variogramme expérimental en ligne mince discontinue sur laquelle le nombre de paires de calcul est affiché pour chaque pas de calcul. Le modèle est ajusté manuellement afin d'obtenir le meilleur ajustement en lissant les fluctuations du variogramme expérimental.

Les variogrammes expérimentaux pour ces dépôts ioniques sont obtenus après avoir enlevé certaines valeurs les plus fortes (Annexe 32). Ces valeurs sont si élevées par rapport aux autres données que leur prise en compte lors du calcul de variogramme cache ou masque le comportement spatial sous-jacent. L'allure observée des variogrammes expérimentaux présente un comportement spatial structuré, avec l'augmentation de la distance et une stabilisation apparente à l'échelle de travail peut être considérée (entre 750 et 800 km).

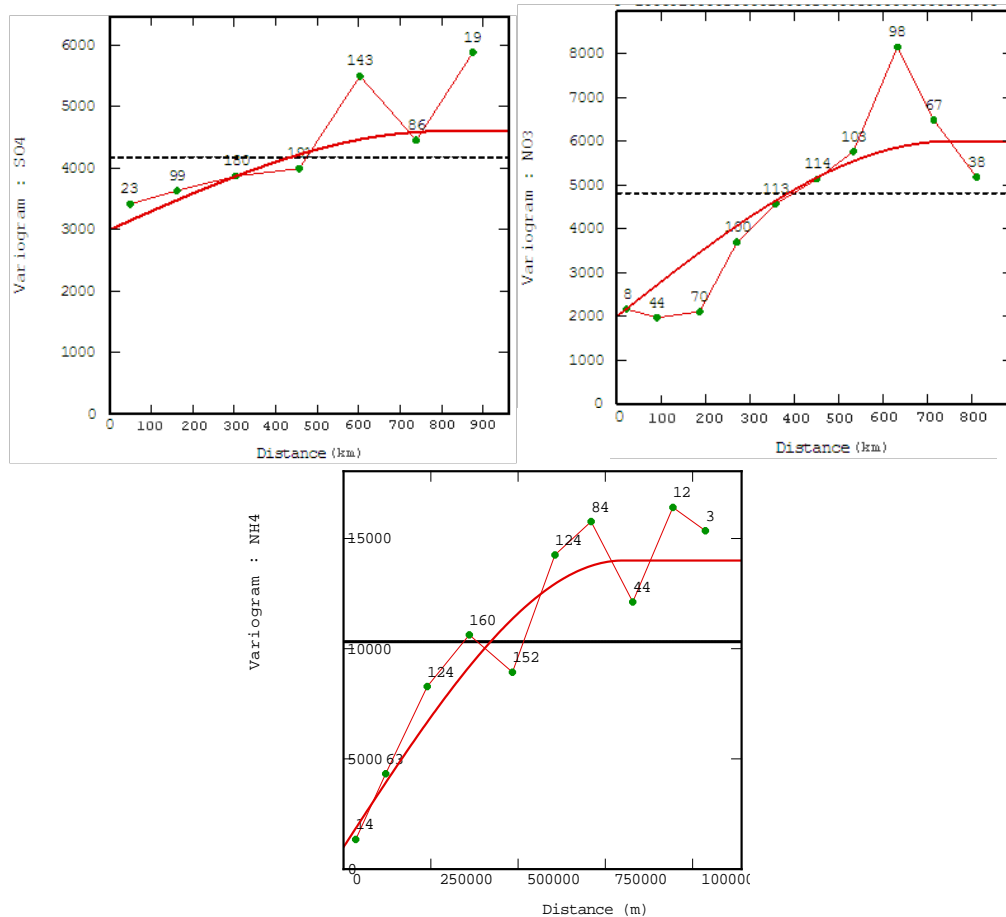


Figure 5-10 : Variogrammes expérimentaux et modèles de variogramme pour les dépôts de SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+

Le modèle ajusté pour chaque dépôt ionique est représenté Annexe 33. L'ajustement est satisfaisant pour tous les dépôts ioniques totaux même si les variogrammes expérimentaux fluctuent et que certains changements brusques de l'allure du variogramme ne sont pas reproduits par la structure sphérique du variogramme modélisé (Figure 5-10).

La cohérence des résultats issus des variogrammes ajustés est testée par la méthode de validation croisée. Pour faire une validation croisée, une donnée de dépôt est écartée du jeu de données et la valeur à l'endroit où elle se trouvait est estimée à partir des données restantes et du modèle ajusté. La donnée est remise dans le jeu de données et la procédure est répétée pour toutes les données de dépôt. Ceci fournit des valeurs estimées aux sites de mesure et permet de tracer les données versus leurs valeurs estimées pour avoir un contrôle visuel sur la qualité de l'estimation.

La Figure 5-11 représente la valeur réelle du dépôt ionique en fonction de la valeur estimée par krigeage simple avec dérive externe. Dans le cas des dépôts de SO_4^{2-} , les points expérimentaux sont assez mal estimés.

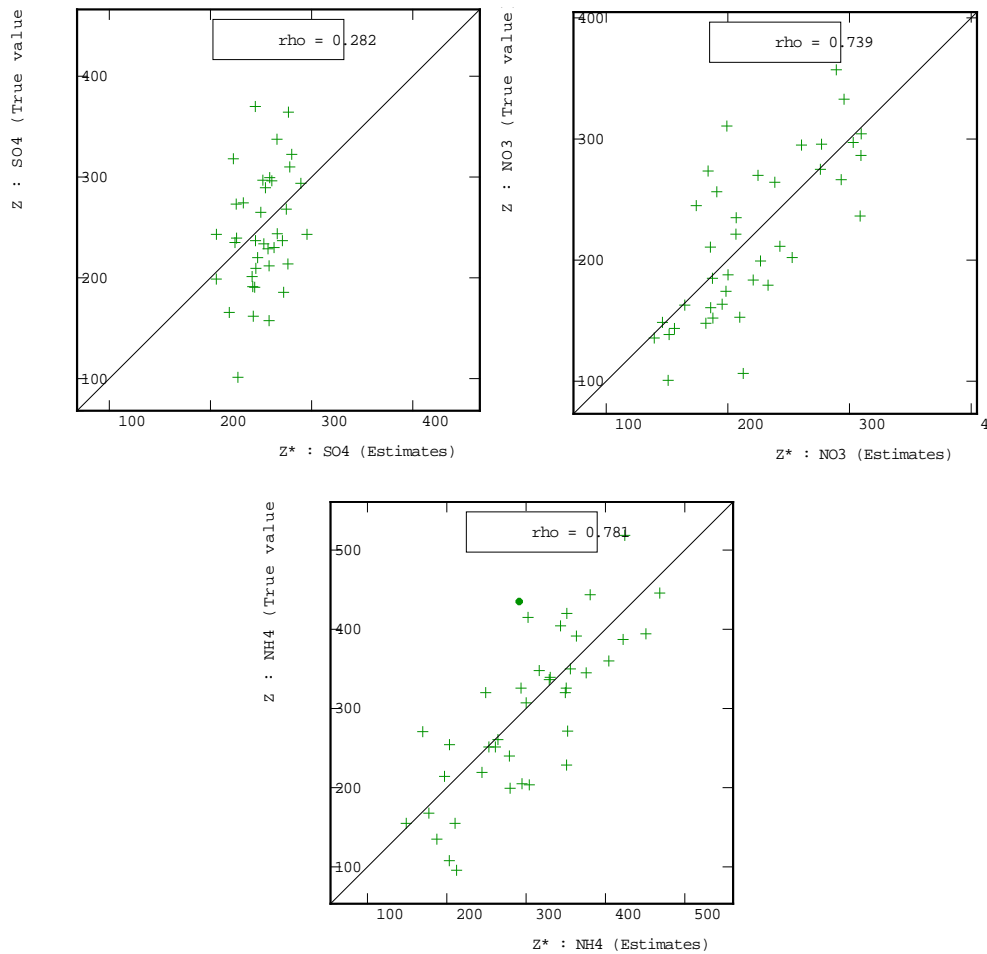


Figure 5-11 : Résultats des validations croisées pour les dépôts totaux de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ entre 2005 et 2008

Les faibles dépôts sont systématiquement surestimés et les dépôts les plus forts sont systématiquement sous-estimés, produisant ainsi une image trop lisse de la réalité. Pour les dépôts azotés, les estimations sont plus satisfaisantes, les corrélations entre les valeurs réelles et les valeurs estimées sont supérieures à 0,70

2.3 Comparaison des dépôts mesurés aux dépôts modélisés

2.3.1. Spatialisation des dépôts mesurés

Les spatialisations des dépôts totaux de SO_4^{2-} , NH_4^+ et NO_3^- , mesurés sur les trois observatoires, ont été réalisées à partir de la moyenne des dépôts annuels sur la période 2005-2008 et sont présentées Figure 5-12. A l'aide des modèles de variogramme présentés précédemment, l'interpolation aux centres des mailles (de taille 10 km x 10 km) a été réalisée sur une grille régulière dont le périmètre correspond aux frontières du territoire français. Chaque carte représente les valeurs interpolées par krigeage avec dérive externe. Pour chaque maille de cette grille, des estimations de la valeur des dépôts ioniques et de l'écart type de krigeage ont été obtenues. Sur les cartes de dépôts, les points de

mesure des trois observatoires sont représentés proportionnellement à la quantité de dépôts et sur les cartes des écart-types de krigeage, les points de mesure sont localisés par un losange.

Les cartes obtenues pour 2005-2008 montrent que dans la plupart des cas, les comportements spatiaux structurés identifient des zones de dépôts forts ou faibles. Sur les cartes de dépôts acidifiants soufrés et azotés, les dépôts les plus importants sont observés sur les reliefs (Vosges, Jura, Alpes, Massif Central et Pyrénées), en lien avec de fortes valeurs de pluviométrie et avec les origines des masses d'air affectant ces zones (flux d'est, de nord ou de sud).

Les dépôts de SO_4^{2-} sont importants dans les zones à forte pluviométrie. Croisé et al. (2005) ont remarqué les mêmes caractéristiques selon l'altitude et les hauteurs de précipitation. Néanmoins, les dépôts de SO_4^{2-} spatialisés, à partir des dépôts moyens annuels sur les sites CATAENAT de la période 1993-1998, présentent au nord des dépôts autour de $400 \text{ eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ et peuvent être supérieurs à $700 \text{ eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ dans la zone cévenole (Croisé et al., 2005). Les fortes tendances à la baisse observées sur les dépôts de SO_4^{2-} , dans le chapitre 4, sont visibles lorsque l'on compare la spatialisation sur territoire français des dépôts de la période 2005-2008 avec celle des dépôts de la période 1993-1998 réalisée par Croisé et al. (2005).

La zone au nord du territoire présente les dépôts les plus importants d'azote oxydé, localement, ils peuvent être supérieurs à $340 \text{ eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$. Les dépôts de NO_3^- sont particulièrement plus forts en bordure frontalière avec la Belgique, le Luxembourg et l'Allemagne. Les régions au nord et à l'est de la France sont principalement soumises à des flux continentaux et peuvent être exposées aux fortes émissions polluantes, issues de l'urbanisation importante et des activités industrielles massives des pays transfrontaliers (Charron et al., 2000 ; Charron et al., 2001 ; Coddeville et al., 2002).

Les dépôts de NH_4^+ sont importants au nord et au centre du territoire. Les disparités régionales sur les dépôts de NH_4^+ sont en accord avec les résultats analysés au chapitre 3. En France, les zones les plus émettrices d'ammoniac gazeux se situent dans le centre et l'ouest du territoire où l'activité agricole est importante sachant que l'agriculture contribue à plus de 90% des émissions de NH_3 en France (Wauquiez, 2005 ; CITEPA, 2012). Les dépôts de NH_4^+ , associés au transport longue distance (Aneja et al., 2000), peuvent provenir des pays majoritairement émetteurs en Europe, tels que l'Allemagne, l'Italie ou l'Espagne (EMEP/CEIP, 2012).

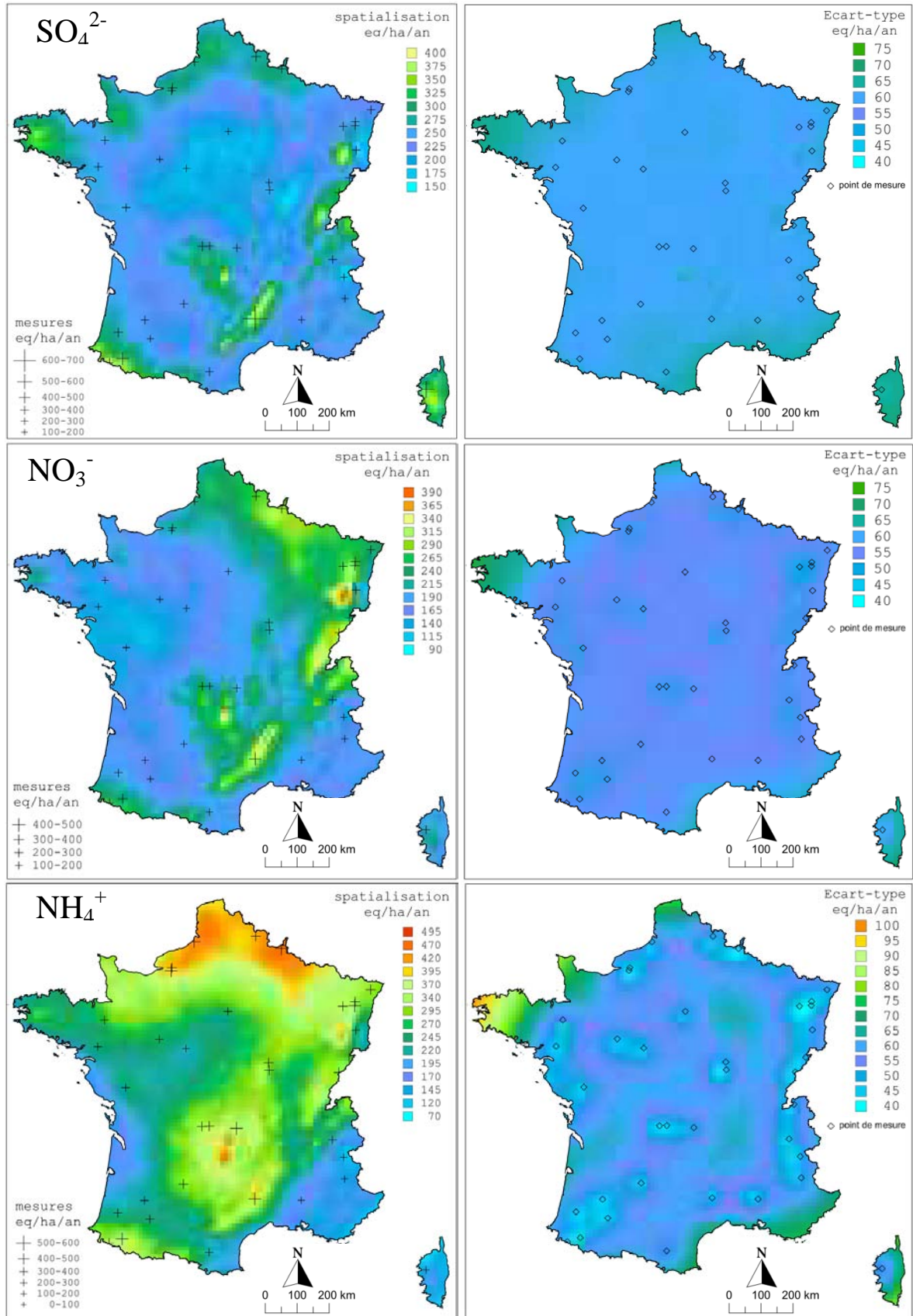


Figure 5-12 : Cartographies des dépôts totaux annuels moyens (gauche) et écart-type de krigeage (droite) de SO_4^{2-} (haut), NO_3^- (milieu) et NH_4^+ (bas) entre 2005-2008 selon la méthode de krigeage simple avec dérive externe

Les cartographies des dépôts sont soumises à plusieurs sources d'incertitude (Leeuwen et al., 1995). Tout d'abord, il existe une incertitude associée aux mesures et à la représentativité des sites des observatoires. Ensuite, il y a une incertitude associée à la méthode utilisée pour estimer les dépôts totaux à partir des dépôts humides. En dernier, l'incertitude causée par la procédure d'interpolation peut, dans le cas de zones peu renseignées, être relativement importante. C'est le cas des zones transfrontalières ou des bordures maritimes du territoire, où il manque des sites pour réaliser correctement l'interpolation et où les écart-types de krigeage augmentent rapidement. Les écart-types de krigeage les plus faibles reflètent la localisation des points de mesure, en particulier pour les dépôts de NH_4^+ . Ces valeurs sont cohérentes car l'écart-type est plus important lorsque la valeur krigée est la plus incertaine.

Les cartographies obtenues dans ces travaux avec l'inclusion de sites supplémentaires issus des observatoires MERA et BAPMoN peuvent être comparées avec les résultats obtenus par Croisé et al. (2005) et Jaquet (2006) qui ont spatialisé les dépôts de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ pour les périodes 1993-1998 et 1999-2004 respectivement. Les comparaisons souffrent de la différence de gamme de dépôt lorsque les tendances sont significativement à la baisse sur l'ensemble du territoire comme pour les dépôts de SO_4^{2-} . Toutefois, selon les résultats du chapitre 4, pour les dépôts de NH_4^+ , les tendances significativement à la baisse sont limitées à la zone nord, et pour les dépôts NO_3^- , la majorité des tendances ne sont pas significatives. La considération de davantage de sites avec une calibration humide/totale apporte une meilleure connaissance des dépôts totaux hors-couverts ruraux dans la zone méditerranéenne, de la zone pyrénéenne et sous-pyrénéenne, de la zone du Massif Central et des zones nord et nord-est transfrontalière du territoire (Figure 5-12 et Figure 5-14).

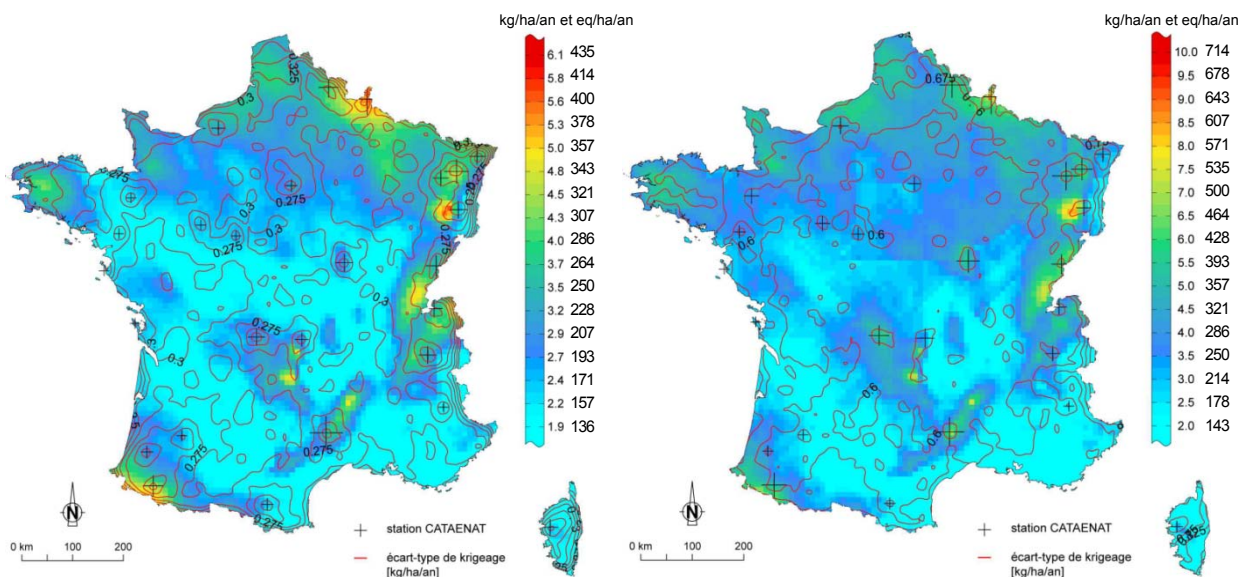


Figure 5-13 : Cartographies des dépôts totaux annuels moyens et écart-types de krigeage de NO_3^- (gauche) et NH_4^+ (droite) entre 1999-2004 selon Jaquet (2006)

Toutefois, la répartition des sites des trois observatoires n'est pas optimale et des zones peu renseignées persistent, notamment la région Bretagne, le nord de l'Aquitaine et le Poitou-Charentes, l'ouest de la région Rhones-Alpes, la Picardie, la Champagne-Ardennes et la Lorraine. L'ajout des dépôts totaux des sites MERA et BAPMoN apportent seize sites répartis sur le territoire français qui mesurent la pollution transfrontalière avec un objectif différent de celui de l'observatoire CATAENAT. Alors que l'observatoire CATAENAT seul surreprésente les zones forestières, les sites des observatoires MERA et BAPMoN permettent de représenter les retombées atmosphériques déposées sur des écosystèmes de prairies semi-naturelles.

2.3.2. Spatialisation des dépôts modélisés

Dans le chapitre 1, les modèles numériques pour simuler la pollution atmosphérique ont été décrits (§ 3.4). Parmi les modèles déterministes, les modèles eulériens de chimie-transport permettent de décrire les processus physico-chimiques et météorologiques responsables des évolutions de polluants dans les retombées atmosphériques (Jericevic et al., 2010). Actuellement, les dépôts peuvent être cartographiés à l'aide de la dernière version du modèle EMEP (EMEP / MSC-W, Simpson et al., 2012). La résolution spatiale de la grille EMEP est de 50 km x50 km, c'est à dire qu'une valeur de dépôt est modélisée pour une cellule de grille.

En 2010, les dépôts modélisés EMEP pour les années 2000-2008 ont été recalculés à partir du modèle Unified EMEP Model version rv3.6, intégrant le modèle météorologique ECMWF IFS³² Cycle 29 r2. Les cartes modélisées EMEP pour les dépôts totaux sont présentées Annexe 34. La Figure 5-14 représente les différences relatives entre les dépôts totaux annuels modélisés par le modèle EMEP version rv3.6 et la spatialisation des dépôts totaux annuels moyens mesurés par les trois observatoires. Pour une comparaison qualitative des cartes modélisées et spatialisées à partir des mesures, les données issues du modèle EMEP ont été interpolées sur la grille de 10 km x10 km.

Le modèle EMEP présente généralement des valeurs plus importantes de dépôts soufrés et azotés que leurs dépôts spatialisés à partir des mesures. Les surestimations du modèle EMEP par rapport aux spatialisations des mesures sont très localisées. Pour les dépôts de soufre, il s'agit de la zone frontalière Benelux et Allemagne, additionnée des zones urbano-industrielles de la diagonale Paris-Rouen-Le Havre. Il peut y avoir une sous-estimation des dépôts totaux de SO_4^{2-} spatialisés à partir des mesures car lors de la validation croisée, présentée Figure 5-11, il a été observé que les dépôts importants sont systématiquement sous-estimés, produisant ainsi une image trop lisse de la réalité. Pour les dépôts de NO_3^- , les surestimations concernent en grande majorité la zone méditerranéenne, et peuvent refléter les densités de population des villes françaises les plus importantes, comme Toulouse, Bordeaux, Lyon, Dijon, Tours ou Paris.

³² European Centre for Medium-Range Weather Forecasts Integrated Forecast System

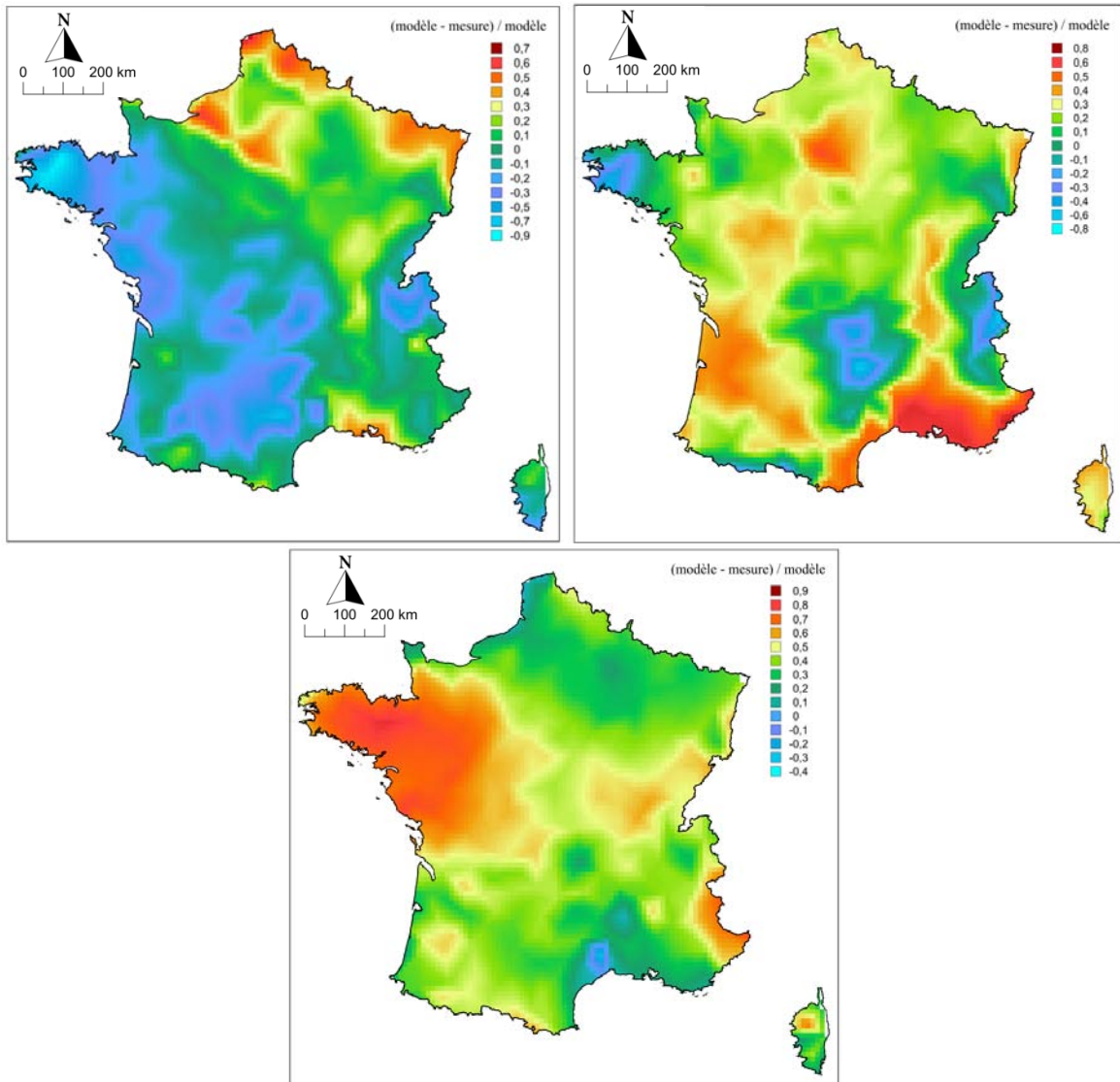


Figure 5-14 : Cartographies des différences relatives entre les dépôts totaux annuels moyens modélisés par EMEP et les spatialisations des dépôts totaux annuels moyens de SO_4^{2-} (gauche), NO_3^- (droite) et NH_4^+ (bas), mesurés par les observatoires, pour la période 2005-2008

Pour les dépôts de NH_4^+ , les surestimations concernent la zone du grand ouest du territoire français, où les surfaces agricoles, émettrices de NH_3 , sont les plus représentées (Wauquiez, 2005). Il faut remarquer que les cartographies à partir des dépôts totaux mesurés reflètent les dépôts estimés en dehors des zones urbaines denses et des zones industrielles. Ainsi, dans ces zones, les dépôts totaux sont vraisemblablement fortement sous-évalués.

2.3.3 Analyse croisée des dépôts modélisés et mesurés

2.3.3.1 Effet de la taille de la maille

Pour une approche plus quantitative, les dépôts modélisés sur la maille de 50 x50 km, vont être comparés aux dépôts mesurés sur les sites des observatoires contenus dans la maille EMEP. Les deux valeurs de dépôts indiqués correspondent à des échelles géographiques différentes (mesure ponctuelle

au niveau du site de mesure et maille de 50 km de coté pour les dépôts modélisés par EMEP). Ainsi, la correspondance des dépôts n'est pas directe mais elle est cohérente (Figure 5-15). A l'exception de certaines valeurs exceptionnelles, pour un grand nombre de mailles étudiées, les dépôts modélisés par EMEP sont supérieurs aux dépôts mesurés. Les coefficients de détermination associés aux comparaisons des dépôts mesurés et modélisés de SO_4^{2-} sont plus faibles que ceux associés aux dépôts de NO_3^- et NH_4^+ . Les dépôts totaux modélisés sur certaines mailles sont très différents des mesures aux sites, et ont été écartés pour calculer les courbes de tendance.

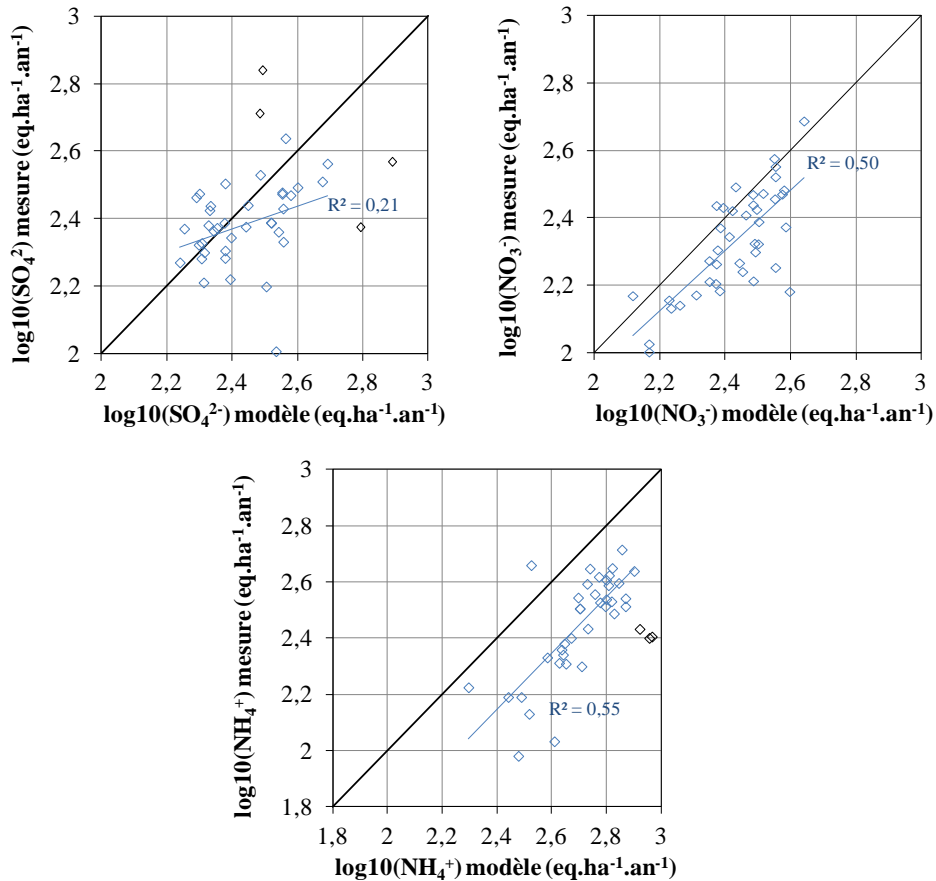


Figure 5-15 : Liens entre les dépôts totaux annuels moyens de SO_4^{2-} (gauche), NO_3^- (droite) et NH_4^+ (bas), mesurés sur les sites des observatoires et modélisés par le modèle EMEP pour la période 2005-2008 (la droite noire est $y=x$, la droite bleu est une courbe de tendance dont le coefficient de détermination est indiqué sur le graphique et elle ne prend pas en compte les points identifiés en noir)

Le modèle eulérien de chimie-transport EMEP permet de cartographier les dépôts à travers l'Europe avec une résolution grossière. Dans certains pays, des modèles de haute résolution sont utilisés (de Vos and Zhang, 2012), voir même couplés aux modèles régionaux (Geels et al., 2012). Ces méthodes permettent des estimations plus fines des dépôts, par rapport aux mailles utilisées par les modèles régionaux. Il pourrait être envisagé de coupler l'approche déterministe avec les données mesurées. La différence entre les dépôts mesurés et les dépôts modélisés est potentiellement liée à la taille de la maille. Ceci peut avoir une conséquence non négligeable sur les utilisations des résultats du modèle.

Dans le cadre des calculs de dépassements de charges critiques sur les écosystèmes forestiers, les modèles déterministes souffrent d'une erreur systématique : la valeur des dépassements des charges critiques est fortement dépendante de l'échelle spatiale de la grille sur laquelle les dépôts et les charges critiques sont cartographiés. Des études ont montré que la résolution grossière des cartographies de dépôts combinée aux charges critiques, a conduit à une sous-estimation des dépassements des charges critiques (Spranger et al., 2001, Posch et al., 2012b). Dans le cas de la France, les estimations des dépassements de charges critiques pourraient aussi être différentes, si l'on utilise les dépôts mesurés spatialisés ou les dépôts modélisés EMEP. Au regard de la Figure 5-15, les dépôts modélisés sont supérieurs, donc les dépassements pourraient être surestimés. Toutefois, les dépassements sur les mailles EMEP sont calculés à partir d'un pourcentage d'écosystème à préserver dans une maille. Ainsi, définir, à partir des comparaisons des dépôts modélisés et mesurés, si les dépassements de charges critiques sont surestimés ou sous-estimés avec les spatialisations des mesures n'est pas possible. Ce travail pourra être envisagé ultérieurement en disposant des cartographies de charges critiques, afin de pouvoir réaliser les dépassements à l'échelle d'une maille de 10 x 10 km.

2.3.3.2 Effet de la paramétrisation

Au delà de l'incertitude liée à la taille de la maille, il est aussi possible qu'une part plus importante de dépôts secs de sulfate d'ammonium ou de nitrate d'ammonium soit prise en compte par le modèle. La présence de dépôts additionnels dans les modélisations, via des processus chimiques et physiques paramétrés, pourrait expliquer la surestimation. Cette hypothèse peut être soutenue par la valeur du coefficient de détermination entre les dépôts modélisés et mesurés de NO_3^- , qui n'a pas nécessité un retrait de point pour être calculé. Il y a peu de dispersion des données et la surestimation est moins importante. Les apports de cet ion dans les retombées atmosphériques totales des mailles étudiées, pourraient se faire préférentiellement par voie humide. Le paramétrage de la formation, des évolutions et du devenir des aérosols dans les modèles déterministes est actuellement un défi pour les modélisateurs (Simpson et al., 2012).

L'amélioration de la prise en compte dans les paramétrisations des modèles déterministes de la chimie homogène ou hétérogène est essentielle et continuellement en développement. Depuis la version rv3.9 du modèle EMEP, le pH des gouttelettes des nuages est calculé à partir d'une équation de la balance ionique acide-base. Dans les versions précédentes, le pH des gouttelettes de nuage était considéré comme constant et égal à 4.3 (Simpson et al., 2012) alors que Aleksic et al. (2009) ont mesuré un pH moyen annuel dans les gouttelettes de nuage, collectées sur la montagne de Whiteface dans l'état de New York aux Etats-Unis, équivalent à 3,8 sur la période 1994-2006. Cette considération a des impacts potentiels sur une plus grande dissolution des gaz soufrés lorsque les valeurs de pH sont plus basses.

Pour déterminer si le changement des paramétrisations entre deux versions du modèle EMEP a une quelconque incidence sur les dépôts soufrés et azotés, la version du modèle EMEP précédemment présentée, la version rv3,6 a été comparée à la version décrite par Simpson et al. (2012), la version rv4 et aux valeurs issues des points de mesure, pour la période 2005-2008. La Figure 5-16 représente les liens entre les dépôts ioniques totaux de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ mesurés sur les sites des observatoires, comparés à ceux modélisés par la version rv3.6 et la version rv4 du modèle EMEP sur les mailles correspondantes. Le lien existant dans les dépôts mesurés de SO_4^{2-} et NO_3^- semble être bien reproduit par les deux versions du modèle EMEP. La version rv4 a amélioré la représentation du lien entre NO_3^- et NH_4^+ . Simpson et al. (2012) ont proposé une amélioration de la paramétrisation par la mise à jour du module utilisé pour la prise en compte de la répartition entre la phase gazeuse et particulaire du système SO_4^{2-} - HNO_3 - NO_3^- - NH_3 - NH_4^+ .

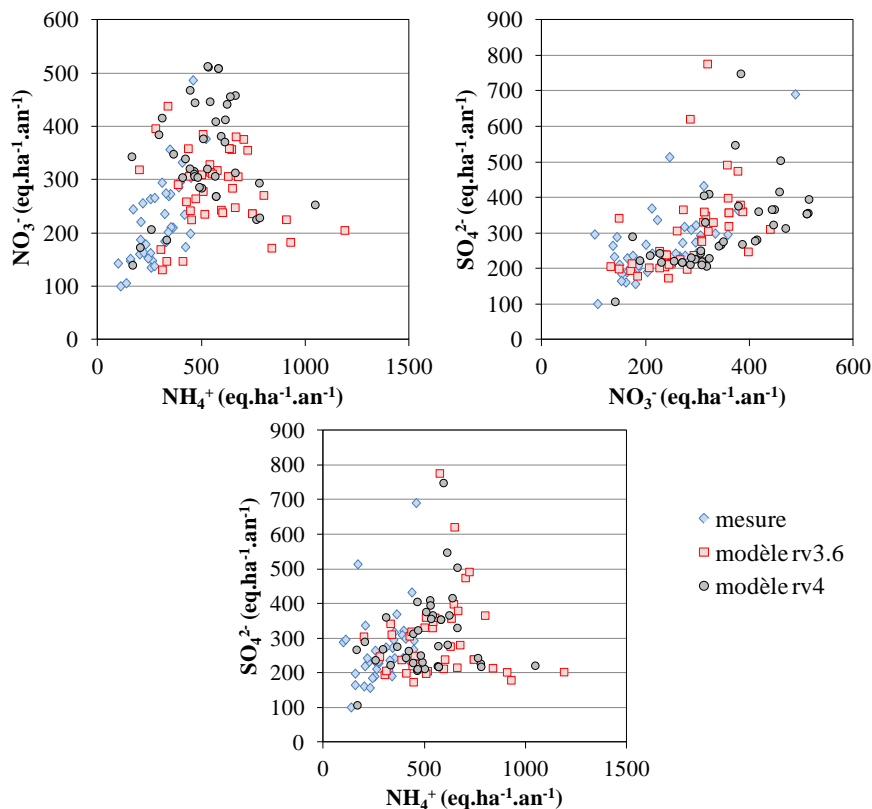


Figure 5-16 : Liens entre les dépôts totaux annuels moyens de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ , mesurés sur les sites des observatoires et modélisés par des versions du modèle EMEP pour la période 2005-2008

L'optimisation des paramétrisations, l'amélioration de la résolution du modèle influencent fortement la qualité des comparaisons entre les mesures et les modèles. Compte tenu de la complexité des modèles déterministes, il est difficile de définir si la principale source d'incertitude réside dans les modules météorologiques, les descriptions physiques et chimiques ou les processus de retombées atmosphériques. Toutefois, une très forte incertitude, dans les modèles déterministes, est portée par la précision des données d'émissions de polluants, utilisées comme données d'entrée dans les modélisations (Clarisse et al., 2009 ; Heald et al., 2012).

3. Conclusion du chapitre

La quantification des dépôts de composés soufrés et azotés en France est importante dans l'évaluation des impacts environnementaux de l'acidification et de l'eutrophisation des écosystèmes. Des données fiables sont nécessaires à la détermination des dépassements de charges critiques, ces dernières jouant un rôle central dans les évaluations et les développements des stratégies politiques de gestion des polluants atmosphériques à travers l'Europe. Les estimations précédentes de dépôts soufrés et azotés ont été principalement basées sur des approches de modélisation déterministes. Par conséquent, il est important d'améliorer et d'évaluer le modèle EMEP, et de tester le modèle à partir de données d'observation. Ce chapitre contribue à l'élaboration d'une méthode alternative de spatialisation des dépôts, qui s'appuie sur des points de mesure des retombées atmosphériques issues des trois observatoires CATAENAT, BAPMoN et MERA.

Dans un premier temps, une méthode de calibration des mesures de retombées atmosphériques humides a été appliquée. Les profils chimiques des dépôts humides mesurés sur les sites MERA et BAPMoN ont été calculés et associés à des sites à double mesure CATAENAT par une classification hiérarchique ascendante, réalisée sur les dépôts humides annuels moyens des sites des trois observatoires sur la période 2005-2008. Les dépôts totaux des sites à double mesure CATAENAT ont été reliés aux dépôts humides, mesurés sur les mêmes sites, pour estimer des paramètres de régressions entre ces deux variables. Les dépôts humides mesurés sur les sites MERA et BAPMoN ont été calibrés à partir des paramètres de régression des sites CATAENAT pour déterminer une estimation des dépôts totaux sur les sites MERA et BAPMoN. A l'exception de WC_BC63GC, les sites à double mesure présentent des résultats homogènes pour la calibration avec toutefois une qualité plus moyenne pour les ions NH_4^+ et K^+ .

Dans un deuxième temps, une spatialisation à partir de 41 sites de mesure a été réalisée pour cartographier les dépôts totaux de SO_4^{2-} , de NO_3^- et de NH_4^+ . En matière de dépôts soufrés et azotés, le territoire français présente des contrastes régionaux. L'addition des mesures réalisées par les observatoires MERA et BAPMoN, calibrées en dépôts totaux par la procédure mise en place, apporte des points de validation aux travaux développés par Croisé et al. (2005), Jaquet (2006). Des zones jusqu'alors faiblement renseignées, telles que le pourtour méditerranéen, le Sud-Ouest, la zone du Massif Central, ont été cartographiées plus précisément. La répartition des sites des trois observatoires est complémentaire mais des zones peu renseignées persistent. Les résultats des spatialisations des dépôts à partir des points de mesure pourront être utilisés par le Point Focal National français, afin d'évaluer les dépassements de charges critiques et de déterminer la nécessité de réduction des émissions de polluants atmosphériques acidifiants et eutrophisants.

Le modèle de l'EMEP, avec ses prévisions de dépôts soufrés et azotés à travers l'Europe, joue un rôle clé dans le développement de stratégies de contrôle des émissions pour l'Europe. Les dépôts

modélisés sur le territoire français par le modèle déterministe EMEP en versions rv3,6 et rv4, sur des mailles de 50 x 50 km, ont été comparés aux points de mesure issus des observatoires. Des incohérences notamment sur la zone bretonne mal renseignée pour les mesures de NH_4^+ ont été mises en évidence. Les résultats du modèle EMEP ne reflètent pas la variabilité intra-maille des dépôts qui peut être très élevée en raison des émissions très variables, de l'utilisation des terres, des hauteurs de précipitation et des modèles de dépôts secs. Chaque approche de cartographie présente des incertitudes qui leur sont propres. La comparaison des spatialisations à partir des points de mesure pourrait être réalisée à partir de résultats du modèle EMEP sur une maille à résolution plus fine moyennant un investissement dans l'exécution du modèle et la réalisation de différentes simulations. Pour réaliser des cartographies de dépôts totaux ioniques et les comparer aux spatialisations réalisées avec les points de mesure, d'autres modèles pourraient également être utilisés, tel que CHIMERE (Menut et al., 2013) par exemple. Il faut néanmoins garder à l'esprit, qu'un calcul de modèle de dispersion dans une région limitée à la France dans notre cas, avec une résolution spatiale élevée jusqu'à 5 x 5 km, est limité par la disponibilité des données d'entrée synoptiques météorologiques et des données d'émission avec une résolution spatiale similaire à celle du modèle.

Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de ce travail de recherche étaient de déterminer le lien entre les évolutions spatio-temporelles des composés inorganiques mesurés dans les retombées atmosphériques de trois observatoires français avec leurs déterminants, les évolutions des émissions de polluants précurseurs et les évolutions des hauteurs de précipitation mesurées. Nous avons également déterminé l'état actuel et prévisionnel des impacts potentiels des retombées atmosphériques sur les écosystèmes, au regard des objectifs de réduction des émissions définis au niveau européen.

Ces observatoires diffèrent par leurs finalités et objectifs, leurs modes de fonctionnement (équipement, échantillonnage, techniques d'analyses, système gestionnaire de base de données,...) et leurs programmes d'assurance qualité. Ils sont aussi pilotés par trois 3 organismes : Mines Douai, Office National des Forêts et Météo-France qui s'accordent néanmoins sur la surveillance de la composition chimique des retombées atmosphériques. Le premier challenge à relever a donc consisté en la compilation des trois bases de données issues de ces organismes.

Pour une approche objective, un travail de consolidation, d'évaluation de la qualité et de mise en cohérence a été réalisé. Une première étape a consisté à mettre au point une méthode de traitement homogène des valeurs censurées (<LD) et à identifier des valeurs extrêmes pour pouvoir évaluer la robustesse des analyses statistiques. Une deuxième étape a eu pour but d'évaluer la qualité des jeux de données par l'estimation des incertitudes de mesure à partir des différents protocoles de mesure des trois observatoires. Enfin, la cohérence des observatoires a été analysée par une démarche de classification des sites suivant leur profil chimique moyen. Huit groupes de sites ont ainsi été obtenus suivant leur situation géographique et les influences climatiques telles que les flux de Nord-Est ou de Sud.

Les premiers résultats apportent une vision actualisée du phénomène longtemps appelé « pluies acides ». Cette problématique des composés acidifiants est désormais associée à celles des composés eutrophisants et de la matière particulaire. En cause : les polluants SO₂, NO_x, déjà reconnus comme tels mais aussi NH₃, qui participent à la chimie atmosphérique et donc aux retombées atmosphériques via des pollutions locales, régionales ou transfrontalières.

Que les retombées atmosphériques soient mesurées sous forme humides ou totales, de manière quotidienne, hebdomadaire ou mensuelle, et analysées selon un panel évolutif de techniques, la composition chimique est assez homogène proche sur une moyenne temporelle de vingt années de données. Pour preuve, les contrastes régionaux sont similaires d'un observatoire à un autre.

L'analyse descriptive et l'exploitation des tendances sur le long terme (1995-2007) des données de hauteurs de précipitation et de la composition chimique des retombées atmosphériques identifient parfaitement les déterminants des retombées et leurs évolutions annuelles ou saisonnières. L'un des premiers déterminants est **la climatologie** et en particulier la pluviométrie, contrôlée par les variations de l'Oscillation Nord Atlantique (NAO). L'analyse des informations issues des observatoires eux-mêmes, de données plus complètes spatialement issues de mesures Météo-France ou encore des modélisations Safran, ont permis de différencier les influences climatiques des sites telles que les flux de Nord-Est, d'Ouest et de Sud agissant sur les sites de mesure selon leurs situations géographiques et altimétriques. Le deuxième déterminant des retombées atmosphériques est **l'influence anthropique** liée à leurs émissions créant des contrastes régionaux et saisonniers entre les sites de mesure. Les sites localisés dans la partie nord du territoire présentent des composantes anthropiques fortes (nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ et H^+). Les contrastes saisonniers importants ont permis d'identifier un troisième déterminant, **la capacité oxydante de l'atmosphère**, attribuant une formation plus importante de H_2SO_4 et de HNO_3 , du fait d'une photochimie renforcée par des taux de conversion plus importants en période chaude. Le quatrième déterminant des retombées atmosphériques est **l'influence de la matière particulaire** telles que celle d'origine terrigène ou les aérosols anthropiques qui neutralisent les ions participant à l'acidité des retombées atmosphériques.

A partir de l'expertise des déterminants des retombées atmosphériques, un modèle statistique original a été construit pas à pas en vue d'en proposer des prévisions. Les ajustements entre les dépôts estimés et mesurés sont meilleurs pour les dépôts de nssSO_4^{2-} ($R^2_{\text{ajusté}} = 0,53$) que ceux des dépôts de NO_3^- et de NH_4^+ (respectivement $R^2_{\text{ajusté}} = 0,33$ et $R^2_{\text{ajusté}} = 0,43$). Pour rendre les prévisions significatives, la modélisation a été réalisée en combinant différents scénarios prédictifs s'agissant des quantités d'émission anthropique de polluants et des hauteurs de précipitation. Sur la majorité des sites de mesure, les changements projetés des dépôts de nssSO_4^{2-} sont une baisse de 50% par rapport aux dépôts mesurés sur la période 1990-2008.

Associée à ces analyses de données, les charges critiques d'acidité et leurs dépassements ont été évaluées sur les sites forestiers. La détermination mécanistique des charges critiques, qui considère un système à l'équilibre, constitue une évaluation objective de l'effet actuel à partir de mesure réelle des dépôts acidifiants et eutrophisants.

La compilation des trois observatoires permet de regrouper 41 sites de mesure sur le territoire français pour envisager une spatialisation des dépôts. La première limite est la mise en perspective de données de dépôts totaux et de dépôts humides. Disposant de mesures co-localisées et à partir de la classification des sites, nous avons pu proposer une évaluation des dépôts totaux à partir des dépôts humides.

Une approche géostatistique a permis d'obtenir des cartes de mesure comparables aux cartographies déterministes des dépôts acidifiants et eutrophisants, utilisée à l'échelle européenne pour déterminer le dépassement de charges critiques d'acidité, jouant un rôle décisif dans l'évaluation et l'amélioration des politiques de réduction des quantités d'émission de polluants atmosphériques engagés dans ces impacts environnementaux.

Il ressort de l'étude que les retombées atmosphériques humides et totales sont plus acides dans le nord-est de la France où la neutralisation est principalement due à la présence de NH_4^+ et l'acidité aux ions SO_4^{2-} et NO_3^- . Une diminution de l'acidité, à l'image des importantes baisses des ions SO_4^{2-} , est observée dans cette zone transfrontalière, toutefois exposée aux flux de masses d'air urbaine et industrielle, en provenance de zones à forte quantité d'émission de composés acidifiants, notamment localisées en Europe Centrale, en Grande-Bretagne, en Belgique, aux Pays-Bas et en Allemagne. Les réglementations issues de la Convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontière à Longue Distance, révisées courant 2011, en matière de réduction des quantités d'émission de soufre et d'azote oxydé ou réduit, ont eu un impact quantifiable dans la composition chimique des retombées atmosphériques. C'est le cas pour les ions soufrés qui contribuent moins à l'acidification des écosystèmes aujourd'hui qu'il y a vingt ans. Néanmoins, le transport maritime international, est soupçonné d'agir comme un inhibiteur des efforts faits par les pays européens, notamment, puisqu'on le démontre dans ce travail, le lien non linéaire entre la baisse des quantités d'émission de NO_x et l'absence d'évolution significative des ions NO_3^- dans la composition chimique des retombées atmosphériques. Alors que les quantités d'émission de NO_x diminuent graduellement depuis 1990 sur le continent européen, $-2 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ (période 1995-2007, EMEP, 2011), les émissions de NO_x issues du transport maritime se sont pas à la baisse à cause de l'augmentation du trafic estimée à $5 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ (période 2002-2007, Eyring et al., 2010). L'application de mesures réglementaires, telles que des zones maritimes à émissions limitées, semblent primordiales pour que les ions NO_3^- dans les retombées atmosphériques continentales évoluent. Il est démontré dans ces travaux que cet ion acidifiant, responsable des dépassements actuels de charges critiques d'acidité, est susceptible d'être en augmentation dans le futur, à l'horizon 2020-2040, et plusieurs sites de mesure seront toujours acidifiés sous les contraintes de prévisions climatiques et de projections de quantités d'émission anthropique de polluants.

D'après ces résultats, les retombées atmosphériques acides en France, sont pour une bonne part, liées à des émissions anthropiques de pays européens voisins ou issues de zones à fort trafic maritime. Sur le territoire français l'acidité des retombées atmosphériques, diminuent graduellement à partir du nord-est. Associée à une diminution des composés acidifiants, les ions Na^+ en zone marine, Ca^{2+} présents majoritairement dans le sud-est et NH_4^+ dans les zones « dites centrales » du territoire, augmentent la part neutralisante des retombées atmosphériques. Par le biais du transport des masses

d'air en période chaude, les poussières sahariennes influencent directement la composition chimique des retombées atmosphériques du sud-est, où la part acidifiante est dominée par l'ion NO_3^- . Dans ces régions méditerranéennes, les dépôts acidifiants de NO_3^- estimés par le modèle EMEP manque de cohérence avec les sites ruraux de mesures des retombées atmosphériques. De plus, les résultats des tendances identifient dans cette zone méditerranéenne des augmentations printanières de concentrations de NO_3^- . Nos résultats démontrent que la cohérence avec les dépôts modélisés par EMEP est également très faible lorsque l'on spatialise les dépôts de NH_4^+ , en particulier sur la zone ouest du territoire. Dans cette zone, on a démontré qu'il existait des baisses significatives dans les concentrations de NH_4^+ sur la base annuelle, de l'ordre de $-2,7 \pm 1,1 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$. Ces diminutions sont gouvernées par les baisses significatives dans les concentrations estivales, de l'ordre de $-5\% \cdot \text{an}^{-1}$. L'application des réglementations en matière de diminution des quantités d'émission de NH_3 semblent avoir un lien avec celles observées dans les retombées atmosphériques. Ce constat actuel est susceptible d'évoluer si les quantités d'émission de NH_3 ne sont pas judicieusement contrôlées. Les différentes cartographies des dépôts acidifiants et eutrophisants pourraient être envisagées dans un aspect prévisionnel en utilisant les résultats prédictifs à l'horizon 2020-2040. L'utilisation des résultats obtenus pour ces cartographies prévisionnelles pourraient être comparées aux charges critiques d'acidité.

Différentes voies d'amélioration ou de perspective de ce travail peuvent être envisagées :

- ▶ L'amélioration de l'approche de la détection et de l'estimation des tendances avec la méthode Sen Mann-Kendall. Dans le cas des hauteurs de précipitation, cette méthodologie souffre de la période restreinte de mesure, ne permettant pas de conclure sur un lien avec le changement climatique. Par ailleurs, il serait intéressant de pouvoir détecter et estimer des tendances homogènes spatialement et de connaître l'influence des évolutions des hauteurs de précipitation sur ces tendances.
- ▶ Le choix optimal de la structure de base (linéaire vs non linéaire) des modèles de prévisions sera également envisagé afin de comparer les résultats à ceux obtenus avec la structure linéaire.
- ▶ L'applicabilité des scénarios de dépôts obtenus par le modèle statistique prévisionnel aux calculs de dépassements des charges critiques d'acidité est novateur dans le domaine de l'estimation de l'impact sur les écosystèmes des composés soufrés et azotés. Cependant, les dégradations déjà encourues ou les délais de régénération ne sont pas identifiés par l'approche mécanistique du calcul des charges critiques d'acidité. Il serait donc intéressant de pouvoir comparer nos résultats prédictifs aux charges cibles calculées par Moncoulon et al. (2007).

- ▶ La détermination des profils de sources primaires, permettant la mise en évidence des processus de formation et de transformation des espèces au cours de leur transport peut être envisagée et il serait intéressant de définir la localisation des zones sources potentielles et la détermination de leurs contributions. Ces futurs travaux devraient permettre d'évaluer les combinaisons des espèces chimiques et ainsi renseigner plus finement les déterminants des retombées atmosphériques.
- ▶ L'identification des liens entre les phénomènes de pollution et météorologiques exceptionnels et extrêmes comme les occurrences d'évènements sahariens ou de fortes pollutions, les pluies intenses ou l'absence de pluies, ainsi que les variations NAO ou les zones source d'émission apporteraient aussi des informations essentielles à la compréhension des processus impliquant les retombées atmosphériques et leurs effets sur les écosystèmes.

Références bibliographiques

- Adams, J. W., D. Rodriguez and R. A. Cox (2005). "The uptake of SO₂ on Saharan dust: a flow tube study." *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**: 2679-2689.
- Aherne, J. and E. P. Farrell (2002). "Deposition of sulphur, nitrogen and acidity in precipitation over Ireland: chemistry, spatial distribution and long-term trends." *Atmospheric Environment* **36**(8): 1379-1389.
- Aikawa, M., T. Hiraki, M. Tamaki and M. Shoga (2003). "Difference between filtering-type bulk and wet-only data sets based on site classification." *Atmospheric Environment* **37**(19): 2597-2603.
- Akbal, F., L. Gurel, T. Bahadir, I. Guler, G. Bakan and H. Buyukgungor (2011). "Multivariate statistical techniques for the assessment of surface water quality at the Mid-Black sea coast of Turkey." *Water Air and Soil Pollution* **216**(1-4): 21-37.
- Akimoto, H. (2003). "Global air quality and pollution." *Science* **302**(5651): 1716-1719.
- Akimoto, H., T. Ohara, J.-i. Kurokawa and N. Horii (2006). "Verification of energy consumption in China during 1996-2003 by using satellite observational data." *Atmospheric Environment* **40**(40): 7663-7667.
- Akkoyunlu, B. O. and M. Tayanc (2003). "Analyses of wet and bulk deposition in four different regions of Istanbul, Turkey." *Atmospheric Environment* **37**(25): 3571-3579.
- Albert-Levy (1877). *Dosages d'ammoniaque dans l'air et les eaux météoritiques, fait à Montsouris. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, tome 84* : 273-279.
- Aleksic, N., K. Roy, G. Sistla, J. Dukett, N. Houck and P. Casson (2009). "Analysis of cloud and precipitation chemistry at Whiteface Mountain, NY." *Atmospheric Environment* **43**(17): 2709-2716.
- Amann, M., I. Bertok, J. Borken-Kleefeld, J. Cofala, C. Heyes, L. Hoglund-Isaksson, Z. Klimont, B. Nguyen, M. Posch, P. Rafaj, R. Sandler, W. Schopp, F. Wagner and W. Winiwarter (2011). "Cost-effective control of air quality and greenhouse gases in Europe: modeling and policy applications." *Environmental Modelling & Software* **26**(12): 1489-1501.
- Amann, M., J. Borken-Kleefeld, J. Cofala, C. J. Heyes, Z. Klimont, P. Rafaj, P. Purohit, W. Schopp and W. Winiwarter (2012). *Future emissions of air pollutants in Europe - Current Legislation baseline and the scope for further reductions. Service Contract on Monitoring and Assessment of Sectorial Implementation Actions. TSAP Report 1, International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA), Laxenburg, Austria, Amann, Markus.*
- Anderson, K. and J. Downing (2006). "Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen, phosphorus and silicon in an agricultural region." *Water, Air, and Soil Pollution* **176**(1-4): 351-374.
- Andersson, B. and B. Rosen (1990). "Upgrading for biological nitrogen removal-some full-scale experiences from Sweden." *Water Science and Technology* **22**(7-8): 93-104.
- André, F., M. Jonard and Q. Ponette (2007). "Influence of meteorological factors and polluting environment on rain chemistry and wet deposition in a rural area near Chimay, Belgium." *Atmospheric Environment* **41**(7): 1426-1439.
- Andreae, M. O. and D. Rosenfeld (2008). "Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols." *Earth-Science Reviews* **89**(1-2): 13-41.
- Aneja, V. P., J. Blunden, K. James, W. H. Schlesinger, R. Knighton, W. Gilliam, G. Jennings, D. Niyogi and S. Cole (2008). "Ammonia assessment from agriculture: U.S. status and needs." *Journal of Environmental Quality* **37**(2): 515-520.
- Aneja, V. P., J. P. Chauhan and J. T. Walker (2000). "Characterization of atmospheric ammonia emissions from swine waste storage and treatment lagoons." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **105**(D9): 11535-11545.
- Antweiler, R. C. and H. E. Taylor (2008). "Evaluation of statistical treatments of left-censored environmental data using coincident uncensored data sets: I. Summary statistics." *Environmental Science & Technology* **42**(10): 3732-3738.
- Armstrong, M. (1998). *Basic linear geostatistics*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.

- Arsene, C., R. I. Olariu and N. Mihalopoulos (2007). "Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006)." *Atmospheric Environment* **41**(40): 9452-9467.
- Artaxo, P. and H.-C. Hansson (1995). "Size distribution of biogenic aerosol particles from the amazon basin." *Atmospheric Environment* **29**(3): 393-402.
- Asman, W. A. H., M. A. Sutton and J. K. Schjorring (1998). "Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition. ." *New Phytologist* **139**: 27-48.
- Avila, A. and M. Alarcon (1999). "Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain." *Atmospheric Environment* **33**(11): 1663-1677.
- Avila, A., M. Alarcon and I. Queralt (1998). "The chemical composition of dust transported in red rains - its contribution to the biogeochemical cycle of a holm oak forest in Catalonia (Spain)." *Atmospheric Environment* **32**(2): 179-191.
- Avila, A., R. Molowny-Horas, B. S. Gimeno and J. Penuelas (2010). "Analysis of decadal time series in wet N concentrations at five rural sites in NE Spain." *Water Air and Soil Pollution* **207**(1-4): 123-138.
- Avila, A., I. Queralt-Mitjans and M. Alarcón (1997). "Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **102**(D18): 21977-21996.
- Balestrini, R., S. Arisci, M. C. Brizzio, R. Mosello, M. Rogora and A. Tagliaferri (2007). "Dry deposition of particles and canopy exchange: comparison of wet, bulk and throughfall deposition at five forest sites in Italy." *Atmospheric Environment* **41**(4): 745-756.
- Barmpadimos, I., J. K. Keller, J., D. Oderbolz, C. Hueglin and A. S. H. Prévôt (2012). "One decade of parallel fine (PM_{2.5}) and coarse (PM₁₀-PM_{2.5}) particulate matter measurements in Europe: trends and variability." *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**(7): 3189.
- Barnett, V. and T. Lewis (1994). *Outliers in statistical data*, New York, Wiley.
- Barrett, K. (1998). "Oceanic ammonia emissions in Europe and their transboundary fluxes." *Atmospheric Environment* **32**(3): 381-391.
- Bartnicki, J., V. S. Semeena and H. Fagerli (2011). "Atmospheric deposition of nitrogen to the Baltic Sea in the period 1995–2006." *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(19): 10057.
- Bates, T. S., B. K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon and R. E. Stoiber (1992). "Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources." *Journal of Atmospheric Chemistry* **14**(1): 315-337.
- Becker, R. A., J. M. Chambers and A. R. Wilks (1988). *The new S language*, Wadsworth & Brooks/Cole.
- Bergametti, G., A.-L. Dutot, P. Buat-Ménard, R. Losno and E. Remoudaki (1989a). "Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean." *Tellus B* **41B**(3): 353-361.
- Bergametti, G., L. Gomes, G. Coudé-Gaussen, P. Rognon and M.-N. Le Coustumer (1989b). "African dust observed over Canary Islands: Source-regions identification and transport pattern for some summer situations." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **94**(D12): 14855-14864.
- Berge, E. and H. A. Jakobsen (1998). "A regional scale multilayer model for the calculation of long-term transport and deposition of air pollution in Europe." *Tellus B* **50**(3): 205-223.
- Bertrand, G., H. Celle-Jeanton, P. Laj, J. Rangognio and G. Chazot (2008). "Rainfall chemistry: long range transport versus below cloud scavenging. A two-year study at an inland station (Opme, France)." *Journal of Atmospheric Chemistry* **60**(3): 253-271.
- Bobbink, R. and J. M. Roelofs (1995). "Nitrogen critical loads for natural and semi-natural ecosystems: The empirical approach." *Water, Air, and Soil Pollution* **85**(4): 2413-2418.
- Boé, J. *Changement global et cycle hydrologique: une étude de régionalisation sur la France*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, (2007).
- Boé, J., L. Terray, E. Martin and F. Habets (2009). "Projected changes in components of the hydrological cycle in French river basins during the 21st century." *Water Resource Research* **45**(8): W08426.
- Boersma, K. F., H. J. Eskes, E. W. Meijer and H. M. Kelder (2005). "Estimates of lightning NO_x production from GOME satellite observations." *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**: 2311-2331.

- Bonneau, A., Dambrine E, C. Aschan and G. Nourrisson (1992). "Apport de pollution et de nutriments aux peuplements forestiers par l'atmosphère: intensité et variations dans le Massif vosgien." *Courrier de la Cellule Environnement* **16**: 27-34.
- Bonneau, M. and C. Fricker (1985). "Le dépérissement des forêts dans le Massif Vosgien: relations possibles avec la pollution atmosphérique - Forest dieback in the Vosges massif: possible relationship to atmospheric pollution." *Revue Forestière Française* **37(S)**: 105-126.
- Bourcier, L., K. Sellegri, P. Chausse, J. Pichon and P. Laj (2012). "Seasonal variation of water-soluble inorganic components in aerosol size-segregated at the puy de Dôme station (1,465 m a.s.l.), France." *Journal of Atmospheric Chemistry* **69(1)**: 47-66.
- Bouwman, A. F., D. S. Lee, W. A. H. Asman, F. J. Dentener, K. W. van der Hoek and J. G. J. Olivier (1997). "A global high-resolution emission inventory for ammonia." *Global Biogeochemical Cycles* **11(4)**: 561-587.
- Bouwman, A. F., K. W. van der Hoek and J. G. J. Olivier (1995). "Uncertainties in the global source distribution of nitrous oxide." *Journal of Geophysical Research* **100(D2)**: 2785-2800.
- Bouwman, A. F. and D. P. van Vuuren (1999). *Global assessment of acidification and eutrophication of natural ecosystems*, RIVM report 102001 012: 64 p.
- Box, G. E. P. and G. M. Jenkins (1976). *Time series analysis: forecasting and control*. San Francisco, Holden-day Inc.
- Brands, S., S. Herrera, D. San-Martín and J. Gutiérrez (2011). "Validation of the ENSEMBLES global climate models over southwestern Europe using probability density functions, from a downscaling perspective." *Climate Research* **48(2-3)**: 145-161.
- Brimblecombe, P., H. Hara, D. Houle, M. Novak, M. Alveteg and L. Martinson (2007). *On the Calculation and Interpretation of Target Load Functions*. In *Acid Rain - Deposition to Recovery*, Springer Netherlands: 385-390.
- Brunetti, M., M. Colacino, M. Maugeri and T. Nanni (2001). "Trends in the daily intensity of precipitation in Italy from 1951 to 1996." *International Journal of Climatology* **21(3)**: 299-316.
- Brydges, T. G. and P. W. Summers (1989). "The acidifying potential of atmospheric deposition in Canada." *Water, Air, & Soil Pollution* **43(3)**: 249-263.
- Buishand, T. A., G. De Martino, J. N. Spreeuw and T. Brandsma (2012). "Homogeneity of precipitation series in the Netherlands and their trends in the past century." *International Journal of Climatology*: n/a-n/a.
- Calvert, J. G. and W. R. Stockwell (1984). *Mechanism and rates of the gas-phase oxidations of sulfur dioxide and nitrogen oxides in the atmosphere*, Las Vegas, NV, USA.
- Calvo, A. I., F. J. Olmo, H. Lyamani, L. Alados-Arboledas, A. Castro, M. Fernandez-Raga and R. Fraile (2010). "Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Viznar (Granada, Spain) (2002-2006)." *Atmospheric Research* **96(2-3)**: 408-420.
- Calvo, A. I., V. Pont, F. J. Olmo, A. Castro, L. Alados-Arboledas, A. M. Vicente, M. Fernandez-Raga and R. Fraile (2012). "Air masses and weather types: a useful tool for characterizing precipitation chemistry and wet deposition." *Aerosol and Air Quality Research* **12**: 856-878.
- Cape, J. N., M. Anderson, A. P. Rowland and D. Wilson (2004). "Organic nitrogen in precipitation across the United Kingdom." *Water, Air, & Soil Pollution: Focus* **4(6)**: 25-35.
- Cape, J. N., N. van Dijk and Y. S. Tang (2009). "Measurement of dry deposition to bulk precipitation collectors using a novel flushing sampler." *Journal of Environmental Monitoring* **11(2)**: 353-358.
- Celle-Jeanton, H., Y. Travi, M. D. Loye-Pilot, F. Huneau and G. Bertrand (2009). "Rainwater chemistry at a Mediterranean inland station (Avignon, France): local contribution versus long-range supply." *Atmospheric Research* **91(1)**: 118-126.
- Cénac, N. and M. Zéphoris (1992). *Une décennie de surveillance de l'acidité des précipitations en France*, Ministère de l'Équipement, du Logement et des Transports, Direction de la Météorologie nationale, Trappes. *Note technique n° 29*: 39 p.
- Cess, R. D., G. L. Potter, J. P. Blanchet, G. J. Boer, A. D. Del Genio, M. Déqué, V. Dymnikov, V. Galin, W. L. Gates, S. J. Ghan, J. T. Kiehl, A. A. Lacis, H. Le Treut, Z. X. Li, X. Z. Liang, B. J. McAvaney, V. P. Meleshko, J. F. B. Mitchell, J. J. Morcrette, D. A. Randall, L. Rikus, E. Roeckner, J. F. Royer, U. Schlese, D. A. Sheinin, A. Slingo, A. P. Sokolov, K. E. Taylor, W. M.

- Washington, R. T. Wetherald, I. Yagai and M. H. Zhang (1990). "Intercomparison and Interpretation of Climate Feedback Processes in 19 Atmospheric General Circulation Models." *Journal of Geophysical Research* **95**(D10): 16601-16615.
- Chandra Mouli, P., S. Venkata Mohan and S. J. Reddy (2005). "Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition." *Atmospheric Environment* **39**(6): 999-1008.
- Chantara, S. and N. Chunsuk (2008). "Comparison of wet-only and bulk deposition at Chiang Mai (Thailand) based on rainwater chemical composition." *Atmospheric Environment* **42**(22): 5511-5518.
- Charlson, R. J., J. E. Lovelock, M. O. Andreae and S. G. Warren (1987). "Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate." *Nature* **326**(6114): 655-661.
- Charlson, R. J. and H. Rodhe (1982). "Factors controlling the acidity of natural rainwater." *Nature* **295**(5851): 683-685.
- Charron, A., P. Coddeville, S. Sauvage, J. C. Galloo and R. Guillermo (2001). "Possible source areas and influential factors for sulphur compounds in Morvan, France." *Atmospheric Environment* **35**(8): 1387-1393.
- Charron, A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J. C. Galloo and R. Guillermo (1998). "Intercomparison between three receptor-oriented models applied to acidic species in precipitation." *Science of The Total Environment* **223**(1): 53-63.
- Charron, A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J. C. Galloo and R. Guillermo (2000). "A study of the source-receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France." *Atmospheric Environment* **34**(22): 3665-3674.
- Chattopadhyay, G., S. Chattopadhyay and P. Chakraborty (2012). "Principal component analysis and neurocomputing-based models for total ozone concentration over different urban regions of India." *Theoretical and Applied Climatology* **109**(1): 221-231.
- Chebbi, A. and P. Carlier (1996). "Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review." *Atmospheric Environment* **30**(24): 4233-4249.
- Chiapello, I. and C. Moulin (2002). "TOMS and METEOSAT satellite records of the variability of Saharan dust transport over the Atlantic during the last two decades (1979–1997)." *Geophysical Research Letters* **29**(8): 17-1-17-4.
- CITEPA (2012). *Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - séries sectorielles et analyses étendues*, Rapport National d'Inventaire, CITEPA: mise à jour avril 2012, 336 p.
- Clarisse, L., C. Clerbaux, F. Dentener, D. Hurtmans and P.-F. Coheur (2009). "Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations." *Nature Geosci* **2**(7): 479-483.
- Clarisse, L., M. W. Shephard, F. Dentener, D. Hurtmans, K. Cady-Pereira, F. Karagulian, M. Van Damme, C. Clerbaux and P.-F. Coheur (2010). "Satellite monitoring of ammonia: a case study of the San Joaquin Valley." *Journal of Geophysical Research* **115**(D13): D13302.
- Coddeville, P., A. Charron, H. Plaisance and J. C. Galloo (2002). "Détermination à l'aide d'un modèle récepteur des zones sources à l'origine des concentrations mesurées dans les précipitations collectées en trois sites du réseau MERA (France). ." *Revue des Sciences de l'Eau* **15** (Spécial): 205-227.
- Coggon, M. M., A. Sorooshian, Z. Wang, A. R. Metcalf, A. A. Frossard, J. J. Lin, J. S. Craven, A. Nenes, H. H. Jonsson, L. M. Russell, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2012). "Ship impacts on the marine atmosphere: insights into the contribution of shipping emissions to the properties of marine aerosol and clouds." *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**: 8439-8458.
- Colette, A., B. Bessagnet, R. Vautard, S. Szopa, S. Rao, S. Schucht, Z. Klimont, L. Menut, G. Clain, F. Meleux and L. Rouïl (2013). "European atmosphere in 2050, a regional air quality and climate perspective under CMIP5 scenarios." *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **13**: 6455-6499.
- Colette, A., C. Granier, Ø. Hodnebrog, H. Jakobs, A. Maurizi, A. Nyiri, B. Bessagnet, A. D'Angiola, M. D'Isidoro, M. Gauss, F. Meleux, M. Memmesheimer, A. Mieville, L. Rouïl, F. Russo, S. Solberg, F. Stordal and F. Tampieri (2011). "Air quality trends in Europe over the past decade: a first multi-model assessment." *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(11657-11678).

- Corvol, A., Ed. (2007). *Forêt et pollution*. Journée d'Etudes Environnement, Forêt et Société, XVIe-XXe siècle. Paris, IHMC-CNRS. Cahier d'Études n°17.
- Croisé, L., E. Ulrich, P. Duplat and O. Jaquet (2005). "Two independent methods for mapping bulk deposition in France." *Atmospheric Environment* **39**(21): 3923-3941.
- Cros, B., P. Durand, H. Cachier, P. Drobinski, E. Frejafon, C. Kottmeier, P. E. Perros, V. H. Peuch, J. L. Ponche, D. Robin, F. Said, G. Toupance and H. Wortham (2004). "The ESCOMPTE program: an overview." *Atmospheric Research* **69**(3-4): 241-279.
- Dämmgen, U., J. W. Erisman, J. N. Cape, L. Grünhage and D. Fowler (2005). "Practical considerations for addressing uncertainties in monitoring bulk deposition." *Environmental Pollution* **134**(3): 535-548.
- Dayan, U. and D. Lamb (2008). "Influences of atmospheric circulation on the variability of wet sulfate deposition." *International Journal of Climatology* **28**(10): 1315-1324.
- Dayan, U., B. Ziv, T. Shoob and Y. Enzel (2008). "Suspended dust over southeastern Mediterranean and its relation to atmospheric circulations." *International Journal of Climatology* **28**(7): 915-924.
- de Meij, A., A. Gzella, C. Cuvelier, P. Thunis, B. Bessagnet, J. F. Vinuesa, L. Menut and H. M. Kelder (2009). "The impact of MM5 and WRF meteorology over complex terrain on CHIMERE model calculations." *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(17): 6611.
- de Vos, T. and L. Zhang (2012). "High resolution mapping of total deposition of acidifying pollutants." *Atmospheric Environment* **57**(0): 80-90.
- de Vries, W. (1993). "Average critical loads for nitrogen and sulfur and its use in acidification abatement policy in the Netherlands." *Water, Air, and Soil Pollution* **68**(3-4): 399-434.
- de Vries, W. and M. Posch (2011). "Modelling the impact of nitrogen deposition, climate change and nutrient limitations on tree carbon sequestration in Europe for the period 1900-2050." *Environmental Pollution* **159**(10): 2289-2299.
- de Vries, W., G. J. Reinds, M. Posch, M. J. Sanz, G. H. M. Krause, V. Calatayud, J. P. Renaud, J. L. Dupouey, H. Sterba, E. M. Vel, M. Dobbertin, P. Gundersen and J. C. H. Voogd (2003). *Intensive Monitoring of Forest Ecosystems in Europe. Technical Report EC,UN/ECE 2003*. Brussels, Geneva: 163 p.
- de Vries, W., G. W. W. Wamelink, H. v. Dobben, J. Kros, G. J. Reinds, J. P. Mol-Dijkstra, S. M. Smart, C. D. Evans, E. C. Rowe, S. Belyazid, H. U. Sverdrup, A. v. Hinsberg, M. Posch, J. P. Hettelingh, T. Spranger and R. Bobbink (2010). "Use of dynamic soil-vegetation models to assess impacts of nitrogen deposition on plant species composition: an overview." *Ecological Applications* **20**(1): 60-79.
- Delhomme, J. P. *Applications de la théorie des variables régionalisées dans les sciences de l'eau (variabilité spatiale des grandeurs hydroclimatiques et hydrogéologiques et précision de leur connaissance)*. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 Ecole des Mines de Paris, (1976).
- Delmas, R., G. Mégie and V. H. Peuch (2005). *Physique et chimie de l'atmosphère*. Paris, Belin.
- Dentener, F. J. and P. J. Crutzen (1993). "Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols: impact on the global distributions of NO_x, O₃, and OH."
- Déqué, M. (2007). "Frequency of precipitation and temperature extremes over France in an anthropogenic scenario: Model results and statistical correction according to observed values." *Global and Planetary Change* **57**(1-2): 16-26.
- Derexel, M. P. *Etude des caractéristiques physico-chimiques des hydrométéores dans le massif Vosgien*. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, (1991).
- Derwent, R., D. S. Stevenson, R. M. Doherty, W. J. Collins, M. G. Sanderson, C. E. Johnson, J. Cofala, R. Mechler, M. Amann and F. Dentener (2005). "The contribution from shipping emissions to air quality and acid deposition in Europe." *Ambio* **34**(1): 54-59.
- Dillon, P., D. Jeffries, W. Snyder, R. Reid and N. Yan (1978). "Acidic Precipitation in South-Central Ontario: Recent Observations." *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* **35**(6): 809-815.
- Dise, N. B., J. J. Rothwell, V. Gauci, C. van der Salm and W. de Vries (2009). "Predicting dissolved inorganic nitrogen leaching in European forests using two independent databases." *Science of The Total Environment* **407**(5): 1798-1808.

- Downing, R. J., J. P. Hettelingh and P. A. M. de Smet (1993). *Calculation and mapping of critical loads in Europe*, CCE Status Report 1993, UN/ECE. Convention on long-range transboundary air pollution, National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, The Netherlands: 163 p.
- Draaijers, G. P. J., J. W. Erisman, G. Lövblad, T. Spranger and E. Vel (1998). *Quality and uncertainty aspects of forest deposition estimation using throughfall, stemflow and precipitation measurements*, TNO-Report TNO-MEP-R 98/093: 73 p.
- Driscoll, C. T., R. D. Fuller and W. D. Schecher (1989). "The role of organic acids in the acidification of surface waters in the Eastern U.S." *Water, Air, & Soil Pollution* **43**(1): 21-40.
- Droesbeke, J. J., M. Lejeune and G. Saporta (2006). *Analyse statistique des données spatiales*, Editions TECHNIP.
- Dulac, F., D. Tanré, G. Bergametti, P. Buat-Ménard, M. Desbois and D. Sutton (1992). "Assessment of the African airborne dust mass over the western Mediterranean Sea using Meteosat data." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **97**(D2): 2489-2506.
- Dupuy, D. and C. Helbert (2011). "DiceEval: Construction and evaluation of metamodels." *R package version 1.1*: <http://CRAN.R-project.org/package=DiceEval>.
- EANET (2012). *Data Report 2010*. Network Center for EANET.
- EMEP (1996). *EMEP manual for sampling and chemical analysis*, Norwegian Institute for Air Research, NILU. **EMEP/CCC-Report 1/95 O-7726**: 303 p.
- EMEP. (2005). "Quality assurance and quality control: detection limits and precision, representative for the 2005 data " Retrieved 25/07/2011, from <http://www.nilu.no/projects/ccc/ga/index.htm>.
- EMEP (2011). *Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe in 2009*. *EMEP Status Report 1/2011*.
- EMEP/CEIP (2012). *Emission data reported to CLRTAP in 2012*.
- Endresen, O., E. Sorgard, H. L. Behrens, P. O. Brett and I. S. A. Isaksen (2007). "A historical reconstruction of ships' fuel consumption and emissions." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **112**(D12301): 1-17.
- Erisman, J. W. and G. P. J. Draaijers (1995). *Atmospheric deposition in relation to acidification and eutrophication*, Studies in Environmental Science, Elsevier.
- Erisman, J. W., G. P. J. Draaijers, J. Duyzer, P. Hofschreuder, N. v. Leeuwen, F. Romer, W. Ruijgrok and G. P. Wyers (1994). *Contribution of aerosol deposition to atmospheric deposition and soil loads onto forests*. Bilthoven, The Netherlands, National Institute of Public Health and Environmental Pollution: 72.
- Erisman, J. W., H. Mols, P. Fonteijn, M. Geusebroek, G. Draaijers, A. Bleeker and D. van der Veen (2003). "Field intercomparison of precipitation measurements performed within the framework of the Pan European Intensive Monitoring Program of EU/ICP Forest." *Environmental Pollution* **125**(2): 139-155.
- EURACHEM (2000). *Guide ERACHEM/CITAC, Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques*. *Guide CITAC, 4*: 121.
- Eyring, V., I. S. A. Isaksen, T. Berntsen, W. J. Collins, J. J. Corbett, O. Endresen, R. G. Grainger, J. Moldanova, H. Schlager and D. S. Stevenson (2010). "Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping." *Atmospheric Environment* **44**(37): 4735-4771.
- Fagerli, H. and W. Aas (2008). "Trends of nitrogen in air and precipitation: Model results and observations at EMEP sites in Europe, 1980-2003." *Environmental Pollution* **154**(3): 448-461.
- Farquhar, G. D., P. M. Firth, R. Wetselaar and B. Weir (1980). "On the gaseous exchange of ammonia between leaves and the environment: determination of the ammonia compensation point." *Plant Physiology* **66**: 710-714.
- Fenn, M. E., J. O. Sickman, A. Bytnerowicz, D. W. Clow, N. P. Molotch, J. E. Pleim, G. S. Tonnesen, K. C. Weathers, P. E. Padgett, D. H. Campbell and H. L. Allan (2009). Methods for measuring atmospheric nitrogen deposition inputs in arid and montane ecosystems of Western North America. In *Developments in Environmental Science*, Elsevier. **Volume 9**: 179-228.
- Février, C., J. P. Party and A. Probst (1999). "Acidification des eaux de surface et charges critiques d'acidité: le cas du massif des Ardennes françaises." *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **328**(1): 29-35.

- Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts (1986). *Atmospheric chemistry - Fundamentals and experimental techniques.*, New York, Wiley.
- Fornaro, A. and I. G. R. Gutz (2006). "Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil. Part 3: Trends in precipitation chemistry during 1983-2003." *Atmospheric Environment* **40**(30): 5893-5901.
- Fowler, D. and J. N. Cape (1984). "The contamination of rain samples by dry deposition on rain collectors." *Atmospheric Environment (1967)* **18**(1): 183-189.
- Fowler, D., J. N. Cape, I. D. Leith, T. W. Choularton, M. J. Gay and A. Jones (1988). "The influence of altitude on rainfall composition at great dun fell." *Atmospheric Environment (1967)* **22**(7): 1355-1362.
- Fowler, D., R. Smith, J. Muller, J. N. Cape, M. Sutton, J. Erisman and H. Fagerli (2007). "Long Term Trends in Sulphur and Nitrogen Deposition in Europe and the Cause of Non-linearities." *Water, Air, & Soil Pollution: Focus* **7**(1): 41-47.
- Fowler, D., R. I. Smith, J. B. A. Muller, G. Hayman and K. J. Vincent (2005). "Changes in the atmospheric deposition of acidifying compounds in the UK between 1986 and 2001." *Environmental Pollution* **137**(1): 15-25.
- Frei, C. and C. Schar (2001). "Detection Probability of Trends in Rare Events: Theory and Application to Heavy Precipitation in the Alpine Region." *Journal of Climate* **14**(7): 1568-1584.
- Frei, C. and C. Schär (1998). "A precipitation climatology of the Alps from high-resolution rain-gauge observations." *International Journal of Climatology* **18**(8): 873-900.
- Freney, E. J., K. Sellegri, F. Canonaco, J. Boulon, M. Hervo, R. Weigel, J. M. Pichon, A. Colomb, A. S. H. Prevot and P. Laj (2011). "Seasonal variations in aerosol particle composition at the puy-de-Dome research station in France." *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(24): 13047-13059.
- Galloway, J. N. and G. E. Likens (1976). "Calibration of collection procedures for the determination of precipitation chemistry." *Water, Air, & Soil Pollution* **6**(2): 241-258.
- Galloway, J. N., G. E. Likens and E. S. Edgerton (1976a). "Acid Precipitation in the Northeastern United States: pH and Acidity." *Science (New York, N.Y.)* **194**(4266): 722-724.
- Galloway, J. N., G. E. Likens and E. S. Edgerton (1976b). "Hydrogen ion speciation in the acid precipitation of the northeastern United States." *Water, Air, & Soil Pollution* **6**(2): 423-433.
- Galloway, J. N., G. E. Likens, W. C. Keene and J. M. Miller (1982). "The composition of precipitation in remote areas of the world." *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres* **87**(NC11): 8771-8786.
- Galy-Lacaux, C., D. Laouali, L. Descroix, N. Gobron and C. Lioussé (2009). "Long term precipitation chemistry and wet deposition in a remote dry savanna site in Africa (Niger)." *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(5): 1579-1595.
- Gao, N., M.-D. Cheng and P. K. Hopke (1994). "Receptor modeling of airborne ionic species collected in SCAQS." *Atmospheric Environment* **28**(8): 1447-1470.
- Garland, J. A. and S. A. Penkett (1976). "Absorption of peroxy acetyl nitrate and ozone by natural surfaces." *Atmospheric Environment (1967)* **10**(12): 1127-1131.
- Geels, C., H. V. Andersen, C. A. Skjoth, J. H. Christensen, T. Ellermann, P. Lofstrom, S. Gyldenkaerne, J. Brandt, K. M. Hansen and L. Frohn (2012). "Improved modelling of atmospheric ammonia over Denmark using the coupled modelling system DAMOS." *Biogeosciences* **9**: 2625-2647.
- Geßler, A., M. Rienks and H. Rennenberg (2002). "Stomatal uptake and cuticular adsorption contribute to dry deposition of NH₃ and NO₂ to needles of adult spruce (*Picea abies*) trees." *New Phytologist* **156**(2): 179-194.
- Gest, J. *Etude de la conservation d'échantillons de pluie. Rapport de stage de Maîtrise de Chimie de Lille 1. Rapport de Maîtrise, Université des Sciences Technologiques de Lille, Ecole des Mines de Douai, (1996).*
- Gilbert, R. O. (1987). *Statistical methods for environmental pollution monitoring.* New-York, John Wiley & Sons, Inc.
- Grennfelt, P. and E. Thornelof (1992). *Critical loads for nitrogen. Report Nord 1992,41.* Nordic Council of Ministers, Copenhagen: 418 p.

- Grunhage, L., U. Dammggen, H. D. Haenel and H. J. Jager (1998). "Response of a grassland ecosystem to air pollutants. VI. The chemical climate: concentrations and potential flux densities of relevant criteria pollutants." *Environmental Pollution* **101**(2): 215-220.
- Hamilton, R. S. and R. M. Harrison (1991). *Highway pollution*, Studies in environmental science, Elsevier.
- Hao, J., S. Wang, B. Liu and K. He (2000). Designation of acid rain and SO₂ control zones and control policies in China. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Taylor & Francis. **35**: 1901-1914.
- Haren, R., G. Oldenborgh, G. Lenderink, M. Collins and W. Hazeleger (2012). "SST and circulation trend biases cause an underestimation of European precipitation trends." *Climate Dynamics* **40**(1-2): 1-20.
- Harrison, R. M. (1987). *Acid rain - Scientific and technical advances*. London, Selter Ltd.
- Heald, C. L., J. L. Collett Jr, T. Lee, K. B. Benedict, F. M. Schwandner, Y. Li, L. Clarisse, D. R. Hurtmans, M. Van Damme, C. Clerbaux, P. F. Coheur, S. Philip, R. V. Martin and H. O. T. Pye (2012). "Atmospheric ammonia and particulate inorganic nitrogen over the United States." *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**(21): 10295-10312.
- Hedin, L. O., G. E. Likens and F. H. Bormann (1987). "Decrease in precipitation acidity resulting from decreased SO₄²⁻ concentration." *Nature* **325**: 244-246.
- Hegg, D. A. and P. V. Hobbs (1978). "Oxidation of sulfur dioxide in aqueous systems with particular reference to the atmosphere." *Atmospheric Environment* **12**(1-3): 241-253.
- Helsel, D. R. (2005). *Nondetects and data analysis: Statistics for censored environmental data*. New Jersey, Wiley.
- Helsel, D. R. (2006). "Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it." *Chemosphere* **65**(11): 2434-2439.
- Helsel, D. R. and L. M. Frans (2006). "Regional Kendall Test for Trend." *Environmental Science & Technology* **40**(13): 4066-4073.
- Hettelingh, J.-P., R. J. Downing, P. A. M. de Smet and T. Schneider (1992). The critical loads concept for the control of acidification. In *Studies in Environmental Science*, Elsevier. **Volume 50**: 161-174.
- Hettelingh, J. P., M. Posch, P. A. M. De Smet and R. J. Downing (1995). "The use of critical loads in emission reduction agreements in Europe." *Water, Air, & Soil Pollution* **85**(4): 2381-2388.
- Hettelingh, J. P., M. Posch, J. Slootweg and A. C. Le Gall (2011). Revision of the Gothenburg protocol: environmental effects of GAINS scenarios developed during summer 2011. In *Modelling critical thresholds and temporal changes of geochemistry and vegetation diversity - CCE Status Report 2011*. M. Posch, Slootweg, J., Hettelingh, J.P., : 13-27.
- Hicks, B. B., D. D. Baldocchi, T. P. Meyers, R. P. Hosker and D. R. Matt (1987). "A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities." *Water, Air, & Soil Pollution* **36**(3): 311-330.
- Hirsch, R. M., J. R. Slack and R. A. Smith (1982). "Techniques of trend analysis for monthly water quality data." *Water Resources Research* **18**(1): 107-121.
- Hobbs, P. V. (1986). *Field studies of cloud chemistry and the relative importance of various mechanisms of the incorporation of sulfate and nitrate into cloud water*. Proc. NATO Advanced Study Institute on Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems, Corfu, Greece, NATO ASI Series.
- Hobbs, P. V., L. F. Radke, J. H. Lyons, R. J. Ferek, D. J. Coffman and T. J. Casadevall (1991). "Airborne measurements of particle and gas emissions from the 1990 volcanic eruptions of Mount Redoubt." *Journal of Geophysical Research* **96**(D10): 18735-18752.
- Hoffmann, M. R. and S. D. Boyce (1983). "Catalytic autoxidation of aqueous sulfur dioxide in relationship to atmospheric systems " *Advances in Environmental Science and Technology* **12**: 147-189.
- Hofken, K. D. (1983). Input of acidifiers and heavy metals to a german forest area due to dry and wet deposition. In *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*. B. Ulrich and J. Pankrath, Springer Netherlands: 57-64.

- Hole, L. and M. Engardt (2008). "Climate change impact on atmospheric nitrogen deposition in northwestern Europe: a model study." *AMBIO: A Journal of the Human Environment* **37**(1): 9-17.
- Holland, D. M., P. P. Principe and J. E. Sickles II (1998). "Trends in atmospheric sulfur and nitrogen species in the eastern United States for 1989-1995." *Atmospheric Environment* **33**(1): 37-49.
- Honoré, C., L. Rouil, R. Vautard, M. Beekmann, B. Bessagnet, A. Dufour, C. Elichegaray, J.-M. Flaud, L. Malherbe, F. Meleux, L. Menut, D. Martin, A. Peuch, V.-H. Peuch and N. Poisson (2008). "Predictability of European air quality: Assessment of 3 years of operational forecasts and analyses by the PREV'AIR system." *Journal of Geophysical Research* **113**(D4): D04301.
- Hov, O. and B. A. Hjollo (1994). "Transport distance of ammonia and ammonium in Northern Europe: 2. Its relation to emissions of SO₂ and NO_x." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **99**(D9): 18749-18755.
- Huang, X., Y. Song, M. Li, J. Li, Q. Huo, X. Cai, T. Zhu, M. Hu and H. Zhang (2012). "A high-resolution ammonia emission inventory in China." *Global Biogeochem. Cycles* **26**(1): GB1030.
- Huebert, B. J. and C. H. Robert (1985). "The dry deposition of nitric acid to grass." *Journal of Geophysical Research* **90**(D1): 2085-2090.
- Hurrell, J. W., M. P. Hoerling, C. K. Folland and R. P. Pearce (2002). Climatic variability over the North Atlantic. In *International Geophysics*, Academic Press. **Volume 83**: 143-151.
- ICPF (2010). *Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests*, UNECE, ICP Forests, Federal Research Centre for Forestry and Forest Products (BFH), Hamburg, Germany. ISBN: 978-3-926301-03-1.
- IPCC (2007). *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. P. Forster, Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T. K., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., Van Dorland, R. [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Isaksen, I. S. A., C. Granier, G. Myhre, T. K. Berntsen, S. B. Dalsoren, M. Gauss, Z. Klimont, R. Benestad, P. Bousquet, W. Collins, T. Cox, V. Eyring, D. Fowler, S. Fuzzi, P. Jöckel, P. Laj, U. Lohmann, M. Maione, P. Monks, A. S. H. Prevot, F. Raes, A. Richter, B. Rognerud, M. Schulz, D. Shindell, D. S. Stevenson, T. Storelmo, W. C. Wang, M. van Weele, M. Wild and D. Wuebbles (2009). "Atmospheric composition change: Climate-Chemistry interactions." *Atmospheric Environment* **43**(33): 5138-5192.
- ISO/CEI-99:2007 (2007). *Vocabulaire international de métrologie - Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)*.
- Izquierdo, R., A. Avila and M. Alarcon (2012). "Trajectory statistical analysis of atmospheric transport patterns and trends in precipitation chemistry of a rural site in NE Spain in 1984-2009." *Atmospheric Environment* **61**(0): 400-408.
- Jacob, D. J., J. M. Waldman, J. W. Muncer and M. R. Hoffmann (1985). "Chemical composition of fogwater collected along the California coast." *Environmental Science and Technology* **8**: 730-736.
- Jaquet, O. (2006). *Cartographie géostatistique multivariable : dépôts atmosphériques 1999-2004*, AF-Consult Switzerland Ltd. **Report 3826/001**: 43 p.
- Jenkins, A., B. J. Cosby, R. C. Ferrier, T. Larssen and M. Posch (2003). "Assessing emission reduction targets with dynamic models: deriving target load functions for use in integrated assessment." *Hydrology and Earth System Sciences* **7**(4): 609-617.
- Jericevic, A., L. Kraljevic, B. Grisogono, H. Fagerli and Z. Vecenaj (2010). "Parameterization of vertical diffusion and the atmospheric boundary layer height determination in the EMEP model." *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**(2): 341-364.
- Johns, T., J. F. Royer, I. Höschel, H. Huebener, E. Roeckner, E. Manzini, W. May, J. L. Dufresne, O. Otterå, D. van Vuuren, D. Salas y Melia, M. Giorgetta, S. Denvil, S. Yang, P. Fogli, J. Körper,

- J. Tjiputra, E. Stehfest and C. Hewitt (2011). "Climate change under aggressive mitigation: the ENSEMBLES multi-model experiment." *Climate Dynamics* **37**(9): 1975-2003.
- Joly, D., T. Brossard, H. Cardot, J. Cavailles, M. Hilal and P. Wavresky (2010). "Les types de climats en France, une construction spatiale." *Cybergeo : European Journal of Geography, Cartographie, Imagerie, SIG*(article 501).
- Jung, J., H. Furutani and M. Uematsu (2011). "Atmospheric inorganic nitrogen in marine aerosol and precipitation and its deposition to the North and South Pacific Oceans." *Journal of Atmospheric Chemistry* **68**(2): 157-181.
- Kandler, K., L. Schutz, C. Deutscher, M. Ebert, H. Hofmann, S. Jackel, R. Jaenicke, P. Knippertz, K. Lieke, A. Massling, A. Petzold, A. Schladitz, B. Weinzierl, A. Wiedensohler, S. Zorn and S. Weinbruch (2009). "Size distribution, mass concentration, chemical and mineralogical composition and derived optical parameters of the boundary layer aerosol at Tinfou, Morocco, during SAMUM 2006." *Tellus B* **61**(1): 32-50.
- Keene, W. C. and J. N. Galloway (1984). "Organic acidity in precipitation of North America." *Atmospheric Environment* (1967) **18**(11): 2491-2497.
- Keene, W. C., A. A. P. Pszenny, J. N. Galloway and M. E. Hawley (1986). "Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation." *Journal of Geophysical Research* **91**(D6): 6647-6658.
- Klein Tank, A. M. G. and G. P. Konnen (2003). "Trends in indices of daily temperature and precipitation extremes in Europe 1946-1999." *Journal of Climate* **16**(22): 3665-3680.
- Klein Tank, A. M. G., J. B. Wijngaard, G. P. Konnen, R. Bohm, G. Demaree, A. Gocheva, M. Mileta, S. Pashiardis, L. Hejkrlik, C. Kern-Hansen, R. Heino, P. Bessemoulin, G. Muller-Westermeier, M. Tzanakou, S. Szalai, T. Palsdottir, D. Fitzgerald, S. Rubin, M. Capaldo, M. Maugeri, A. Leitass, A. Bukantis, R. Aberfeld, A. F. V. Van Engelen, E. Forland, M. Miletus, F. Coelho, C. Mares, V. Razuvaev, E. Nieplova, T. Cegnar, J. A. Lopez, B. Dahlstrom, A. Moberg, W. Kirchhofer, A. Ceylan, O. Pachaliuk, L. V. Alexander and P. Petrovic (2002). "Daily dataset of 20th-century surface air temperature and precipitation series for the European Climate Assessment." *International Journal of Climatology* **22**(12): 1441-1453.
- Klimont, Z., S. J. Smith and J. Cofala (2013). "The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000-2011 emissions." *Environmental Research Letters* **8**(1): 014003.
- Konovalov, I. B., M. Beekmann, F. Meleux, A. Dutot and G. Foret (2009). "Combining deterministic and statistical approaches for PM10 forecasting in Europe." *Atmospheric Environment* **43**(40): 6425-6434.
- Krupa, S. V. (2002). "Sampling and physico-chemical analysis of precipitation: a review." *Environmental Pollution* **120**(3): 565-594.
- Krupa, S. V. (2003). "Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review." *Environmental Pollution* **124**(2): 179-221.
- Kulshrestha, U. C., A. K. Sarkar, S. S. Srivastava and D. C. Parashar (1995). "Wet-only and bulk deposition studies at New Delhi (India)." *Water, Air, and Soil Pollution* **85**(4): 2137-2142.
- Lahaye de Micheaux, P., R. Drouilhet and B. Liqueur (2011). *Le logiciel R : maîtriser le langage : effectuer des analyses statistiques*, Springer Paris.
- Lamb, D. and V. Bowersox (2000). "The national atmospheric deposition program: an overview." *Atmospheric Environment* **34**(11): 1661-1663.
- Langner, J., R. Bergstrom and V. Foltescu (2005). "Impact of climate change on surface ozone and deposition of sulphur and nitrogen in Europe." *Atmospheric Environment* **39**(6): 1129-1141.
- Latysh, N. and G. Wetherbee (2012). "Improved mapping of National Atmospheric Deposition Program wet-deposition in complex terrain using PRISM-gridded data sets." *Environmental Monitoring and Assessment* **184**(2): 913-928.
- Laurent, B., M. Marticorena, G. Bergametti, I. Tegen, K. Schepanski and B. Heinold (2009). "Modelling mineral dust emissions" *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* **7**: 1-10.
- Le Gall, A. C. (2004). *Effets des dépôts atmosphériques de soufre et d'azote sur les osls et eaux douces en France*, INERIS: 112.
- Le Guen, M. (2001). "La boîte à moustaches de TUKEY: un outil pour initier à la statistique." *Statistiquement Vôtre - SFDS* **4**.

- Lebart, L., M. Piron and A. Morineau (2006). *Statistique exploratoire multidimensionnelle (visualisation et inférence en fouille de données)*, Dunod.
- Lee, D. S. and J. W. S. Longhurst (1992). "A comparison between wet and bulk deposition at an urban site in the U.K." *Water, Air, & Soil Pollution* **64**(3): 635-648.
- Lee, Y. N. and S. E. Schwartz (1983). *Kinetics of oxidation of aqueous sulfur (IV) by nitrogen dioxide* Santa Monica, CA, USA, Elsevier Science Publ Co.
- Leeuwen, E. P. v., C. Potma, G. P. J. Draaijers, J. W. Erisman and W. A. J. v. Pul (1995). *European deposition maps based on measurements*. N. I. o. P. H. a. t. Environmnet. Bilthoven, The Netherlands: 73.
- Lehmann, C. M. B., V. C. Bowersox, R. S. Larson, S. M. Larson, P. Brimblecombe, H. Hara, D. Houle and M. Novak (2007). Monitoring long-term trends in sulfate and ammonium in US precipitation: results from the National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network. In *Acid Rain - Deposition to Recovery*. P. Brimblecombe, H. Hara, D. Houle and M. Novak, Springer Netherlands: 59-66.
- Lehmann, C. M. B., V. C. Bowersox and S. M. Larson (2005). "Spatial and temporal trends of precipitation chemistry in the United States, 1985-2002." *Environmental Pollution* **135**(3): 347-361.
- Lenderink, G., E. Meijgaard and F. Selten (2009). "Intense coastal rainfall in the Netherlands in response to high sea surface temperatures: analysis of the event of August 2006 from the perspective of a changing climate." *Climate Dynamics* **32**(1): 19-33.
- Lenhart, L. and R. Friedrich (1995). "European emission data with high temporal and spatial resolution." *Water, Air, and Soil Pollution* **85**(4): 1897-1902.
- Leroy, M. (2000). *Estimation de l'incertitude de mesure des précipitations*. Note Interne de la Direction des Systèmes d'Observation, Météo-France. **42**: 12.
- Leroy, M. and P. Gregoire (2005). "Mesures en météorologie." *Techniques de l'ingénieur : Caractérisation des fluides*(base documentaire : TIB540DUO, ref. article : r3050).
- Levine, J. S., E. L. Winstead, D. A. B. Parsons, M. C. Scholes, R. J. Scholes, W. R. Cofer, D. R. Cahoon and D. I. Sebacher (1996). "Biogenic soil emissions of nitric oxide (NO) and nitrous oxide (N₂O) from savannas in South Africa: the impact of wetting and burning." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **101**(D19): 23689-23697.
- Libiseller, C. and A. Grimvall (2002). "Performance of partial Mann-Kendall tests for trend detection in the presence of covariates." *Environmetrics* **13**(1): 71-84.
- Likens, G. E., F. H. Bormann and N. M. Johnson (1972). "Acid Rain." *Environment: Science and Policy for Sustainable Development* **14**(2): 33-40.
- Liu, J., D. L. Mauzerall and L. W. Horowitz (2008). "Source-receptor relationships between East Asian sulfur dioxide emissions and Northern Hemisphere sulfate concentrations." *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**(13): 3721-3733.
- Liu, S. H., J. C. Lu, D. W. Kolpin and W. Q. Meeker (1997). "Analysis of environmental data with censored observations." *Environmental Science & Technology* **31**(12): 3358-3362.
- López-Moreno, J. I., S. M. Vicente-Serrano, M. Angulo-Martínez, S. Beguería and A. Kenawy (2009). "Trends in daily precipitation on the northeastern Iberian Peninsula, 1955-2006." *International Journal of Climatology* **30**(7): 1026-1041.
- Loubet, B., W. A. H. Asman, M. R. Theobald, O. Hertel, Y. S. Tang, P. Robin, M. Hassouna, U. Dammgén, S. Genermont, P. Cellier, M. A. Sutton, S. Reis and S. M. H. Baker (2009). Ammonia Deposition Near Hot Spots: Processes, Models and Monitoring Methods. In *Atmospheric ammonia: detecting emission changes and environmental impacts*. R. S. Sutton MA, Baker M (Eds.), Springer Netherlands: 205-267.
- Lovblad, G., L. Tarrason, K. Torseth and S. Dutchak (2004). *EMEP Assessment, Part I, European Perspective*. e. met.no. Oslo.
- Lovett, G. M., A. W. Thompson, J. B. Anderson and J. J. Bowser (1999). "Elevational patterns of sulfur deposition at a site in the Catskill Mountains, New York." *Atmospheric Environment* **33**(4): 617-624.
- Loye-Pilot, M. D., J. M. Martin and J. Morelli (1990). "Atmospheric input of inorganic nitrogen to the Western Mediterranean." *Biogeochemistry* **9**(2): 117-134.

- Loye-Pilot, M. D. and J. Morelli (1988). "Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols." *Journal of Aerosol Science* **19**(5): 577-585.
- Lu, Z., D. G. Streets, Q. Zhang, S. Wang, G. R. Carmichael, Y. F. Cheng, C. Wei, M. Chin, T. Diehl and Q. Tan (2010). "Sulfur dioxide emissions in China and sulfur trends in East Asia since 2000." *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**(4): 8657-8715.
- Lynch, J. A., J. W. Grimm and V. C. Bowersox (1995). "Trends in precipitation chemistry in the United States: A national perspective, 1980-1992." *Atmospheric Environment* **29**(11): 1231-1246.
- Maahs, H. G. (1983). "Kinetics and mechanism of the oxidation of S(IV) by ozone in aqueous solution with particular reference to SO₂ conversion in nonurban tropospheric clouds." *Journal of Geophysical Research* **88**(C15): 10721-10732.
- Maitat, O., J.-P. Boudot, D. Merlet and J. Rouiller (2000). "Aluminium chemistry in two contrasted acid forest soils and headwater streams impacted by acid deposition, Vosges mountains, N.E. France." *Water, Air, and Soil Pollution* **117**(1-4): 217-243.
- Makridakis, S., S. C. Wheelwright and R. J. Hyndman (1998). *Forecasting : methods and applications*, John Wiley & Sons, Inc.
- Malherbe, L. and L. Rouil (2003). *Méthodes de représentation de la qualité de l'air. Rapport de l'INERIS dans le cadre du LCSQA*, Convention 115/2003. INERIS DRC-03-45597-LR1-LMa-LCSQA-n°140_v1.
- Mann, H. B. (1945). "Nonparametric tests against trend." *Econometrica* **13**(3): 245-259.
- Mansat, A., S. Leguédois and A. Probst (2009). *Méthodologie de spatialisation pour la modélisation des charges critiques en azote atmosphérique eutrophisant pour les écosystèmes terrestres français. Comparaison d'un zonage géographique ciblé (espaces Natura 2000) et d'un zonage géographique continu (unités écosystémiques)*, Rapport final de contrat CNRS-INERIS, décembre 2009: 44 p.
- Marchetto, A., R. Mosello, G. Tartan, J. Derome, K. Derome, P. Sorsa, N. König, N. Clarke and E. Ulrich (2006). *Atmospheric deposition and soil solution Working Ring Test 2005 - Laboratory ring test for deposition and soil solution sample analyses between the countries participating in the ICP Forests level II monitoring programme*, Office National des Forêts: 85 p.
- Marchetto, A., M. Rogora and S. Arisci (2013). "Trend analysis of atmospheric deposition data: A comparison of statistical approaches." *Atmospheric Environment* **64**(0): 95-102.
- Mari, C., J. P. Chaboureau, J. P. Pinty, J. Duron, P. Mascart, J. P. Cammas, F. Gheusi, T. Fehr, H. Schlager, A. Roiger, M. Lichtenstein and P. Stock (2006). "Regional lightning NO_x sources during the TROCCINOX experiment." *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**: 5559-5572.
- Martin, L. R. (1984). *Kinetic studies of sulfite oxidation in aqueous solutions. In SO₂, NO, and NO₂ oxidation mechanisms - Atmospheric considerations, Acid Precipitation Series*.
- Martin, L. R. and D. E. Damschen (1981). "Aqueous oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH." *Atmospheric Environment* **15**(9): 1615-1621.
- Massabuau, J. C., A. Probst and F. Guerold (1995). Critical loads of acidity to stream waters in the Vosges mountains: biological criteria. In *Forest decline and atmospheric deposition effects in the french mountain*. Berlin, Germany, Springer-Verlag, G. Landmann and M. Bonneau eds.: 387-393.
- Matheron, G. (1971). "The theory of regionalized variables and its applications." *Cahiers du Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau* **5**(Fontainebleau, France).
- McCollister, G. M. and K. R. Wilson (1975). "Linear stochastic models for forecasting daily maxima and hourly concentrations of air pollutants." *Atmospheric Environment* (1967) **9**(4): 417-423.
- McFadyen, G. G. and J. N. Cape (1999). "Physical and chemical influences on PAN concentrations at a rural site." *Atmospheric Environment* **33**(18): 2929-2940.
- McInnes, L., D. Covert and B. Baker (1997). "The number of sea-salt, sulfate, and carbonaceous particles in the marine atmosphere." *Tellus B* **49**(3): 300-313.
- Menu, L., B. Bessagnet, D. Khvorostyanov, M. Beekmann, A. Colette, I. Coll, G. Curci, G. Foret, A. Hodzic, S. Mailler, F. Meleux, J.-L. Monge, I. Pison, S. Turquety, M. Valari, R. Vautard and M. G. Vivanco (2013). "Regional atmospheric composition modeling with CHIMERE." *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **6**: 203-329.

- Merz, P. H., L. J. Painter and P. R. Ryason (1972). "Aerometric data analysis: time series analysis and forecast and an atmospheric smog diagram." *Atmospheric Environment* (1967) **6**(5): 319-342.
- Metzger, S., F. Dentener, S. Pandis and J. Lelieveld (2002). "Gas/aerosol partitioning: 1. A computationally efficient model." *Journal of Geophysical Research* **107**(D16): 4312.
- Mezdour, A., J. Duvernoy, C. Thibord and A. Dubois (2005). *Uncertainties of measurements in Metro-France's monitoring of the chemical composition of precipitation. World Meteorological Organization Technical Conference on Meteorological and Environmental Instruments and Methods of Observation (TECO 2005)*. Bucarest 4-7 mai 2005.
- Moisselin, J.-M., M. Schneider, C. Canellas and O. Mestre (2002). "Les changements climatiques en France au XX^{ème} siècle. Etude des longues séries homogénéisées de données de température et de précipitations." *La Météorologie* **38**: 45-56.
- Moller, D. (1990). "The Na/Cl ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle." *Tellus B* **42**(3): 254-262.
- Moncoulon, D., A. Probst and L. Martinson (2007). "Modeling acidification recovery on threatened ecosystems: application to the evaluation of the Gothenburg Protocol in France." *Water, Air, & Soil Pollution: Focus* **7**(1): 307-316.
- Moncoulon, D., A. Probst and J. P. Party (2004). "Weathering, atmospheric deposition and vegetation uptake: role for ecosystem sensitivity to acid deposition and critical load." *Comptes Rendus Geosciences* **336**(16): 1417-1426.
- Monks, P. S., C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M. L. Williams, H. Akimoto, M. Amann, A. Baklanov, U. Baltensperger, I. Bey, N. Blake, R. S. Blake, K. Carslaw, O. R. Cooper, F. Dentener, D. Fowler, E. Fragkou, G. J. Frost, S. Generoso, P. Ginoux, V. Grewe, A. Guenther, H. C. Hansson, S. Henne, J. Hjorth, A. Hofzumahaus, H. Huntrieser, I. S. A. Isaksen, M. E. Jenkin, J. Kaiser, M. Kanakidou, Z. Klimont, M. Kulmala, P. Laj, M. G. Lawrence, J. D. Lee, C. Liousse, M. Maione, G. McFiggans, A. Metzger, A. Mieville, N. Moussiopoulos, J. J. Orlando, C. D. O'Dowd, P. I. Palmer, D. D. Parrish, A. Petzold, U. Platt, U. Poschl, A. S. H. Prevot, C. E. Reeves, S. Reimann, Y. Rudich, K. Sellegri, R. Steinbrecher, D. Simpson, H. ten Brink, J. Theloke, G. R. van der Werf, R. Vautard, V. Vestreng, C. Vlachokostas and R. von Glasow (2009). "Atmospheric composition change - global and regional air quality." *Atmospheric Environment* **43**(33): 5268-5350.
- Mosello, R., M. C. Brizzio, D. Kotzias, A. Marchetto, D. Rembges and G. Tartari (2002). "The chemistry of atmospheric deposition in Italy in the framework of the National Programme for Forest Ecosystems Control (CONECOFOR)." *Journal of Limnology* **61**(No 1S): 77-92.
- Mosello, R., A. Marchetto and G. Tartari (1988). "Bulk and wet atmospheric deposition chemistry at pallanza (N. Italy)." *Water, Air, & Soil Pollution* **42**(1): 137-151.
- Moss, R. H., J. A. Edmonds, K. A. Hibbard, M. R. Manning, S. K. Rose, D. P. van Vuuren, T. R. Carter, S. Emori, M. Kainuma, T. Kram, G. A. Meehl, J. F. B. Mitchell, N. Nakicenovic, K. Riahi, S. J. Smith, R. J. Stouffer, A. M. Thomson, J. P. Weyant and T. J. Wilbanks (2010). "The next generation of scenarios for climate change research and assessment." *Nature* **463**(7282): 747-756.
- Moulin, C., C. E. Lambert, U. Dayan, V. Masson, M. Ramonet, P. Bousquet, M. Legrand, Y. J. Balkanski, W. Guelle, B. Marticorena, G. Bergametti and F. Dulac (1998). "Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere." *Journal of Geophysical Research* **103**(D11): 13137-13144.
- Moulin, C., C. E. Lambert, F. Dulac and U. Dayan (1997). "Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation." *Nature* **387**(6634): 691-694.
- Mozurkewich, M. (1993). "The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size." *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **27**(2): 261-270.
- Muller, M. (1984). *Livre blanc sur les pluies acides: première approche scientifique du problème en France, République Française, Secrétariat d'Etat à l'Environnement et à la Qualité de Vie, Service de la Recherche, des Etudes et du Traitement de l'Information sur l'Environnement, Direction de la Prévention des Pollutions: 253 p.*

- Munger, J. W. and S. J. Eisenreich (1983). "Continental-scale variations in precipitation chemistry." *Environmental Science & Technology* **17**(1): 32A-42A.
- Nakache, J. P. and J. Confais (2004). *Approche pragmatique de la classification : arbres hiérarchiques, partitionnements*, Editions TECHNIP.
- Neff, J. C., E. A. Holland, F. J. Dentener, W. H. McDowell and K. M. Russell (2002). "The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: A missing piece of the nitrogen cycle?" *Biogeochemistry* **57-58**(1): 99-136.
- NF-ENV-13005 (1999). *Guide pour l'expression de l'incertitude*. N. ENV, AFNOR. NFEN13005:105.
- Nickerson, D. M. and B. C. Madsen (2005). "Nonlinear regression and ARIMA models for precipitation chemistry in East Central Florida from 1978 to 1997." *Environmental Pollution* **135**(3): 371-379.
- Nicolas, J., M. Chiari, J. Crespo, N. Galindo, F. Lucarelli, S. Nava and E. Yubero (2011). "Assessment of potential source regions of PM_{2.5} components at a southwestern Mediterranean site." *Tellus B* **63**(1): 96-106.
- Nielsen, T., K. Pilegaard, A. H. Egelov, K. Granby, P. Hummelshoj, N. O. Jensen and H. Skov (1996). "Atmospheric nitrogen compounds: occurrence, composition and deposition." *Science of The Total Environment* **189-190**(0): 459-465.
- Nilles, M. A., J. D. Gordon and L. J. Schroder (1994). "The precision of wet atmospheric deposition data from National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network sites determined with collocated samplers." *Atmospheric Environment* **28**(6): 1121-1128.
- Nilsson, J. and P. Grennfelt (1988). *Critical loads for sulfur and nitrogen*, Miljörappport (Environmental report) 1998,15, Nordic Council of Minister, Copenhagen: 418 p.
- Nilsson, S. I. and B. Bergkvist (1983). "Aluminium chemistry and acidification processes in a shallow podzol on the Swedish westcoast." *Water, Air, and Soil Pollution* **20**(3): 311-329.
- O'Dowd, C. D. and G. De Leeuw (2007). "Marine aerosol production: A review of the current knowledge." *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **365**(1856): 1753-1774.
- Odèn, S. (1968). *The Acidification of Air and Precipitation and Its Consequences on the Natural Environment*. Bulletin 1, Swedish National Science Research Council, Ecology Committee.
- Ohara, T., H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan and T. Hayasaka (2007). "An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980–2020." *Atmospheric Chemistry and Physics* **7**: 4419-4444.
- Ouimet, R., P. Arp, S. Watmough, J. Aherne and I. DeMerchant (2006). "Determination and Mapping Critical Loads of Acidity and Exceedances for Upland Forest Soils in Eastern Canada." *Water, Air, & Soil Pollution* **172**(1): 57-66.
- Pagé, C. and L. Terray (2010). *Nouvelles projections climatiques à échelle fine sur la France pour le 21ème siècle : les scénarii SCRATCH2010*. Technical Report TR/CMGC/10/58. SUC au CERFACS, URA CERFACS/CNRS No1875CS. Toulouse, France.
- Pagé, C., L. Terray and J. Boé (2009). *Dsclim: a software package to downscale climate scenarios at regional scale using a weather-typing based statistical methodology*. Report TR/CMGC/09/21. Toulouse, France, SUC au CERFACS, URA CERFACS/CNRS No1875.
- Painter, H. and J. Loveless (1983). "Effect of temperature and pH value on the growth-rate constants of nitrifying bacteria in the activated-sludge process." *Water Research* **17**(3): 237-248.
- Palani, S., P. Tkalich, R. Balasubramanian and J. Palanichamy (2011). "ANN application for prediction of atmospheric nitrogen deposition to aquatic ecosystems." *Marine Pollution Bulletin* **62**(6): 1198-1206.
- Pannatier, E., A. Thimonier, M. Schmitt, L. Walthert and P. Waldner (2011). "A decade of monitoring at Swiss Long-Term Forest Ecosystem Research (LWF) sites: can we observe trends in atmospheric acid deposition and in soil solution acidity?" *Environmental Monitoring and Assessment* **174**(1-4): 3-30.
- Pardo, L. H., M. E. Fenn, C. L. Goodale, L. H. Geiser, C. T. Driscoll, E. B. Allen, J. S. Baron, R. Bobbink, W. D. Bowman, C. M. Clark, B. Emmett, F. S. Gilliam, T. L. Greaver, S. J. Hall, E. A. Lilleskov, L. Liu, J. A. Lynch, K. J. Nadelhoffer, S. S. Perakis, M. J. Robin-Abbott, J. L. Stoddard, K. C. Weathers and R. L. Dennis (2011). "Effects of nitrogen deposition and

- empirical nitrogen critical loads for ecoregions of the United States.* Ecological Applications **21**(8): 3049-3082.
- Party, J.-P., A. Probst, A. L. Thomas and E. Dambrine (2001a). "Calcul et cartographie des charges critiques azotées en France: application de la méthode empirique." Pollution Atmosphérique **172**: 531-544.
- Party, J.-P., A. Probst, A. L. Thomas and E. Dambrine (2001b). "Charges critiques d'acidité en polluants atmosphériques en France: conséquences vis à vis des sols et des peuplements forestiers." Pollution Atmosphérique **172**: 519-527.
- Party, J., A. Probst, E. Dambrine and A. Thomas (1995). "Critical loads of acidity to surface waters in the Vosges massif (north-east of France)." Water, Air, and Soil Pollution **85**(4): 2407-2412.
- Party, J. P. Acidification des sols et des eaux de surface des écosystèmes forestiers français: facteurs, mécanismes et tendances. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg 1, Centre de Géochimie de la Surface, (1999).
- Party, J. P., A. L. Thomas, A. Probst, E. Dambrine and J. M. Stussi (1999). Cartographie des calculs de charges critiques acides et azotées pour la France. Rapport ADEME: 73 p.
- Pascaud, A., O. Roustant, S. Sauvage and P. Coddeville (2011). Un modèle de régression pour données censurées de retombées atmosphériques. Actes du colloque Les STIC pour l'Environnement: 71-84.
- Peiffer, M., V. Badeau, N. Breda and E. Ulrich (2008). RENECOFOR - Suivi de la météorologie forestière locale (France et Grand-Duché de Luxembourg) - Bilan de la période 1995-2004, Editeur: Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques: 313 p.
- Perez, P. and J. Reyes (2006). "An integrated neural network model for PM10 forecasting." Atmospheric Environment **40**(16): 2845-2851.
- Plaisance, H., P. Coddeville, R. Guillermo and I. Roussel (1996a). "Spatial variability and source identification of rural precipitation chemistry in France." Science of The Total Environment **180**(3): 257-270.
- Plaisance, H., P. Coddeville, I. Roussel and R. Guillermo (1996b). "A Qualitative Determination of the Source Locations of Precipitation Constituents in Morvan, France." Environmental Technology **17**(9): 977-986.
- Plaisance, H., L. Depelchin, F. Bouchahdane and S. Sauvage (1999). Etablissement d'un protocole d'utilisation des tubes à diffusion : intercomparaison de tubes à diffusion NO₂ et tests de méthodes géostatistiques d'interpolation. Etude n°7 du Rapport d'activité de l'Ecole des Mines de Douai, Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air. Convention 18/98.
- Plaisance, H., S. Sauvage, P. Coddeville and R. Guillermo (1998). "A comparison of precipitation sensors used on the wet-only collectors." Environmental Monitoring and Assessment **51**(3): 657-671.
- Plaut, G. and E. Simonnet (2001). "Large-scale circulation classification, weather regimes, and local climate over France, the Alps and Western Europe." Climate Research **17**(3): 303-324.
- Posch, M. (2002). "Impacts of climate change on critical loads and their exceedances in Europe." Environmental Science & Policy **5**(4): 307-317.
- Posch, M., J. Aherne, M. Forsius and M. Rask (2012a). "Past, Present, and Future Exceedance of Critical Loads of Acidity for Surface Waters in Finland." Environmental Science & Technology **46**(8): 4507-4514.
- Posch, M., J. Aherne and J.-P. Hettelingh (2011). "Nitrogen critical loads using biodiversity-related critical limits." Environmental Pollution **159**(10): 2223-2227.
- Posch, M., P. A. M. De Smet, J. P. Hettelingh and R. J. Downing (1995). Calculation and mapping of critical thresholds in Europe. Status report 1995. Rep. No. RIVM 259101004, Coordination Center for Effects Report, Working group on effects of the Convention on long range transboundary air pollution, RIVM, Bilthoven, the Netherlands: 204 p.
- Posch, M., P. A. M. De Smet, J. P. Hettelingh and R. J. Downing (2003). Modelling and Mapping of Critical Thresholds in Europe: Status report 2003. Rep. No. RIVM 259101013/2003, Coordination Center for Effects Report, Working group on effects of the Convention on long range transboundary air pollution, RIVM, Bilthoven, the Netherlands: 138 p.
- Posch, M., J. P. Hettelingh and P. A. M. De Smet (2001). "Characterization of critical load exceedances in Europe." Water, Air, & Soil Pollution **130**(1): 1139-1144.

- Posch, M., J. P. Hettelingh and J. Slootweg (2012b). Assessing NEC Directive objectives for acidification and eutrophication with 2001 and present knowledge. In Modelling and mapping of atmospherically-induced ecosystem impacts in Europe: CCE Status Report 2012. Bilthoven, The Netherlands, M. Posch, J. Slootweg, J.-P. Hettelingh (eds): 31-39.
- Posch, M. and G. J. Reinds (2009). "A very simple dynamic soil acidification model for scenario analyses and target load calculations." Environmental Modelling & Software **24**(3): 329-340.
- Probst, A., E. Bortoluzzi and A. Mansat (2010). French National Focal Center report. In Progress in the modelling of critical thresholds and dynamic modelling, including impacts on vegetation in Europe: CCE Status Report 2010. Bilthoven, The Netherlands, J. Slootweg, J.-P. Hettelingh, M. Posch (eds): 137-143.
- Probst, A., E. Dambrine, D. Viville and B. Fritz (1990). "Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges Massif, France)." Journal of Hydrology **116**(1-4): 101-124.
- Probst, A., D. Moncoulon and J. P. Party (2005). French National Focal Center report. In European Critical loads and Dynamic Modelling: CCE Status Report 2005. Bilthoven, The Netherlands, M. Posch, J. Slootweg, J.-P. Hettelingh (eds): pp 109-115.
- Prybutok, V. R., J. Yi and D. Mitchell (2000). "Comparison of neural network models with ARIMA and regression models for prediction of Houston's daily maximum ozone concentrations." European Journal of Operational Research **122**(1): 31-40.
- Puxbaum, H., V. Simeonov, M. Kalina, S. Tsakovski, H. Löffler, G. Heimbürger, P. Biebl, A. Weber and A. Damm (2002). "Long-term assessment of the wet precipitation chemistry in Austria (1984-1999)." Chemosphere **48**(7): 733-747.
- Quintana-Segui, P., P. Le Moigne, Y. Durand, E. Martin, F. Habets, M. Baillon, C. Canellas, L. Franchisteguy and S. Morel (2008). "Analysis of near-surface atmospheric variables: validation of the SAFRAN analysis over France." Journal Of Applied Meteorology And Climatology **42**: 92-107.
- Quintana-Segui, P., A. Ribes, E. Martin, F. Habets and J. Boe (2010). "Comparison of three downscaling methods in simulating the impact of climate change on the hydrology of Mediterranean basins." Journal of Hydrology **383**(1-2): 111-124.
- R Core Team (2012). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria: <http://www.R-project.org/>.
- Reis, S., R. W. Pinder, M. Zhang, G. Lijie and M. A. Sutton (2009). "Reactive nitrogen in atmospheric emission inventories." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(19): 7657-7677.
- Reuss, J. (1977). "Chemical and biological relationships relevant to the effect of acid rainfall on the soil-plant system." Water, Air, & Soil Pollution **7**(4): 461-478.
- Reuss, J. O. and D. W. Johnson (1986). Acid deposition and the acidification of soils and waters. New York, NY (USA), Springer-Verlag
- Ro, C., R. Vet, D. Ord and A. Holloway (1995). Canadian air and precipitation monitoring network (CAPMoN) annual summary reports (1983-1994). National atmospheric chemistry database (NAAtChem), Atmospheric Environment Service, Environment Canada.
- Rodhe, H., F. Dentener and M. Schulz (2002). "The global distribution of acidifying wet deposition." Environmental Science & Technology **36**(20): 4382-4388.
- Rodriguez, S., X. Querol, A. Alastuey, G. Kallos and O. Kakaliagou (2001). "Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain." Atmospheric Environment **35**(14): 2433-2447.
- Rodriguez, S., X. Querol, A. Alastuey, M.-M. Viana, M. Alarcon, E. Mantilla and C. R. Ruiz (2004). "Comparative PM10-PM2.5 source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain." Science of The Total Environment **328**(1-3): 95-113.
- Rogora, M., R. Mosello, S. Arisci, M. Brizzio, A. Barbieri, R. Balestrini, P. Waldner, M. Schmitt, M. Stähli, A. Thimonier, M. Kalina, H. Puxbaum, U. Nickus, E. Ulrich and A. Probst (2006). "An overview of atmospheric deposition chemistry over the Alps: present status and long-term trends." Hydrobiologia **562**(1): 17-40.
- Rogora, M., R. Mosello and A. Marchetto (2004). "Long-term trends in the chemistry of atmospheric deposition in Northwestern Italy: the role of increasing Saharan dust deposition." Tellus B **56**(5): 426-434.

- Rouil, L. and L. Malherbe (2002). Méthodes de représentation de la qualité de l'air dans les zones peu/pas couvertes par les stations de mesures fixes. Partie I : stratégies et préconisations. Rapport de l'INERIS dans le cadre du LCSQA, Convention 31/2001. INERIS DRC-02-39289-LR1-LMa-n°7- LCSQA.
- Saha, A., M. Mallet, J. C. Roger, P. Dubuisson, J. Piazzola and S. Despiiau (2008). "One year measurements of aerosol optical properties over an urban coastal site: effect on local direct radiative forcing." Atmospheric Research **90**(2-4): 195-202.
- Salmi, T., A. Maatta, P. Anttila, T. Ruoho-Airola and T. Amnell (2002). Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by the Mann-Kendall test and Sen's slope estimates: the Excel template application MAKESENS. Publications on Air Quality No. 31, Finnish Meteorological Institute.
- Salve, P. R., A. Maurya, S. R. Wate and S. Devotta (2008). "Chemical composition of major ions in rainwater." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **80**(3): 242-246.
- Sanderson, M. G., W. J. Collins, C. E. Johnson and R. G. Derwent (2006). "Present and future acid deposition to ecosystems: The effect of climate change." Atmospheric Environment **40**(7): 1275-1283.
- Schryer, D. R., R. S. Rogowski and W. R. Cofer Iii (1983). "The reaction of nitrogen oxides with SO₂ in aqueous aerosols." Atmospheric Environment **17**(3): 666.
- Schwartz, S. E. (1984). Gas-aqueous reactions of sulfur nitrogen oxides in liquid-water clouds American Chemical Society Meeting, Las Vegas, NV, USA.
- Seinfeld, J. H. (1986). Atmospheric chemistry and physics of air pollution. New York, John Wiley and Sons.
- Semb, A., J. E. Hanssen, F. Francois, W. Maenhaut and J. M. Pacyna (1995). "Long range transport and deposition of mineral matter as a source for base cations." Water, Air, and Soil Pollution **85**(4): 1933-1940.
- Sen, P. K. (1968). "Estimates of the regression coefficient based on kendall' tau." Journal of the American Statistical Association **63**(324): 1379-1389.
- Seto, S., A. Nakamura, I. Noguchi, T. Ohizumi, N. Fukuzaki, S. Toyama, M. Maeda, K. Hayashi and H. Hara (2002). "Annual and seasonal trends in chemical composition of precipitation in Japan during 1989-1998." Atmospheric Environment **36**(21): 3505-3517.
- Sicard, P. Caractérisation des retombées atmosphériques en France en zone rurale sous forme de précipitations, gaz et aérosols. Analyse des tendances spatio-temporelles et des séries chronologiques. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Ecole des Mines de Douai, (2006).
- Sicard, P., P. Coddeville, S. Sauvage and J. C. Galloo (2007). "Trends in chemical composition of wet-only precipitation at rural French monitoring stations over the 1990–2003 period." Water, Air, & Soil Pollution: Focus **7**(1): 49-58.
- Sickles, J. E. and D. S. Shadwick (2007). "Changes in air quality and atmospheric deposition in the eastern United States: 1990-2004." Journal of Geophysical Research **112**(D17): D17301.
- Sigg, L., W. Stumm and P. Behra (1992). Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement.
- Simpson, D., A. Benedictow, H. Berge, R. Bergström, L. D. Emberson, H. Fagerli, C. R. Flechard, G. D. Hayman, M. Gauss, J. E. Jonson, M. E. Jenkin, A. Nyíri, C. Richter, V. S. Semeena, S. Tsyro, J.-P. Tuovinen, Á. Valdebenito and P. Wind (2012). "The EMEP MSC-W chemical transport model - technical description." Atmospheric Chemistry and Physics **12**(7825-7865).
- Simpson, D., K. Butterbach-Bahl, H. Fagerli, M. Kesik, U. Skiba and S. Tang (2006a). "Deposition and emissions of reactive nitrogen over European forests: A modelling study." Atmospheric Environment **40**(29): 5712-5726.
- Simpson, D., H. Fagerli, S. Hellsten, J. C. Knulst and O. Westling (2006b). "Comparison of modelled and monitored deposition fluxes of sulphur and nitrogen to ICP-forest sites in Europe." Biogeosciences **3**(3): 337-355.
- Simpson, D., W. Winiwarter, G. Borjesson, S. Cinderby, A. Ferreiro, A. Guenther, C. N. Hewitt, R. Janson, M. A. K. Khalil, S. Owen, T. E. Pierce, H. Puxbaum, M. Shearer, U. Skiba, R. Steinbrecher, L. Tarrason and M. G. Oquist (1999). "Inventorying emissions from nature in Europe." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres **104**(D7): 8113-8152.

- Sirois, A. and R. J. Vet (1994). *The comparability of precipitation chemistry measurements between the Canadian air and precipitation monitoring network (CAPMoN) and three other North American networks*. *EMEP Workshop on the accuracy of measurements*, edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute of Air Research, EMEP/CCC-Report 2/94 : 88-114.
- Sisterson, D. L. (1989). "A method for evaluation of acidic sulfate and nitrate in precipitation." *Water, Air, and Soil Pollution* **43**(1-2): 61-72.
- Skjoth, C. A. and C. Geels (2013). "The effect of climate and climate change on ammonia emissions in Europe." *Atmospheric Chemistry and Physics* **13**: 117-128.
- Slootweg, J. and M. Posch (2010). *Progress in the modelling of critical thresholds and dynamic modelling, including impacts on vegetation in Europe : CCE status report 2010*. Bilthoven, RIVM.
- Smith, S. J., J. van Aardenne, Z. Klimont, R. J. Andres, A. Volke and S. Delgado Arias (2011). "Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850-2005." *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(3): 1101-1116.
- Soner Erduran, M. and S. G. Tuncel (2001). "Gaseous and particulate air pollutants in the Northeastern Mediterranean Coast." *Science of The Total Environment* **281**(1-3): 205-215.
- Sousa, S. I. V., F. G. Martins, M. C. M. Alvim-Ferraz and M. C. Pereira (2007). "Multiple linear regression and artificial neural networks based on principal components to predict ozone concentrations." *Environmental Modelling & Software* **22**(1): 97-103.
- Sportisse, B. (2008). *Pollution atmosphérique. Des processus à la modélisation*, Springer-Verlag.
- Spranger, T., F. Kunze, T. Gauger, D. Nagel, A. Bleeker and G. Draaijers (2001). "Critical loads exceedances in Germany and their dependence on the scale of input data." *Water, Air and Soil Pollution: Focus* **1**(1-2): 335-351.
- Staelens, J., A. De Schrijver, P. Van Avermaet, G. Genouw and N. Verhoest (2005). "A comparison of bulk and wet-only deposition at two adjacent sites in Melle (Belgium)." *Atmospheric Environment* **39**(1): 7-15.
- Staelens, J., A. De Schrijver and K. Verheyen (2007). "Seasonal variation in throughfall and stemflow chemistry beneath a European beech (*Fagus sylvatica*) tree in relation to canopy phenology." *Canadian Journal of Forest Research-Revue Canadienne De Recherche Forestiere* **37**(8): 1359-1372.
- Staelens, J., D. Houle, A. Schrijver, J. Neiryck and K. Verheyen (2008). "Calculating dry deposition and canopy exchange with the canopy budget model: review of assumptions and application to two deciduous forests." *Water, Air, and Soil Pollution* **191**(1-4): 149-169.
- Staron, G. (1993). "Chronologie des catastrophes pluvieuses dans le sud de la France." *Revue de géographie de Lyon* **68**(2-3): 91-100.
- Stedman, J. R., C. J. Heyes and J. G. Irwin (1990). "A comparison of bulk and wet-only precipitation collectors at rural sites in the United Kingdom." *Water, Air, & Soil Pollution* **52**(3): 377-395.
- Stelson, A. W. and J. H. Seinfeld (1982). "Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant." *Atmospheric Environment (1967)* **16**(5): 983-992.
- Summers, P. W. and W. Fricke (1989). "Atmospheric decay distances and times for sulphur and nitrogen oxides estimated from air and precipitation monitoring in eastern Canada." *Tellus B* **41B**(3): 286-295.
- Sutton, M. A., D. Fowler, J. B. Moncrieff and R. L. Storeton-West (1993). "The exchange of atmospheric ammonia with vegetated surfaces. II: Fertilized vegetation." *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **119**(513): 1047-1070.
- Sverdrup, H. and W. De Vries (1994). "Calculating critical loads for acidity with the simple mass balance method." *Water, Air, & Soil Pollution* **72**(1): 143-162.
- Sverdrup, H., W. de Vries and A. Henriksen (1990). *Mapping critical loads. A guidance to the criteria, calculations, data collection and mapping critical loads*, Miljørapport (Environmental report) 1990, 14, Nordic Council of Minister, Copenhagen: 123 p.
- Takahashi, A. and S.-i. Fujita (2000). "Long-term trends in nitrate to non-seasalt sulfate ratio in precipitation collected in western Japan." *Atmospheric Environment* **34**(26): 4551-4555.
- Tao, W.-K., J.-P. Chen, Z. Li, C. Wang and C. Zhang (2012). "Impact of aerosols on convective clouds and precipitation." *Reviews of Geophysics* **50**(2): RG2001.

- Thimonier, A. (1998). "Measurement of atmospheric deposition under forest canopies: some recommendations for equipment and sampling design." *Environmental Monitoring and Assessment* **52**(3): 353-387.
- Thompson, M. L., J. Reynolds, L. H. Cox, P. Guttorp and P. D. Sampson (2001). "A review of statistical methods for the meteorological adjustment of tropospheric ozone." *Atmospheric Environment* **35**(3): 617-630.
- Thorpe, A. and R. M. Harrison (2008). "Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review." *Science of The Total Environment* **400**(1-3): 270-282.
- Tobin, J. (1958). "Estimation of relationships for limited dependant variables." *Econometrica* **26**(1): 24-36.
- Torseth, K., W. Aas, K. Breivik, A. M. Fjaeraa, M. Fiebig, A. G. Hjellbrekke, C. Lund Myhre, S. Solberg and K. E. Yttri (2012). "Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972-2009." *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**: 5447-5481.
- Triplet, J. P. and G. Roche (1986). *Météorologie générale, 3^{ème} édition*. Trappes (France), Météo-France.
- Tsai, Y. I., L.-Y. Hsieh, S.-C. Kuo, C.-L. Chen and P.-L. Wu (2011). "Seasonal and rainfall-type variations in inorganic ions and dicarboxylic acids and acidity of wet deposition samples collected from subtropical East Asia." *Atmospheric Environment* **45**(21): 3535-3547.
- UBA. (2004). "Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends." *Federal Environment Agency, Texte 52/04* Retrieved 17/09, 2012, from www.rivm.nl/thema/images/mapman-2004_tcm61-48383.pdf.
- Uggerud, H. T., J. E. Hanssen, J. Schaug and J. E. Skejelmoen (2002). *The nineteenth intercomparison of analytical methods within EMEP*. EMEP/CCC-Report 1/2002 Ref O-7729.
- Ulrich, E., M. Lanier and D. Combes (1998). *RENECOFOR - Dépôts atmosphériques, concentrations dans les brouillards et les solutions du sol (sous-réseau CATAENAT). Rapport sur les années 1993 à 1996*. L'Office National des Forêts, Editeur: Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques: 135 p.
- USEPA (2009). *Air toxics data analysis workbook*, United States Environmental Protection Agency.
- Vallina, S. M. and R. Simo (2007). "Strong relationship between DMS and the solar radiation dose over the global surface ocean." *Science* **315**(5811): 506-508.
- van Breemen, N. and H. F. G. van Dijk (1988). "Ecosystem effects of atmospheric deposition of nitrogen in The Netherlands." *Environmental Pollution* **54**(3-4): 249-274.
- Van Der Swaluw, E., W. A. H. Asman, H. van Jaarsveld and R. Hoogerbrugge (2011). "Wet deposition of ammonium, nitrate and sulfate in the Netherlands over the period 1992-2008." *Atmospheric Environment* **45**(23): 3819-3826.
- Van Vuuren, D., J. Edmonds, M. Kainuma, K. Riahi, A. Thomson, K. Hibbard, G. Hurtt, T. Kram, V. Krey, J.-F. Lamarque, T. Masui, M. Meinshausen, N. Nakicenovic, S. Smith and S. Rose (2011). "The representative concentration pathways: an overview." *Climatic Change* **109**(1): 5-31.
- Veres, P. R., J. M. Roberts, A. K. Cochran, J. B. Gilman, W. C. Kuster, J. S. Holloway, M. Graus, J. Flynn, B. Lefer, C. Warneke and J. de Gouw (2011). "Evidence of rapid production of organic acids in an urban air mass." *Geophysical Research Letters* **38**(17): 1-5.
- Vestreng, V., L. Ntziachristos, A. Semb, S. Reis, I. S. A. Isaksen and L. Tarrason (2009). "Evolution of NO_x emissions in Europe with focus on road transport control measures." *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(4): 1506.
- Vestreng, V., E. Rigler, M. Adams, K. Kindbom, J. M. Pacyna, H. D. van der Gon, S. Reis and O. Travníkov (2006). *Inventory Review 2006. Emission data reported to the LRTAP Convention and NEC directive. Stage 1, 2 and 3 review. Evaluation of inventories of HMs and POPs. Technical Report MSC-W 1/2006*.
- Viatte, C., B. Gaubert, M. Eremenko, F. Hase, M. Schneider, T. Blumenstock, M. Ray, P. Chelin, J. M. Flaud and J. Orphal (2011). "Tropospheric and total ozone columns over Paris (France) measured using medium-resolution ground-based solar-absorption Fourier-transform infrared spectroscopy" *Atmospheric Measurement Techniques* **4**(10): 2323-2331.

- Vidal, J.-P., E. Martin, L. Franchisteguy, M. Baillon and J.-M. Soubeyrou (2010). "A 50-year high-resolution atmospheric reanalysis over France with the Safran system." *International Journal of Climatology* **30**(11): 1627-1644.
- Vingarzan, R. (2004). "A review of surface ozone background levels and trends." *Atmospheric Environment* **38**: 3431-3442.
- von Liebig, J. (1827). "Une note sur la nitrification." *Analytical Chemistry and Physics* **35**: 329-333.
- Vuorenmaa, J. (2004). "Long-term changes of acidifying deposition in Finland (1973-2000)." *Environmental Pollution* **128**(3): 351-362.
- Wagner, G. H. and K. F. Steele (1988). "Stoichiometry of rain across the U.S.A.: Evidence of independent neutralization of sulfate and nitrate acidities." *Water, Air, and Soil Pollution* **39**(1-2): 179-186.
- Warckernagel, H. (1995). *Multivariate Geostatistics*. Berlin, Springer.
- Warneck, P. (1988). "Chemistry of the natural atmosphere." *Chemistry of the natural atmosphere*.
- Warren, J. and B. Nussbaum. (2009). "Analyzing datasets containing semi-quantitative values, course material." Retrieved 20 Août, 2012, from <http://www.epa.gov/quality/2009/Analyzing%20Datasets%20Containing%20Semi-quantitative%20Values.pdf>.
- Wauquiez, M. W. (2005). *Inventaire départementalisé des émissions de polluants atmosphériques en France en 2000. Rapport National d'Inventaire, CITEPA, ref CITEPA 537 / convention MATE26/2001. Mise à jour de février 2005.*
- Weijers, E. P. and H. F. Vugts (1990). "The composition of bulk precipitation on a coastal island with agriculture compared to an urban region." *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **24**(12): 3021-3031.
- Weiss, J. (1994). Chapter 2: Theory of Chromatography. In *Ion Chromatography*, Wiley-VCH Verlag GmbH: 11-23.
- Weiss, J. (1995). *Ion Chromatography*. New York, VCH Publishers.
- Wesely, M. L. and B. B. Hicks (2000). "A review of the current status of knowledge on dry deposition." *Atmospheric Environment* **34**(12-14): 2261-2282.
- West, J. J., A. S. Ansari and S. N. Pandis (1999). Marginal PM_{2.5}: Nonlinear Aerosol Mass Response to Sulfate Reductions in the Eastern United States. *Journal of the Air & Waste Management Association*, Taylor & Francis. **49**: 1415-1424.
- Whelpdale, D. M., P. W. Summers and E. Sanhueza (1997). "A global overview of atmospheric acid deposition fluxes." *Environmental Monitoring and Assessment* **48**(3): 217-247.
- Williams, E. J., G. L. Hutchinson and F. C. Fehsenfeld (1992). "NO_x And N₂O emissions from soil." *Global Biogeochemical Cycles* **6**(4): 351-388.
- WMO (2004). *Manual for the GAW precipitation chemistry programme, Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures. WMO Report No. 160, WMO TD No. 1251.*
- Wolff, G. T. (1984). "On the nature of nitrate in coarse continental aerosols." *Atmospheric Environment - Part A General Topics* **18**(5): 977-981.
- Wong, D. W., L. Yuan and S. A. Perlin (2004). "Comparison of spatial interpolation methods for the estimation of air quality data." *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* **14**(5): 404-415.
- Wroblewski, A. and L. Malherbe (2006). *Synthèse des techniques de cartographie du dioxyde d'azote : valorisation des travaux 2003-2005. Etude conjointe EMD/INERIS. Rapport LCSQA., INERIS DRC-07-74777-03941A.*
- Yay, O. D., D. Melas and D. Syrakov (2003). Interpretation of aerosol properties to comment on their natural and anthropogenic sources. In *Air Pollution Processes in Regional Scale*, Springer Netherlands. **30**: 333-340.
- Yi, J. and V. R. Prybutok (1996). "A neural network model forecasting for prediction of daily maximum ozone concentration in an industrialized urban area." *Environmental Pollution* **92**(3): 349-357.
- Yue, S. and C. Wang (2004). "The Mann-Kendall test modified by effective sample size to detect trend in serially correlated hydrological series." *Water Resources Management* **18**(3): 201-218.
- Zbieranowski, A. L. and J. Aherne (2011). "Long-term trends in atmospheric reactive nitrogen across Canada: 1988-2007." *Atmospheric Environment* **45**(32): 5853-5862.

- Zhang, G. S., J. Zhang and S. M. Liu (2007a). "Chemical composition of atmospheric wet depositions from the Yellow Sea and East China Sea." *Atmospheric Research* **85**(1): 84-97.
- Zhang, Q., D. G. Streets, K. He, Y. Wang, A. Richter, J. P. Burrows, I. Uno, C. J. Jang, D. Chen, Z. Yao and Y. Lei (2007b). "NO_x emission trends for China, 1995-2004: the view from the ground and the view from space." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **112**(D22): 1-18.
- Zhang, Y., M. Bocquet, V. Mallet, C. Seigneur and A. Baklanov (2012a). "Real-time air quality forecasting, part I: History, techniques, and current status." *Atmospheric Environment* **60**(0): 632-655.
- Zhang, Y., S. Kang, C. Li, Z. Cong and Q. Zhang (2012b). "Wet deposition of precipitation chemistry during 2005–2009 at a remote site (Nam Co Station) in central Tibetan Plateau." *Journal of Atmospheric Chemistry*: 1-14.
- Zimmermann, F., H. Lux, W. Maenhaut, J. r. Matschullat, K. Plessow, F. Reuter and O. Wienhaus (2003). "A review of air pollution and atmospheric deposition dynamics in southern Saxony, Germany, Central Europe." *Atmospheric Environment* **37**(5): 671-691.

Liste des figures

Figure 1-1 : Évolution des émissions mondiales de SO ₂ par secteur (Smith et al., 2011).....	20
Figure 1-2 : Évolution des émissions de NO _x et NH ₃ en Europe, en Chine et aux États-Unis estimées sur la période 1990-2005 selon plusieurs inventaires (Reis et al., 2009)	21
Figure 1-3 : Variation de la répartition spatiale des émissions de SO ₂ d'origine anthropique sur la base des changements indiqués par la différence entre 2010 et 2005, les émissions sont représentées sur la grille 0,5°×0,5° (Klimont et al., 2013 ; Reis et al., 2009)	22
Figure 1-4 : Évolution des émissions de SO ₂ , NO _x et NH ₃ en France métropolitaine.....	23
Figure 1-5 : Cartes européennes des émissions annuelles en 2010 de NH ₃ , NO _x et SO ₂ , en milliers de tonnes, pour une unité de maille de 50 km x 50 km. (EMEP/CEIP, 2012).....	24
Figure 1-6 : Émissions françaises de SO ₂ , NO _x et NH ₃ face aux projections de réductions prévues pour 2010 et pour 2020 (d'après Amann et al., 2011; CITEPA, 2012 ; EMEP/CEIP, 2012)	25
Figure 1-7 : Processus physico-chimiques dans l'atmosphère à l'origine des retombées atmosphériques. (d'après Erisman and Draaijers, 1995).....	26
Figure 1-8 : Modèle de résistance développé par Hicks et al., 1987 pour les gaz (a) et les particules (b)	33
Figure 1-9 : Production nette d'ions H ⁺ dans un système sol-plante associée à un dépôt d'azote oxydé (a) ou d'azote réduit associé à SO ₄ ²⁻ (b) ou associé à NO ₃ ⁻ (c)(Reuss and Johnson, 1986).....	35
Figure 1-10 : Comparaison entre l'acidité des dépôts liée à la détermination de H ⁺ (en haut) et le potentiel acidifiant (en bas) en mol.m ² .an ⁻¹ intégrant les dépôts d'azote selon Rodhe et al. (2002)	37
Figure 1-11 : Fonction de charges critiques d'acidification et d'eutrophisation (d'après Posch et al., 2011 et Posch et al., 2012a)	39
Figure 1-12 : Comparaison entre les dépôts de NH ₄ ⁺ (A) et de NO ₃ ⁻ (N) modélisés (pluie + aérosols) par EMEP (ligne en pointillé) et mesuré sur un site de l'observatoire CATAENAT en France (total hors couvert), (ligne continue), repris d'après Probst et al. (2010).	40
Figure 1-13 : Cartes d'excès de charges critiques pour le soufre utilisées en appui lors des négociations du Second Protocole Soufre : à gauche l'excès dues aux émissions de soufre en 1990, à droite l'excès en 2010 selon les émissions de soufre estimées pour l'année cible 2010 (Posch et al., 1995)	41
Figure 1-14 : Charge critique d'acidité en soufre (gauche)et charge critique d'eutrophisation en azote (droite) pour les écosystèmes forestiers et les prairies (Probst et al., 2005).....	42
Figure 1-15 : Charges critiques empiriques d'eutrophisation (haut) et dépassement moyen (bas) pour les sites forestiers Natura 2000 en 2010 (Probst et al., 2010)	43
Figure 1-16 : Différentiation conceptuelle des retombées atmosphériques. (d'après Dämmgen et al., 2005 et Grunhage et al., 1998)	45
Figure 2-1 : Localisation des sites des observatoires MERA, BAPMoN, et CATAENAT	59
Figure 2-2 : Observatoire MERA : les collecteurs de retombées humides Précis Mécanique®/Icare® (gauche) et Eigenbrodt® NSA 181/KHS (droite)	61
Figure 2-3 : Observatoire BAPMoN : les collecteurs de retombées humides Précis Mécanique® (gauche) et Météo France® (droite)	61
Figure 2-4 : Observatoire CATAENAT : les collecteurs de retombées humides Andersen® APS (gauche) et Eigenbrodt® UNS 130/S (milieu) et les collecteurs de retombées totales par jauge d'Owen (droite).....	61
Figure 2-5 : Détecteurs de précipitations : de gauche à droite le modèle Précis Mécanique®, et les modèles Eigenbrodt® IRSS88, et RS85	63
Figure 2-6 : Pluviomètres des observatoires BAPMoN (gauche), CATAENAT (centre) et MERA (droite).....	63
Figure 2-7 : Représentation en échelle logarithmique des concentrations en ions Mg ²⁺ mesurées sur le site WM67DO, entre 1990 et 2008. Les croix vertes indiquent les données censurées, et la ligne rouge la règle LD/2 de l'observatoire MERA.	71

Figure 2-8 : Diagrammes quantiles-quantiles des logarithmes de données de concentration regroupées par mois. Les données censurées sont représentées par des croix rouges, et les données non censurées par des ronds verts.....	71
Figure 2-9 : Représentation de la moyenne et de l'écart-type estimés à partir des diagrammes quantiles-quantiles (bleu) et ajustement par une série de Fourier (noir)	71
Figure 2-10 : Identification des valeurs suspectes et détermination des valeurs de remplacement pour la série des concentrations de \log_{10} de Mg^{2+} au site Donon entre 1990 et 2008. La série de données (rond gris) est surmontée par une ligne grise à variation saisonnière représentant le seuil de détection des valeurs suspectes (cerclées de noir et indexées). En bas, la limite de détection (avec son décrochement à partir de 2008) est représentée par une ligne noire constante et délimite la partie des données censurées. La procédure de remplacement du modèle statistique est signifiée par une ligne noire à variation saisonnière.....	74
Figure 2-11 : Identification des valeurs suspectes et détermination des valeurs de remplacement pour la série des concentrations en \log_{10} de NH_4^+ entre 1990 et 2008. La série de données (rond gris) est surmontée par une ligne grise à variation saisonnière représentant le seuil de détection des valeurs suspectes (cerclées de noir et indexées). En bas, la limite de détection (avec son décrochement à partir de 2008) est représentée par une ligne noire constante et délimite la partie des données censurées. La procédure de remplacement du modèle statistique est signifiée par une ligne noire à variation saisonnière.....	74
Figure 2-12 : Nombre de valeurs suspectes identifiées selon les espèces ioniques des retombées atmosphériques sur les observatoires	75
Figure 2-13 : Nombre de valeurs suspectes identifiées selon les années d'échantillonnage des retombées atmosphériques sur les observatoires	75
Figure 2-14 : Diagramme des causes et des effets pour la mesure des espèces ioniques dans les retombées atmosphériques	76
Figure 2-15 : Médiane des taux d'évolution des concentrations en espèces ioniques pour une période de conservation de 7 jours (gauche) et de 25 jours (droite).....	80
Figure 2-16 : Part relative d'incertitude s_1 et les évolutions techniques suivant quatre sites des observatoires.....	82
Figure 2-17 : Contributions (en variance) des composantes d'incertitude suivant la configuration technique pour l'observatoire MERA	84
Figure 2-18 : Contributions (en variance) des composantes d'incertitude suivant la configuration technique pour l'observatoire BAPMoN.....	84
Figure 2-19 : Contributions (en variance) des composantes d'incertitude suivant la configuration technique pour l'observatoire CATAENAT	84
Figure 2-20 : Dendrogrammes obtenus à partir des profils chimiques des 47 sites (haut) et des 41 sites (bas).....	87
Figure 2-21 : Cartographie des sites regroupés suivant la classification hiérarchique ascendante des profils chimiques.	88
Figure 2-22 : Profils chimiques moyens (noir), maxima (rouge) et minima (vert) des groupes suivant la classification hiérarchique ascendante	90
Figure 2-23 : Profils chimiques des sites du groupe 3 suivant la classification hiérarchique ascendante	90
Figure 2-24 : Profils chimiques des sites du groupe 5 suivant la classification hiérarchique ascendante	90
Figure 2-25 : Profils chimiques des sites du groupe 8 suivant la classification hiérarchique ascendante	90
Figure 2-26 : Pourcentage d'attribution des dépôts de composés gazeux et particulaires aux retombées totales des sites à double mesure de l'observatoire CATAENAT.....	94
Figure 3-1 : Répartition géographique de la pluviométrie annuelle moyenne sur les périodes du Tableau 2-2.....	100

Figure 3-2 : Distributions de la pluviométrie annuelle (en bas) et distributions des altitudes (en haut) des sites des trois observatoires selon les périodes du Tableau 2-2. La représentation de type boîte à moustache est décrite en Annexe 2	102
Figure 3-3 : Diagrammes ombrothermiques sur deux sites du groupe 6 et des deux sites du groupe 7	104
Figure 3-4 : Diagrammes ombrothermiques sur quelques sites du groupe 2	104
Figure 3-5 : Diagrammes ombrothermiques sur deux sites du groupe 8.....	104
Figure 3-6 : Moyenne saisonnière de pluviométrie pour la période 1971-1990 sur le sud est de la France (Frei and Schär, 1998). DJF: hiver ; MAM: printemps ; JJA: été ; SON: automne	105
Figure 3-7 : Diagrammes ombrothermiques sur des sites des groupes 4 et 5.....	107
Figure 3-8 : Diagrammes ombrothermiques sur des sites du groupe 1	109
Figure 3-9 : Diagrammes ombrothermiques sur des sites du groupe 3	109
Figure 3-10 : Différence d'altitude entre les sites d'observations et les stations météorologiques de Météo-France (MFR) ou les mailles de l'analyse Safran (SAFRAN).....	111
Figure 3-11 : Séries temporelles (années en abscisse) des pluviométries annuelles (mm en ordonnée) entre les mesures météorologiques des observatoires comparées aux mesures enregistrées par les stations météorologiques de Météo-France (MFR) et modélisées dans la maille de la grille d'analyse Safran (SAFRAN)	113
Figure 3-12 : Régressions linéaires de la pluviométrie mensuelle (mm) entre les mesures météorologiques des observatoires CATAENAT, BAPMoN et MERA (abscisse) et la modélisation par l'analyse SAFRAN dans les mailles voisines les plus proches	114
Figure 3-13 : (suite).....	115
Figure 3-14 : Distribution des moyennes pondérées annuelles de pH pour les sites des observatoires de retombées atmosphériques humides et totales. La barre noire signifie un pH égal à 5.....	117
Figure 3-15 : Fréquence des valeurs de pH des échantillons journaliers de retombées atmosphériques humides collectés à WM08RE sur la période 1990-2008	118
Figure 3-16 : Répartition géographique des pH annuels moyens pour les sites des observatoires sur les périodes du Tableau 2-2	119
Figure 3-17 : Distributions saisonnières des pH annuels moyens et +/- écartype par groupe de sites sur les périodes du Tableau 2-2. H=hiver ; P=printemps ; E=été ; A=automne.....	120
Figure 3-18 : Concentrations annuelles de NO_3^- , SO_4^{2-} et nssSO_4^{2-} moyennes +/- écart-types par groupe de sites sur les périodes du Tableau 2-2	121
Figure 3-19 : Répartition géographique des dépôts annuels moyens de NO_3^- (droite) et nssSO_4^{2-} (gauche) pour les sites des observatoires sur les périodes du Tableau 2-2.....	123
Figure 3-20 : Répartitions saisonnières des concentrations de nssSO_4^{2-} (gauche) et de NO_3^- (droite) moyennes +/- écart-types sur l'ensemble des sites des observatoires sur les périodes du Tableau 2-2	124
Figure 3-21 : Evolution saisonnière des ratios de concentrations de $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ moyens +/- écart-types par groupe de sites sur les périodes du Tableau 2-2.....	125
Figure 3-22 : Contribution des espèces ioniques en concentrations annuelles moyennes pondérées ($\mu\text{eq.l}^{-1}.\text{an}^{-1}$) au site BC05CA (gauche) et au site WM05CA (droite) sur les périodes respectives du Tableau 2-2.....	126
Figure 3-23 : Facteurs de neutralisation de l'acidité des retombées atmosphériques moyens +/- écart-types sur les groupes de sites sur les périodes du Tableau 2-2.....	128
Figure 3-24 : Répartition géographique des dépôts annuels moyens de NH_4^+ (gauche) et Ca^{2+} (droite) pour les sites des observatoires sur les périodes du Tableau 2-2.....	129
Figure 3-25 : Contributions des dépôts annuels moyens de NO_3^- et NH_4^+ aux dépôts annuels moyens d'azote total, moyenne +/- écart-type par groupe de sites sur les périodes du Tableau 2-2.....	130
Figure 3-26 : Evolution saisonnière des concentrations de NH_4^+ et de Ca^{2+} moyennes +/- écart-types par groupe de sites sur les périodes du Tableau 2-2.....	131

Figure 3-27 : Dépôts annuels de H^+ estimés par le potentiel d'acidité, P_{acid} moyens +/- écart-types par groupe de sites sur les périodes du Tableau 2-2	133
Figure 3-28 : Relation entre les dépôts moyens annuels de H^+ (déterminés à partir de la mesure du pH) et les dépôts moyens annuels de H^+ estimés par P_{acid} pour les sites identifiés selon les groupes sur les périodes du Tableau 2-2	134
Figure 3-29 : Comparaison des dépôts de parts acides et neutres sur les neuf sites où P_{acid} sont positifs	135
Figure 3-30 : Contributions des espèces ioniques dans le calcul des parts acides (haut) et neutres (bas) du potentiel d'acidité sur les périodes du Tableau 2-2	136
Figure 3-31 : Distributions des valeurs du ratio des dépôts de Cl^- des pluviollessivats sous couvert par rapport aux dépôts des mesures hors couvert selon les saisons sur les sites de l'observatoire CATAENAT sur les périodes du Tableau 2-2	138
Figure 3-32 : Variabilité des valeurs de charges critiques $CL_{max}(S)$ et $CL_{max}(N)$ et de leurs dépassements par les dépôts de $nssSO_4^{2-}$ et N_{tot} selon les sites de l'observatoire CATAENAT sur les périodes du Tableau 2-2	140
Figure 3-33 : Fonction de charges critiques d'acidité pour le soufre et l'azote sur deux sites de l'observatoire CATAENAT sur les périodes du Tableau 2-2. La zone grisée définit des paires de dépôts (S_{dep} et N_{dep}) pour lesquels il n'y a pas d'excès. Le point rouge représente les dépôts moyen annuel de $nssSO_4^{2-}$ et N_{tot} et le point bleu indique le scénario de réduction le plus adéquat.....	142
Figure 4-1 : Changements des hauteurs de précipitations annuelles (gauche) et saisonnières (été au milieu et automne à droite), sur la période 1993-2008, comparaison des résultats aux sites des observatoires (en bas), aux stations météorologiques de Météo-France (au milieu) et à la maille de la grille d'analyse Safran (en haut).....	151
Figure 4-2 : Changements annuels des valeurs de pH sur les sites des observatoires (n=38) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance.....	152
Figure 4-3 : Changements saisonniers des valeurs de pH sur les sites des observatoires (n=38) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance.....	154
Figure 4-4 : Pourcentage de changement annuel (PCA) des concentrations et des dépôts de $nssSO_4^{2-}$ sur les sites des observatoires (n=47) et valeurs des Z-scores correspondantes. Des valeurs de Z-score <-1,65 ou >1,65 (zones en pointillés) impliquent des changements significatifs à 90% de niveau de confiance.	155
Figure 4-5 : Evolutions des émissions de SO_2 , NO_x et NH_3 en France et dans le domaine EMEP (UE27) et leur pourcentage de changement annuel issu de la méthode Sen Mann-Kendall ($p < 0,001$) (EMEP/CEIP, 2012)	156
Figure 4-6 : Changements annuels des concentrations et des dépôts de NO_3^- sur les sites des observatoires (n=38) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance	157
Figure 4-7 : Changements saisonniers des concentrations et des dépôts de $nssSO_4^{2-}$ et de NO_3^- sur les sites des observatoires (n=38) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance.	161
Figure 4-8 : Changements annuels des concentrations et des dépôts de NH_4^+ sur les sites des observatoires (n=38). Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance.....	162
Figure 4-9 : Changements annuels des concentrations et des dépôts de Ca^{2+} sur les sites des observatoires (n=38). Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance.....	163
Figure 4-10 : Changements saisonniers des concentrations et des dépôts de NH_4^+ et de Ca^{2+} sur les sites des observatoires (n=38) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance.	165
Figure 4-11 : Changements annuels des valeurs de P_{acid} sur les sites des observatoires (n=38) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance.....	167
Figure 4-12 : Changements saisonniers des valeurs de P_{acid} sur les sites des observatoires (n=38) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance.....	168

Figure 4-13 : Changements des moyennes hivernales des valeurs des parts acidifiantes et neutralisantes sur les sites des observatoires ayant des augmentations significatives de P_{acid} pour la période 1995-2007.....	168
Figure 4-14 : Fonctions de charge critique d'acidité pour le soufre et l'azote sur six sites de l'observatoire CATAENAT. Le numéro 1 indique la première année de mesure des dépôts, 1995, les flèches permettent de suivre les évolutions des paires de dépôts jusqu'en 2007	170
Figure 4-15 : Graphiques ΔT versus ΔP représentant les anomalies de température et précipitation pour l'hiver DJF (en haut), l'été JJA (en bas) et la moyenne annuelle (au centre), selon 19 scénarios climatiques désagrégés par le CERFACS. La période présentée est 2020-2040 par rapport à la référence climatique 1971-2000. La moyenne spatiale est calculée sur un domaine couvrant la France entière. Les scénarios encadrés sont ceux choisis pour la simulation des précipitations dans le cadre de cette thèse.	174
Figure 4-16 : Changements projetés (%) des hauteurs de précipitation totales moyennées sur la période 2020-2040, sur les mois d'hiver (DJF) et sur les mois d'été (JJA) pour la période 2020-2040, par rapport à la référence climatique 1990-2008.....	176
Figure 4-17 : Performances des modèles statistiques utilisant deux types de variables d'émissions anthropiques (UE27+sais et Fce_mois) et deux types de pluviométrie (site et sfrn).	180
Figure 4-18 : Variations temporelles des émissions anthropiques de polluants et des indices saisonniers utilisés dans les modèles de prédiction.....	181
Figure 4-19 : Diagramme de dispersion de chaque variable explicative avec $y = \log_{10}(nssSO_4^{2-})$ au site WM08RE sur la période 1990-2008. La variable en ordonnée (en abscisse) se situe sur la ligne (sur la colonne).....	183
Figure 4-20 : Régression linéaire entre les données mesurées Y et les données modélisées Y sur les dépôts de $nssSO_4^{2-}$ au site WM08RE sur la période 1990-2008.....	184
Figure 4-21 : Analyses graphiques des résidus standardisés et de leurs fonctions d'autocorrélations et d'autocorrélations partielles (lignes horizontales bleues représentent l'intervalle de confiance à 95%) du modèle de prévision associé à l'historique du site WM08RE.....	185
Figure 4-22 : Représentation des concentrations mensuelles de sulfate non marin au site WM08RE sur la période 1990-2009 (noir) et la part climatique modélisée (en rouge)	187
Figure 4-23 : Comparaison des distributions de yspec (noir), de la droite de lissage sur yspec (bleu) et de la part anthropique modélisée (rouge)	187
Figure 4-24 : Prédiction du modèle de régression linéaire multiple (marron) et modèle de validation croisée (bleu) contre les données initiales de concentrations mensuelles de sulfate non marin (gris) au site WM08RE sur la période 1990-2009 ($R_{adj}^2=0,45$)	187
Figure 4-25 : Lien entre les dépôts mensuels de composés soufrés et azotés et les variables explicatives en fonction des groupes de sites déterminés par classification hiérarchique au chapitre 2.....	188
Figure 4-26 : Qualité d'ajustement des valeurs modélisées sur les dépôts mensuels de composés soufrés et azotés sur les sites en fonction des groupes	190
Figure 4-27 : Émissions de polluants gazeux par l'UE27(SOX, NOX et NH3) entre 2000 et 2010 puis jusqu'en 2050 considérés comme scénario de référence par le TSAP 2012 (Amann et al., 2012).....	192
Figure 4-28 : Changements projetés des dépôts annuels de $nssSO_4^{2-}$, de NO_3^- et NH_4^+ selon la moyenne multi-modèles entre 2020-2040, par rapport à la période 1990-2008	194
Figure 4-29 : Changements projetés sur BC05CR des hauteurs de précipitation et des dépôts de NO_3^- selon la moyenne multi-modèles entre 2020-2040 par rapport à la période 1990-2008	196
Figure 4-30 : Changements projetés sur WM67DO hauteurs de précipitation et des dépôts de $nssSO_4^{2-}$ selon la moyenne multi-modèles entre 2020-2040 par rapport à la période 1990-2008	197
Figure 5-1 : Dendrogramme des dépôts ioniques humides mesurés sur les sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA et répartition géographique des groupes de sites, sur la période d'échantillonnage 2005-2008. Les sites de référence CATAENAT sont repérés en gras et avec un rond sur la carte et le dendrogramme.....	206

Figure 5-2 : Profils chimiques moyens (carré noir), minima (losange jaune) et maxima (triangle rouge) des quatre groupes identifiés suivant les classifications hiérarchiques ascendantes (couleur des groupes) sur les dépôts humides des sites des observatoires.....	207
Figure 5-3 : Dispersion des mesures de dépôts totaux (eq.ha ⁻¹) en fonction des dépôts humides (eq.ha ⁻¹) selon les hauteurs de précipitation (PI) mesurées entre 1995-2007 sur le site WC59LO	209
Figure 5-4 : Qualité d'ajustement des modélisations des dépôts totaux à partir des dépôts humides et des hauteurs de précipitation sur les sites et multisites CATAENAT	210
Figure 5-5 : Types de modèles utilisés dans les régressions pour estimer les dépôts totaux à partir des dépôts humides et des hauteurs de précipitation	211
Figure 5-6 : Différences relatives moyennes et leur écart-type sur les sites BAPMoN et MERA (n=13), entre les dépôts totaux et les dépôts humides des ions sur la période 2005-2008	212
Figure 5-7 : Profils chimiques entre les dépôts totaux et humides sur les sites des observatoires BAPMoN et MERA entre 2005-2008	212
Figure 5-8 : Étape de la modélisation du variogramme (Plaisance et al., 1999)	214
Figure 5-9 : Dépôts totaux annuels moyens de NO ₃ ⁻ entre 2005-2008 et écart-types des krigeages selon différentes techniques : a) krigeage simple, b) cokrigeage, c) krigeage simple avec dérive externe, d) cokrigeage avec dérive externe	215
Figure 5-10 : Variogrammes expérimentaux et modèles de variogramme pour les dépôts de SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	217
Figure 5-11 : Résultats des validations croisées pour les dépôts totaux de SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ et NH ₄ ⁺ entre 2005 et 2008	218
Figure 5-12 : Cartographies des dépôts totaux annuels moyens (gauche) et écart-type de krigeage (droite) de SO ₄ ²⁻ (haut), NO ₃ ⁻ (milieu) et NH ₄ ⁺ (bas) entre 2005-2008 selon la méthode de krigeage simple avec dérive externe	220
Figure 5-13 : Cartographies des dépôts totaux annuels moyens et écarts-types de krigeage de NO ₃ ⁻ (gauche) et NH ₄ ⁺ (droite) entre 1999-2004 selon Jaquet (2006)	221
Figure 5-14 : Cartographies des différences relatives entre les dépôts totaux annuels moyens modélisés par EMEP et les spatialisations des dépôts totaux annuels moyens de SO ₄ ²⁻ (gauche), NO ₃ ⁻ (droite) et NH ₄ ⁺ (bas), mesurés par les observatoires, pour la période 2005-2008	223
Figure 5-15 : Liens entre les dépôts totaux annuels moyens de SO ₄ ²⁻ (gauche), NO ₃ ⁻ (droite) et NH ₄ ⁺ (bas), mesurés sur les sites des observatoires et modélisés par le modèle EMEP pour la période 2005-2008 (la droite noire est y=x, la droite bleu est une courbe de tendance dont le coefficient de détermination est indiqué sur le graphique et elle ne prend pas en compte les points identifiés en noir)	224
Figure 5-16 : Liens entre les dépôts totaux annuels moyens de SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ et NH ₄ ⁺ , mesurés sur les sites des observatoires et modélisés par des versions du modèle EMEP pour la période 2005-2008 .	226

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Bilan des sources majeures en soufre, en oxydes d'azote et en ammoniac à l'échelle globale	19
Tableau 1-2 : Deux techniques de mesure des retombées atmosphériques et leurs applications. (d'après Krupa, 2002 et Fenn et al., 2009)	49
Tableau 2-1 : Caractéristiques techniques des observatoires de surveillance des retombées atmosphériques, utilisés dans ce travail.....	58
Tableau 2-2 : Liste et localisation des sites des observatoires MERA, CATAENAT et BAPMoN et périodes d'observations utilisées dans ces travaux.....	60
Tableau 2-3 : Caractéristiques techniques des observatoires de surveillance des retombées atmosphériques, utilisés dans ce travail.....	62
Tableau 2-4 : Techniques d'analyses, incertitudes et limites de détection associées des mesures réalisées pour les observatoires BAPMoN (2002-2003) et CATAENAT/MERA (2005), (Mezdour et al., 2005, EMEP, 2005)	65
Tableau 2-5 : Ratio des ions r_{XY} (en eq/eq) dans l'eau de mer selon UBA (2004)	67
Tableau 2-6 : Pourcentage de données censurées par ion et par observatoire (en %)	69
Tableau 2-8 : Coefficients de variation en % et (nombre de couples) des paramètres physico-chimiques et de la hauteur de pluie (PI) selon les types de collecteur	78
Tableau 2-9 : Résultats d'incertitude liée à la méthode d'analyse (en %) issus de Uggerud et al. (2002)	81
Tableau 2-10 : Ratio total/humide des concentrations moyennes pondérées d'ions inorganiques aux sites à double mesure de l'observatoire CATAENAT sur la période 1995-2007	93
Tableau 3-1 : Saisons et correspondances calendaires utilisées	116
Tableau 3-2 : pH et concentrations moyennes des ions inorganiques ($\mu\text{eq.l}^{-1}.\text{an}^{-1}$) mesurées dans les retombées atmosphériques en France (n=17) et dans le monde	118
Tableau 4-1 : Recensement de variables explicatives des dépôts acidifiants et eutrophisants en zones rurales	178
Tableau 4-2 : Estimations et tests sur les paramètres β_0 et β_k associés aux variables explicatives des dépôts mensuels de nssSO_4^{2-} en eq.ha^{-1} sur le site WM08RE	184
Tableau 4-3 : Dépôts et excès de nssSO_4^{2-} et de N_{tot} ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) hors couvert ($\text{eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$), au regard des fonctions de charges critiques d'acidité pour les périodes 1993-2008 et 2020-2040	197
Tableau 5-1 : Association des sites MERA et BAPMoN aux sites ou aux multisites CATAENAT sur la période 2005-2008.....	208

Annexes

Annexe 1 : Historique des techniques analytiques utilisées pour le dosage des ions sur les observatoires MERA et CATAENAT (haut) et BAPMoN (bas)	267
Annexe 2 : La représentation de type boîte à moustache	268
Annexe 3 : Limite de détection (LD) analytique des espèces ioniques dans les précipitations par période et par observatoire	269
Annexe 4 : Outils statistiques multivariés	270
Annexe 5 : Localisation et regroupement des sites de mesure selon la classification hiérarchique ascendante des concentrations moyennes annuelles sur la période 1995-2007	272
Annexe 6 : Historique des mesures de variables météorologiques	273
Annexe 7 : Stations météorologiques manuelles de Météo-France (n= 3527), couvrant la période 2005-2008 sur la France	274
Annexe 8 : Localisation géographique des sites des observatoires, des stations météorologiques Météo-France (MFR) et des mailles de Safran (SAFRAN) selon X et Y (Lambert II étendu en km) et l'altitude NGF (Alt en m)	275
Annexe 9 : Différences absolues entre les coordonnées X et Y Lambert II étendue des sites d'observations, les stations météorologiques de Météo-France et les mailles de l'analyse Safran	276
Annexe 10 : Changements annuels (%.an ⁻¹) et leurs significativités sur la pluviométrie mesurée par Météo-France et issue de l'analyse SAFRAN et mesurée par les observatoires	277
Annexe 11 : Changements saisonniers (%.an ⁻¹) et leurs significativités sur la pluviométrie mesurée par Météo-France et issue de l'analyse SAFRAN et mesurée par les observatoires	278
Annexe 12 : Changements annuels (%.an ⁻¹) et leurs significativités sur les concentrations ioniques dans les retombées atmosphériques	279
Annexe 13 : Changements saisonniers (%.an ⁻¹) et leurs significativités sur les concentrations ioniques dans les retombées atmosphériques	280
Annexe 14 : Changements annuels (%.an ⁻¹) et leurs significativités sur les dépôts ioniques dans les retombées atmosphériques	281
Annexe 15 : Changements saisonniers (%.an ⁻¹) et leurs significativités sur les dépôts ioniques dans les retombées atmosphériques	282
Annexe 16 : Répartition géographique des changements annuels (%.an ⁻¹) et leurs significativités sur les concentrations et dépôts ioniques de nssSO ₄ ²⁻ dans les retombées atmosphériques	283
Annexe 17 : Corrélation entre les dépôts mesurés de nssSO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ et NH ₄ ⁺ avec les variables explicatives utilisées dans la modélisation statistique	284
Annexe 18 : Estimations et intervalle de confiance des coefficients de régressions associés aux modèles statistiques pour les dépôts de nssSO ₄ ²⁻ (en rouge les valeurs significatives) sur les sites identifiés par les groupes de la classification hiérarchique ascendante du chapitre 2 (§ 3.3)	285
Annexe 19 : Estimations et intervalle de confiance des coefficients de régressions associés aux modèles statistiques pour les dépôts de nssSO ₄ ²⁻ (en rouge les valeurs significatives) sur les sites identifiés par les groupes de la classification hiérarchique ascendante du chapitre 2 (§ 3.3)	286
Annexe 20 : Estimations et intervalle de confiance des coefficients de régressions associés aux modèles statistiques pour les dépôts de NH ₄ ⁺ (en rouge les valeurs significatives) sur les sites identifiés par les groupes de la classification hiérarchique ascendante du chapitre 2 (§ 3.3)	287
Annexe 21 : Distribution des résidus normalisés (minimum, 1 ^{er} quartile, 3 ^{ème} quartile et maximum) issus des régressions associés aux modèles statistiques pour les dépôts de nssSO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ et NH ₄ ⁺ (eq.ha ⁻¹ .an ⁻¹) sur les sites identifiés par les groupes de la classification hiérarchique ascendante du chapitre 2 (§ 3.3)	288
Annexe 22 : Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de nssSO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ et NH ₄ ⁺ par les modèles statistiques et par la validation croisée	289

Annexe 23 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée.....	290
Annexe 24 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée.....	291
Annexe 25 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée.....	292
Annexe 26 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée.....	293
Annexe 27 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée.....	294
Annexe 28 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée.....	295
Annexe 29 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée.....	296
Annexe 30 : Profils chimiques des sites MERA et BAPMoN, associés aux sites CATAENAT référents d'après une classification hiérarchique ascendante, réalisée à partir les dépôts humides annuels moyens, mesurés par les sites des observatoires sur la période 2005-2008	297
Annexe 31 : Paramètres des régressions des sites CATAENAT associés aux sites MERA et BAPMoN	298
Annexe 32 : Histogrammes des dépôts totaux moyens annuels de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ mesurés par les sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA sur la période 2005-2008 (n=41). En rouge les valeurs ont été exclues pour obtenir les variogrammes expérimentaux.....	299
Annexe 33 : Modèles de variogramme ajusté pour les dépôts totaux annuels moyens de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ mesurés par les sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA	299
Annexe 34 : Dépôts annuels moyens de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ modélisés par le modèle EMEP rv3,6 sur la période 2005-2008.....	300

Annexe 1 : Historique des techniques analytiques utilisées pour le dosage des ions sur les observatoires MERA et CATAENAT (haut) et BAPMoN (bas)

MERA et CATAENAT	constituants	méthode	période	Normes	
	Cl ⁻	CI	1990 - 2009	ISO 10304-1:2007	
	S-SO ₄ ²⁻	CI	1990 - 2009	ISO 10304-1:2007	
	N-NO ₃ ⁻	CI	1990 - 2009	ISO 10304-1:2007	
	Na ⁺	CI	1990 - 2009	ISO 14911:1998	
	K ⁺	CI	1990 - 2009	ISO 14911:1998	
	Mg ²⁺	CI	1990 - 2009	ISO 14911:1998	
	Ca ²⁺	CI	1990 - 2009	ISO 14911:1998	
	N-NH ₄ ⁺	INDO ⁽¹⁾		1990 - 08/2002	NF T90-015-2
		FIAS ⁽¹⁾		09/2002 - 02/2003	ISO 11732:2005
CI ⁽¹⁾			03/2003 - 2009	ISO 14911:1998	

BAPMoN	constituants	méthode	période	Normes	
	Cl ⁻	CI	1990 - 2007	ISO 10304-1:2007	
	N-NO ₃ ⁻	CI	1990 - 2007	ISO 10304-1:2007	
	S-SO ₄ ²⁻	CI	1990 - 2007	ISO 10304-1:2007	
	Na ⁺	AAS		1990	ISO 9964-1:1993
		CI		1991 - 1994	ISO 14911:1998
		ICP AES		1995 - 2007	ISO 11885 :2007
	K ⁺	AAS		1990	ISO 9964-2:1993
		CI		1991 - 1994	ISO 14911:1998
		ICP AES		1995 - 2007	ISO 11885 :2007
	Mg ²⁺	AAS		1990	ISO 7980:1986
		CI		1991 - 1994	ISO 14911:1998
		ICP AES		1995 - 2007	ISO 11885 :2007
	Ca ²⁺	AAS		1990	ISO 7980:1986
		CI		1991 - 1994	ISO 14911:1998 1
		ICP AES		1995 - 2007	ISO11885 :2007
	N-NH ₄ ⁺	NES		1990	CSN 83 0530/26B
		CI		1991 - 1993	ISO 14911:1998
		INDO		1994 - 2002	NF T90-015-2
		NES		2003 - 2006	CSN 83 0530 / 26B
INDO			2007	NF T90-015-2	

Légende : ⁽¹⁾ sur MERA uniquement.

Les dosages d'ammonium et de calcium sur CATAENAT ont toujours été effectués par CI

CI : chromatographie ionique

INDO : spectrophotométrie au bleu d'indophénol

FIAS :spectrophotométrie à flux continu

AAS :spectrométrie par absorption atomique

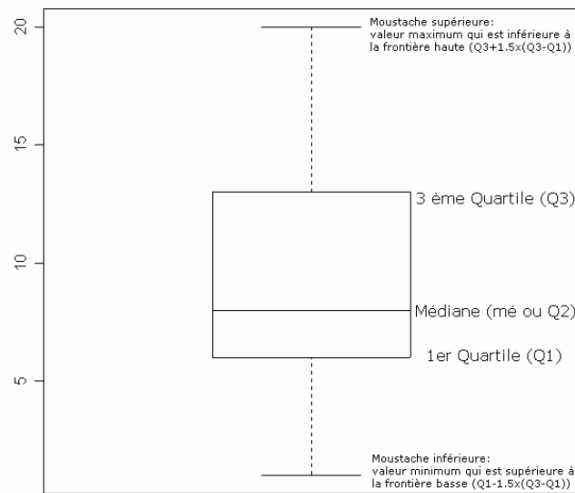
AES : spectrométrie par émission atomique

NES : spectrophotométrie au réactif de Nessler

Annexe 2 : La représentation de type boîte à moustache

Les boîtes à moustaches sont des représentations graphiques qui permettent de réunir sur un même tracé, la distribution pour chaque série de valeurs, la médiane et quelques autres valeurs caractéristiques.

La boîte à moustaches de TUKEY est partagée par un segment qui représente la médiane. La boîte s'étendant du quartile 0,25 au quartile 0,75. Les moustaches s'étendent jusqu'à la valeur distante d'un maximum, 1,5 fois la distance interquartile. Parfois, une croix représente la moyenne et les valeurs extrêmes, si représentées, sont signifiées par des points.



Boîte à moustache de TUKEY, tracée avec le logiciel R-CRAN

Annexe 3 : Limite de détection (LD) analytique des espèces ioniques dans les précipitations par période et par observatoire (mg/l)

	Période	Cl ⁻	N-NO ₃ ⁻	S-SO ₄ ²⁻	N-NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
MERA	1990-1995	0,05	0,01	0,02	0,03	0,04	0,01	0,02	0,02
	1996-2007	0,05	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
CATAENAT	1990-1995	0,05	0,01	0,02	0,03	0,04	0,01	0,02	0,02
	1996-2007	0,05	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
BAPMoN	1990	0,05	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,05
	1991	0,05	0,01	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02
	1992	0,05	0,01	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04
	1993-1994	0,05	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,02	0,04
	1995	0,05	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
	1996-1998	0,05	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
	1999	0,04	0,04	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
2000-2007	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	

Annexe 4 : Outils statistiques multivariés

Etape 1 : Standardisation

Les données peuvent être standardisées avant toutes analyses statistiques multidimensionnelles, afin de s'affranchir des effets d'échelles entre les variables. La valeur standardisée Z_{it}^0 de la variable i pour l'individu t s'écrit (Plaisance et al., 1996a) :

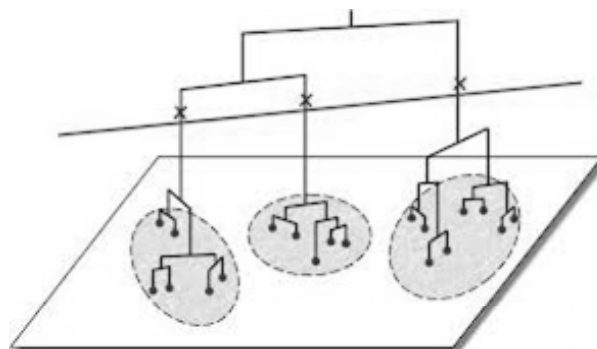
$$Z_{it}^0 = \frac{Z_{it} - \bar{Z}_i}{\sigma_i}$$

avec Z_{it} , la valeur de la variable i pour l'individu t ; \bar{Z}_i la moyenne des individus de la variable i ; σ_i l'écart-type des individus de la variable i . Les valeurs standardisées d'une variable ont une moyenne égale à 0 et un écart-type égal à 1.

Etape 2 : Classification hiérarchique ascendante

Dans la pratique, la classification hiérarchique ascendante forme séquentiellement des classes en commençant par agréger les paires d'individus les plus similaires puis en formant petit à petit des classes de moins en moins proches. Ces regroupements sont réalisés par des calculs de distances. Dans notre cas, la matrice des distances a été construite en utilisant la mesure de dissimilarité par la distance euclidienne au carré et le critère d'agrégation choisi est selon l'inertie, la méthode de Ward. Pour plus d'informations et de détails sur ces techniques, le lecteur pourra consulter les ouvrages de Nakache and Confais (2004) et de Lebart et al (2006).

Les agrégations successives jusqu'à réunion en une seule classe de tous les individus sont représentées graphiquement sous forme d'un arbre appelé dendrogramme, dont la hauteur est proportionnelle à la distance entre les deux objets regroupés. Toute coupure de l'arbre par une droite horizontale fournit différentes partitions de l'ensemble, déterminant le nombre de classes à interpréter.



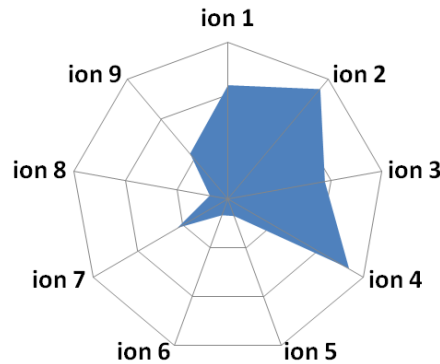
Construction du dendrogramme ou arbre de classification par agrégation des individus, similarité par mesure des distances et coupure en hiérarchie de partitions.

Etape 3 : Profils chimiques

La représentativité de la classe pourra être visualisée par un profil chimique moyen des individus. Chaque graphique est construit en étoile avec un nombre de rayes, représentatives de la valeur relative des variables i (ions) pour un individu t (sites). Pour chaque variable, la plus petite valeur est définie par la raye la plus courte équivalente à 0,1 fois la valeur de la plus grande raye :

$$L_{it} = \left(\frac{Z_{it}}{Z_{i \max}} \times L_{i \max} \right) + 0,1 \times L_{i \max}$$

avec L_{it} la longueur de la raye de la variable i pour l'individu t ; Z_{it} , la valeur de la variable i pour l'individu t ; $Z_{i \max}$ la valeur maximale de la variable i ; $L_{i \max}$ la longueur maximale de la raye pour la variable i .



Profil chimique selon neuf compositions ioniques sur un site de mesure

Annexe 5 : Localisation et regroupement des sites de mesure selon la classification hiérarchique ascendante des concentrations moyennes annuelles sur la période 1995-2007

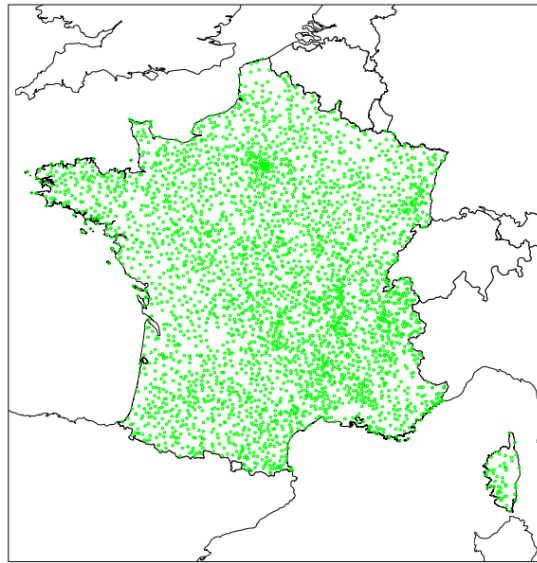
Sites	X - Est	Y - Nord	Groupe*
WM67DO	954300	2399800	1
WM08RE	765200	2547300	1
WC59LO	698900	2579200	1
WC77FO	627100	2384500	1
WCL2NI	877900	2523700	1
BC57AB	954900	2410300	1
WC71AN	733500	2233000	2
BC74CE	909300	2143300	2
WC25MO	912800	2227500	2
BC25MO	912800	2227500	2
BC38CB	896400	2053600	2
BC68LA	957200	2336400	2
BC59LO	698900	2579200	3
BC08TH	777800	2554900	3
BC54AZ	923300	2398000	3
BCL2NI	877900	2523700	3
BC67HA	995100	2440900	3
WB46GO	512600	1939300	4
WM58MO	732100	2253300	4
WC35LI	309000	2362200	4
BC35LI	309000	2362200	4
BC41CC	519200	2289300	4
BC77FO	627100	2384500	4
BC71AN	733500	2233000	4
WC63GC	649300	2083300	4
BC63GC	649300	2083300	4
BC87PC	560100	2088000	4
BC72LA	450300	2313100	4
WB80AB	564000	2571000	5
WM76BR	481000	2490300	5
WM32PE	425900	1848500	5
BC40GB	343300	1864800	5
BC64AN	354400	1797600	5
WC40LO	412200	1897200	5
BC40LO	412200	1897200	5
BC44GA	291500	2293800	5
BC76MS	483100	2497800	5
WB84CA	815900	1897900	6
WM64IR	320800	1787200	6
BC30VA	696700	1901100	6
BC11BE	578600	1763700	6
WM05CA	925600	2008500	7
BC05CR	927900	1952900	7
WC20EV	1137700	1718000	8
BC20EV	1137700	1718000	8
BC17GO	318600	2114900	8
BC85DM	259000	2214700	8

Légende : * les groupes sont issus de la classification hiérarchique ascendante réalisée dans le chapitre 2 § 3.3

Annexe 6 : Historique des mesures de variables météorologiques

Acronyme	Pluviométrie manuelle Période d'observation (nombre d'années complètes)	Pluviométrie automatique Période d'observation (nombre d'années complètes)	Température moyenne Période d'observation (nombre d'années complètes)
BC05CR	1993-2008 (16)	1995-2009 (14)	1995-2009 (14)
BC08TH	1993-2008 (16)	1995-2009 (15)	1995-2009 (15)
BC11BE	1993-2008 (15)	1995-2009 (14)	1995-2009 (14)
BC17GO	1993-2008 (16)	pas de données	pas de données
BC30VA	1993-2008 (16)	1995-2008 (14)	1995-2008 (14)
BC38CB	1993-2008 (16)	1995-2009 (14)	1995-2009 (14)
BC40GB	1993-2008 (16)	1995-2008 (13)	1995-2008 (13)
BC41CC	1993-2009 (17)	1995-2009 (14)	1995-2009 (14)
BC44GA	1993-2008 (16)	1995-2008 (13)	1995-2008 (13)
BC54AZ	1993-2007 (14)	1995-2008 (13)	1995-2008 (13)
BC57AB	1993-2008 (16)	1995-2009 (14)	1995-2009 (14)
BC64AN	1993-2008 (16)	1995-2009 (14)	1995-2009 (14)
BC67HA	1993-2008 (16)	1995-2009 (14)	1995-2009 (14)
BC68LA	1993-2008 (16)	1995-2009 (14)	1995-2009 (14)
BC72LA	1993-2008 (16)	1995-2008 (13)	1995-2008 (13)
BC74CE	1993-2008 (16)	1995-2008 (13)	1995-2008 (13)
BC76MS	1993-2008 (16)	1995-2008 (14)	1995-2008 (14)
BC85DM	1993-2008 (16)	1995-2008 (13)	1995-2008 (13)
BC87PC	1993-2008 (16)	1995-2008 (14)	1995-2008 (14)
WB46GO	-	1990-2007 (18)	pas de données
WB80AB	-	1990-2007 (18)	pas de données
WB84CA	-	1990-2007 (18)	pas de données
WC_BC20EV	1993-2008 (16)	1995-2008 (13)	1995-2008 (13)
WC_BC25MO	1993-2008 (16)	1995-2008 (13)	1995-2008 (13)
WC_BC35LI	1993-2008 (16)	1995-2008 (13)	1995-2008 (13)
WC_BC40LO	1993-2008 (16)	1995-2008 (13)	1995-2008 (13)
WC_BC59LO	1993-2008 (16)	1995-2009 (15)	1995-2009 (15)
WC_BC63GC	1993-2008 (16)	1996-2009 (14)	1996-2009 (14)
WC_BC71AN	1993-2008 (16)	1995-2008 (13)	1995-2008 (13)
WC_BC77FO	1993-2008 (16)	pas de données	pas de données
WC_BCL2NI	1993-2008 (16)	non prises en compte	non prises en compte
WM05CA	-	1990-2009 (20)	1999-2009 (10)
WM08RE	-	1990-2009 (20)	2000-2009 (10)
WM32PE	-	1995-2009 (15)	1999-2009 (11)
WM58MO	-	1990-2009 (20)	1999-2009 (10)
WM64IR	-	1990-2008 (19)	2000-2008 (9)
WM67DO	-	1990-2009 (20)	1993-2008 (9)
WM76BR	-	1990-2007 (18)	non prises en compte

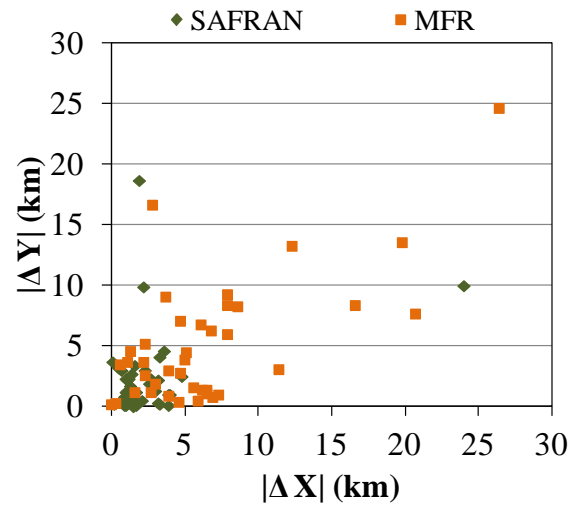
Annexe 7 : Stations météorologiques manuelles de Météo-France (n= 3527), couvrant la période 2005-2008 sur la France



Annexe 8 : Localisation géographique des sites des observatoires, des stations météorologiques Météo-France (MFR) et des mailles de Safran (SAFRAN) selon X et Y (Lambert II étendu en km) et l'altitude NGF (Alt en m)

Acronyme	Sites X	Sites Y	MFR X	MFR Y	SAFRAN X	SAFRAN Y	Sites Alt	MFR Alt	SAFRAN Alt
BC05CR	928	1953	935	1954	924	1953	1360	1445	1231
BC08TH	778	2555	775	2572	780	2545	480	110	277
BC11BE	579	1764	567	1767	580	1761	950	490	867
BC17GO	319	2115	310	2123	316	2113	15	11	5
BC30VA	697	1901	700	1903	700	1897	1400	1567	1399
BC38CB	896	2054	895	2057	900	2049	1100	350	1862
BC40GB	343	1865	350	1866	340	1865	20	79	35
BC41CC	519	2289	516	2298	516	2289	127	119	115
BC44GA	292	2294	287	2301	292	2297	38	33	42
BC54AZ	923	2398	926	2393	924	2401	325	272	276
BC57AB	955	2410	949	2412	956	2409	400	305	587
BC64AN	354	1798	353	1793	356	1801	400	430	258
BC67HA	995	2441	1001	2440	996	2441	175	153	160
BC68LA	957	2336	951	2335	956	2337	680	1184	768
BC72LA	450	2313	446	2316	452	2313	153	81	149
BC74CE	909	2143	930	2151	908	2145	1200	690	783
BC76MS	483	2498	480	2499	484	2497	70	18	31
BC85DM	259	2215	266	2208	260	2217	5	3	3
BC87PC	560	2088	559	2089	564	2089	650	450	675
WB46GO	513	1939	505	1945	516	1937	259	112	249
WB80AB	564	2571	564	2571	540	2561	70	70	90
WB84CA	816	1898	818	1902	812	1897	99	99	50
WC_BC20EV	1138	1718	1137	1718	1140	1721	1100	1030	920
WC_BC25MO	913	2228	905	2219	908	2225	1000	831	931
WC_BC35LI	309	2362	297	2349	308	2361	80	36	64
WC_BC40LO	412	1897	406	1904	412	1897	150	155	145
WC_BC59LO	699	2579	679	2566	700	2577	149	116	153
WC_BC63GC	649	2083	643	2082	652	2081	950	815	842
WC_BC71AN	734	2233	739	2229	732	2233	650	360	613
WC_BC77FO	627	2385	635	2394	628	2385	80	93	72
WC_BCL2NI	878	2524	904	2499	876	2505	385	290	256
WM05CA	926	2009	930	2006	924	2009	1750	1459	2220
WM08RE	765	2547	765	2551	764	2545	390	123	318
WM32PE	426	1849	431	1844	428	1849	236	215	201
WM58MO	732	2253	736	2252	732	2257	620	600	584
WM64IR	321	1787	325	1788	324	1785	1300	1327	1187
WM67DO	954	2400	971	2391	956	2401	775	785	622
WM76BR	481	2490	483	2488	484	2489	115	136	119

Annexe 9 : Différences absolues entre les coordonnées X et Y Lambert II étendue des sites d'observations, les stations météorologiques de Météo-France et les mailles de l'analyse Safran



Annexe 10 : Changements annuels (% \cdot an $^{-1}$) et leurs significativités sur la pluviométrie mesurée par Météo-France et issue de l'analyse SAFRAN et mesurée par les observatoires

acronyme	groupe	début	fin	n	Météo-France	Safran	Sites observatoires
BC57AB	1	1993	2008	16	-0,40	-0,43	-0,11
WM08RE	1	1993	2009	17	0,39	-1,50	1,12
WM67DO	1	1993	2008	16	-0,03	-0,95	-1,50
BC25MO	2	1993	2008	16	-0,16	-0,70	0,18
BC38CB	2	1993	2008	16	-0,75	-0,46	-0,49
BC68LA	2	1993	2008	16	0,89	0,38	0,50
BC74CE	2	1993	2008	16	-0,41	-0,78	-0,32
BC08TH	3	1993	2008	16	-0,29	-0,86	0,13
BC54AZ	3	1993	2008	15	-0,02	0,63	0,20
BC59LO	3	1993	2008	16	0,07	0,32	1,65
BC67HA	3	1993	2008	16	-0,14	0,32	-0,47
BCL2NI	3	1994	2008	15	-0,12	-0,55	1,39
BC35LI	4	1993	2008	16	-0,43	-0,35	-0,45
BC41CC	4	1993	2008	16	-0,89	-0,30	-0,22
BC63GC	4	1993	2008	16	0,57	-0,17	-0,05
BC71AN	4	1993	2008	16	0,13	0,30	0,57
BC72LA	4	1993	2008	16	-0,19	-0,15	-0,60
BC77FO	4	1993	2008	16	-0,53	-0,65	-0,28
BC87PC	4	1993	2008	16	0,74	-0,27	0,28
WB46GO	4	1993	2007	15	-1,56 *	-1,41	-2,18 *
WM58MO	4	1993	2009	17	-0,28	-0,73	-1,79 +
BC40GB	5	1993	2008	16	-1,06	-0,79	-0,66
BC40LO	5	1993	2008	16	-0,51	-0,89	-0,65
BC44GA	5	1993	2008	16	-0,57	-0,64	-0,48
BC64AN	5	1993	2008	16	0,68	-0,29	0,22
BC76MS	5	1993	2008	16	-0,76	-0,67	-1,14
WB80AB	5	1993	2007	15	0,21	-0,16	0,19
WM32PE	5	1995	2009	15	-0,27	-1,57	-1,57 +
WM76BR	5	1993	2007	15	-0,26	-0,18	-0,23
BC11BE	6	1993	2008	16	0,11	-1,65	-0,42
BC30VA	6	1993	2008	16	-0,85	-1,32	-1,28
WB84CA	6	1993	2007	15	-2,87 *	-2,91 *	-2,90 +
WM64IR	6	1993	2009	17	-0,21	-0,42	1,27
BC05CR	7	1993	2009	16	-1,48	-1,21	-1,57
WM05CA	7	1993	2009	17	-1,28	-2,30 +	-1,15
BC17GO	8	1993	2008	16	-4,75 ***	-0,04	-0,85
BC20EV	8	1993	2008	16	-2,61 *	0,43	-1,28
BC85DM	8	1993	2008	16	-0,70	-0,60	-0,75

Légende : $\alpha = 0,001$ *** ; $0,01$ ** ; $0,05$ * ; $0,1$ + ; $>0,1$

Annexe 11 : Changements saisonniers (%.an⁻¹) et leurs significativités sur la pluviométrie mesurée par Météo-France et issue de l'analyse SAFRAN et mesurée par les observatoires

acronyme	groupe	début	fin	n	Météo-France				Safran				Sites des observatoires			
					Hiver	Printemps	Été	Automne	Hiver	Printemps	Été	Automne	Hiver	Printemps	Été	Automne
BC57AB	1	4	19	16	-0,29	-2,21	1,10	-1,23	-0,50	-1,50	1,55 +	-1,46	-0,50	0,02	0,92	-1,06
WM08RE	1	4	19	16	1,11	1,74	6,47 *	-0,85	-1,73	-0,42	2,66	-2,30	3,99	1,72	2,95	-0,63
WM67DO	1	4	19	16	2,59	0,30	2,34 *	0,29	-0,23	-0,15	2,12	-0,06	0,61	-1,09	-1,03	-1,55
BC25MO	2	4	19	16	2,20	-0,26	1,74	-2,38 +	0,92	-0,36	2,28	-2,55 *	1,22	0,69	2,98 +	-2,11 +
BC38CB	2	4	19	16	1,22	-0,40	2,42	-2,52 +	1,31	-1,04	2,39	-2,21 +	1,96	-0,79	1,27	-2,86 +
BC68LA	2	4	19	16	2,16	3,27	5,07 +	-1,23	0,30	0,55	5,37 +	0,43	0,79	1,03	4,25 +	-0,22
BC74CE	2	4	19	16	0,84	-0,34	2,50	-2,24 +	0,13	-0,86	3,09	-3,14 *	0,40	0,74	2,73	-2,54
BC08TH	3	4	19	16	0,18	-0,22	4,02 +	-1,41	-1,73	-0,43	2,67	-2,30	-0,14	-0,25	4,27 *	-1,57
BC54AZ	3	4	19	15	-0,98	-0,58	2,41	-1,15	0,23	0,40	4,05 *	-1,13	-2,09	-0,46	1,83	-0,71
BC59LO	3	4	19	16	0,61	2,38	2,28 +	-0,56	-0,07	0,37	4,86 **	-0,78	0,31	1,44	3,80 *	-0,35
BC67HA	3	4	19	16	-0,04	-1,29	1,89	-2,00	1,98	-0,90	1,59 +	-0,69	0,58	-0,92	2,23	-2,04
BCL2NI	3	4	19	15	-1,59	-0,94	6,32	-0,88	-2,56	-1,58	5,14 +	-1,63	-0,66	0,32	6,44 *	-0,29
BC35LI	4	4	19	16	0,81	-1,79	1,84	-1,02	0,50	-2,05	2,39	-0,74	0,37	-1,66	3,13	-0,82
BC41CC	4	4	19	16	-0,68	-2,78	2,54	-1,64	0,60	-1,54	1,31	-1,02	-0,28	-1,81	3,44	-1,84
BC63GC	4	4	19	16	0,04	1,63	1,75 +	-1,44	-0,35	0,37	1,96 *	-2,16 *	-1,34	0,44	1,93	-0,71
BC71AN	4	4	19	16	-0,27	-0,37	4,30	-1,75	0,77	-0,46	5,19	-1,36	1,12	0,05	4,69 +	-1,11
BC72LA	4	4	19	16	0,18	-0,84	4,43	-1,21	0,32	-2,37	4,94	-1,26	-0,19	-0,85	4,33	-1,76
BC77FO	4	4	19	16	1,58	-0,15	1,54	-1,57	0,09	-1,72	4,20	-3,15	-0,43	-1,76	4,64 *	-3,39 +
BC87PC	4	4	19	16	1,39	1,30	2,46	-1,72 +	1,85	0,29	2,38	-2,41 +	1,32	0,79	2,56	-2,56 +
WB46GO	4	4	18	15	-1,28	0,24	-2,35	-3,37	-0,85	-0,91	0,20	-2,63	0,81	-1,57	-1,97	-4,43 +
WM58MO	4	4	19	16	1,51	-0,45	2,00	-1,29	1,65	-0,73	4,76	-1,34	-1,14	-3,07 +	-0,06	-3,65 ***
BC40GB	5	4	19	16	-0,74	-1,11	-0,36	-1,45	0,05	-0,80	0,47	-0,99	0,00	0,37	-0,70	-0,41
BC40LO	5	4	19	16	-0,14	1,07	0,23	-1,98	-0,66	-0,12	0,20	-1,46	0,57	1,30	-1,06	-2,09
BC44GA	5	4	19	16	2,65	-1,02	6,95	-2,35	0,67	0,33	7,82 *	-2,39	-0,10	0,63	3,70 +	-2,25
BC64AN	5	4	19	16	-0,63	2,57	2,06	0,03	-0,82	2,15	-0,12	-0,89	-1,02	2,64	0,81	0,26
BC76MS	5	4	19	16	1,19	-1,75	5,12	1,46	0,63	-2,66 +	3,35	-0,05	-0,07	-1,99	3,55	-0,76
WB80AB	5	4	18	15	0,63	-1,87	5,80 **	-1,88	-0,75	-0,80	7,32 **	-1,33	-1,33	-2,13	5,60 **	-2,61
WM32PE	5	6	19	14	0,09	1,11	1,21	-0,71	-0,90	0,74	0,03	-1,08	0,59	3,06	-1,14	-3,14
WM76BR	5	4	18	15	-0,10	-2,33	3,88	0,65	-0,73	-2,10	3,92	0,45	1,12	-1,17	5,77	-0,07
BC11BE	6	4	19	16	0,18	0,54	0,82	-1,12	-1,20	-0,64	-0,88	-2,12	-1,65	0,64	0,96	-1,14
BC30VA	6	4	19	16	-0,01	-0,38	-0,66	-1,00	-0,21	-0,81	-0,57	-2,50	-1,31	1,20	-0,95	-2,50
WB84CA	6	4	19	15	-2,25	-1,99	-2,66	-3,41	-2,56	-2,01	-2,10	-2,98	-1,69	-2,08	-2,77	-3,81
WM64IR	6	4	19	14	0,89	2,58	1,93	-1,19	1,16	1,01	-0,33	-1,07	12,28 +	4,16 +	0,47	-3,10
BC05CR	7	4	19	16	-0,91	-0,48	-1,25	-2,52	-0,47	-0,23	-2,12	-2,58 *	-1,21	0,05	-1,83	-2,87
WM05CA	7	4	19	16	-1,67	0,69	-0,47	-3,04 +	-2,37	0,06	-0,66	-3,05 *	2,70	0,08	-2,52 *	-2,12
BC17GO	8	4	19	16	1,28	-1,27	3,73	-2,27	0,36	-0,30	3,71	-1,81	-0,59	-1,15	2,95	-2,15
BC20EV	8	4	19	16	0,54	-3,57 *	-3,12	-3,04	1,86	-0,09	-3,60	0,34	1,28	-1,58 +	-4,13	-3,17
BC85DM	8	4	19	16	0,36	-1,91	10,89 *	-2,80	-0,02	-1,97	7,59 *	-2,31	-0,67	-1,33	5,48 +	-2,34

Légende : $\alpha = 0,001$ *** ; $0,01$ ** ; $0,05$ * ; $0,1$ ⁺ ; $>0,1$

Annexe 12 : Changements annuels (%.an⁻¹) et leurs significativités sur les concentrations ioniques dans les retombées atmosphériques

acronyme	groupe	debut	fin	n	nssSO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	pH
WM67DO	1	1995	2007	13	-1,84 *	1,14	-0,38	2,09	0,06
WM08RE	1	1995	2007	13	-1,27	1,80	1,00	0,82	0,16
WC59LO	1	1995	2007	11	-3,40	-0,98	-3,40 *	1,33	0,37 +
WC77FO	1	1995	2007	13	-1,50	1,41	-0,84	0,64	-0,01
WCL2NI	1	1995	2007	13	-1,80	1,94	-0,19	-2,66	-0,16
BC57AB	1	1995	2007	13	-2,64 *	0,49	-3,43 +	-2,56	0,00
WC71AN	2	1996	2007	12	-2,47 +	-0,03	-2,47 +	-5,85 *	-0,07
BC74CE	2	1995	2007	13	-1,99 *	0,61	0,07	2,64 *	0,69 **
WC25MO	2	1995	2007	13	-2,01 +	-0,26	-2,37	2,34	0,25
BC25MO	2	1995	2007	13	-2,30 **	-0,34	-2,11	3,10	0,41 +
BC38CB	2	1995	2007	13	-1,82 **	1,09	0,96	5,64 *	0,78 *
BC68LA	2	1995	2007	13	-3,58 ***	-0,41	-2,08 *	0,15	0,24 *
BC59LO	3	1995	2007	13	-3,83 **	-1,36	-3,27 *	-1,34	0,38
BC08TH	3	1995	2007	13	-3,97 *	-0,72	-2,72	-1,64	0,23
BC54AZ	3	1995	2007	12	-2,49	0,89	-0,04	1,17	0,27
BCL2NI	3	1995	2007	13	-3,72 *	-0,06	0,63	-0,89	0,30
BC67HA	3	1995	2007	13	-2,03	0,47	0,33	0,50	0,46 **
WB46GO	4	1995	2007	13	-0,05	0,96	3,98	2,34	0,50 +
WM58MO	4	1995	2007	13	-1,13	1,63	1,22	0,14	0,16
WC35LI	4	1995	2007	13	-0,06	2,23	-1,10	-3,66 *	-0,24
BC35LI	4	1995	2007	13	-3,30 **	-0,89	-2,68 *	-3,37 **	-0,22
BC41CC	4	1995	2007	13	-2,96 **	-0,12	-1,79 +	-1,08	0,13
BC77FO	4	1995	2007	13	-2,96	1,94	1,14	0,18	0,57 *
BC71AN	4	1995	2007	13	-3,81 **	-0,85	-4,44 *	-4,35 **	-0,28
WC63GC	4	1996	2006	11	0,54	5,73 *	0,55	4,75	-0,15
BC63GC	4	1995	2007	13	-2,05 +	2,27	-1,94	1,73	0,25
BC87PC	4	1995	2007	13	-1,90 **	1,23	0,26	0,76	0,17
BC72LA	4	1995	2007	13	-2,13 *	0,91	-1,27 *	-2,86	0,15
WB80AB	5	1995	2007	13	-2,90 *	-1,65	1,56	-7,02 *	0,34 *
WM76BR	5	1995	2007	13	-2,83 **	-0,37	1,41	-1,34	0,45 *
WM32PE	5	1995	2007	13	-1,79 +	0,32	1,03	-0,01	0,12
BC40GB	5	1995	2007	13	-0,60	1,72 *	2,51 +	1,02	0,50 *
BC64AN	5	1995	2007	13	-1,83 *	1,78	0,91	1,34	0,29 +
WC40LO	5	1995	2007	13	-1,39 *	-0,28	-0,36	0,02	0,00
BC40LO	5	1995	2007	13	-2,50 **	0,47	0,65	0,62	0,40 +
BC44GA	5	1995	2007	13	-1,86	-0,35	-0,27	-1,39	0,00
BC76MS	5	1995	2007	13	-3,69 **	-1,75	0,91	-3,72 +	0,40 **
WB84CA	6	1995	2007	13	-0,94	2,25	2,06	1,95	0,52
WM64IR	6	1995	2007	13	-2,46 *	-0,90	-0,78	-6,64 **	-0,09
BC30VA	6	1995	2007	13	-0,85	2,81 *	-0,22	5,97 +	0,52 *
BC11BE	6	1995	2007	12	-3,12 *	1,41	-0,61	-0,69	0,09
WM05CA	7	1995	2007	13	-1,25	1,20	-0,19	-0,53	0,24
BC05CR	7	1995	2007	13	-1,24	2,95 *	0,52	2,18	0,65 **
WC20EV	8	1995	2007	12	-0,04	1,32	-1,60	0,03	-0,01
BC20EV	8	1995	2007	13	-1,65	0,58	-5,65 **	1,28	-0,13
BC17GO	8	1995	2007	13	-2,69 *	-0,17	-1,56	0,91	0,54 *
BC85DM	8	1995	2007	13	-1,34 +	-0,71	-2,61	-1,03	0,14

Légende : $\alpha = 0,001$ *** ; $0,01$ ** ; $0,05$ * ; $0,1$ + ; $>0,1$

Annexe 13 : Changements saisonniers (%.an⁻¹) et leurs significativités sur les concentrations ioniques dans les retombées atmosphériques

acronyme	groupe	début	fin	n	nssSO ₄ ²⁻				NO ₃ ⁻				NH ₄ ⁺				Ca ²⁺				pH												
					Hiver	Printemps	Eté	Automne	Hiver	Printemps	Eté	Automne	Hiver	Printemps	Eté	Automne	Hiver	Printemps	Eté	Automne	Hiver	Printemps	Eté	Automne									
BC57AB	1	6	18	13	-3,81	+	-2,44	+	-4,57	*	0,51	0,83	-0,02	-1,43	2,18	-3,73	+	-5,22	-4,29	1,80	-6,11	+	0,15	-1,21	2,92	-0,21	-0,38	-0,64	-0,08				
WC59LO	1	6	18	12	-1,41		-4,89	+	-4,79	*	-2,30	2,02	-1,71	-2,68	*	-0,31	-1,52	-3,37	-6,86	**	-1,95	-2,63	-0,02	-1,74	7,33	0,06	0,39	0,50	0,31				
WC77FO	1	6	18	13	0,01		-2,96		-3,80		0,83	3,91	-0,41	-3,36	5,13	0,88	-3,49	-4,70	-0,18	-4,49	*	-0,28	-1,40	5,73	-0,25	0,52	0,49	-0,48	+				
WCL2NI	1	6	18	13	0,37		-2,09		-4,21	**	-0,95	5,39	*	1,64	-3,11	1,92	0,98	-1,43	-3,73	+	-2,05	-7,37	**	-1,26	-2,24	-0,47	-0,94	+	0,16	0,15	-0,25		
WM08RE	1	6	18	13	-1,40		-0,89		-5,11	*	0,03	1,53	2,41	-1,68	3,74	*	-1,16	1,97	-0,68	2,33	-1,20	-0,59	-4,25	+	9,62	*	-0,18	0,47	0,70	**	0,14		
WM67DO	1	6	18	13	-2,36		-2,72	+	-2,42	**	1,33	2,56	-1,23	-0,11	2,58	-3,29	-1,61	-0,89	4,40	4,56	2,57	2,13	8,00	+	-0,32	0,41	+	0,37	+	-0,05			
BC25MO	2	6	18	13	-2,28	**	-4,07	**	-3,30	*	-2,41	-0,26	-2,14	-0,33	0,80	-3,01	+	-4,33	+	-2,26	-0,10	2,79	3,38	-0,20	5,77	*	-0,10	0,49	+	0,12	0,71	+	
BC38CB	2	6	18	13	-2,89	+	-3,15	+	-2,40		-3,39	+	0,15	-0,03	0,23	1,15	-1,27	-3,80	-1,54	-1,83	6,51	2,09	2,58	4,77	+	0,62	**	0,63	0,75	0,62	+		
BC68LA	2	6	18	13	-3,65	***	-4,29	**	-4,89	***	-2,66	*	0,12	-0,66	-1,96	*	0,25	-1,21	-2,23	*	-4,76	**	1,14	-2,76	0,14	-2,00	1,13	0,00	0,49	*	0,20	0,19	
BC74CE	2	6	18	13	-3,16	+	-3,05	+	-3,82	**	-3,83	+	1,78	0,57	-1,67		1,52	2,19	1,25	-3,45	+	0,59	1,96	4,33	-0,71	4,86	0,27	1,23	**	0,42	0,56	**	
WC25MO	2	6	18	13	-1,10		-3,13	+	-3,51	*	-0,43	1,35	-1,81	0,12	0,59	-1,81	-5,30	*	-3,56	-0,29	-3,11	3,09	0,57	7,57	0,00	0,51	0,29	0,54	*				
WC71AN	2	7	18	12	-3,52	*	-0,27		-4,93	**	-1,61	-1,48	1,66	+	-1,50	1,68	-5,80	**	0,33	-5,45	*	-1,02	-10,51	*	-1,79	-3,45	1,04	-0,43	-0,34	0,45	0,12		
BC08TH	3	6	18	13	-4,22		-3,19	*	-6,40	***	-2,27	0,08	-0,31	-4,11	**	2,79	-1,87	-1,62	-7,84	*	-3,23	-0,92	-1,81	-7,35	**	2,53	0,16	0,78	-0,62	-0,20			
BC54AZ	3	6	18	12	-3,72		-3,61		0,22		1,23	1,78	0,00	0,36	2,26	-1,70	-1,44	1,30	2,20	-1,34	3,33	0,96	0,14	0,08	0,28	0,30	0,30	0,38					
BC59LO	3	6	18	13	-4,12		-5,42	*	-4,80	**	-3,07	-0,29	-2,12	-2,62	-0,01	-2,46	-4,51	-4,77	*	-3,16	-3,71	-2,67	-2,61	3,21	0,31	0,99	0,69	0,11					
BC67HA	3	6	18	13	-1,93		-1,51		-5,63	*	-2,32	0,85	0,78	-2,08	2,71	-0,02	1,15	-1,26	5,77	+	-2,62	2,97	0,44	-0,52	0,41	1,53	*	1,13	*	-0,10			
BCL2NI	3	6	18	13	-4,27	*	-3,01	+	-6,85	**	0,59	-0,06	-0,49	-4,05	*	1,20	-0,34	-0,13	-2,24	0,00	-0,32	-2,64	-6,19	0,96	0,21	-0,12	0,08	0,19					
BC35LI	4	6	18	13	-2,91		-4,13	**	-6,09	**	-2,45	1,53	-1,67	-4,31	*	-0,13	0,12	-3,19	-6,02	**	-2,63	-3,12	-3,23	-5,89	+	-5,13	0,13	-0,43	-0,62	+	-0,57	+	
BC41CC	4	6	18	13	-1,60		-4,33	*	-4,55	*	-1,61	1,28	-0,71	-1,67	1,69	1,30	-2,02	-5,31	*	-1,55	-2,49	-3,33	-1,33	-1,99	0,14	0,31	0,39	-0,22					
BC63GC	4	6	18	13	-5,70	**	-3,20		-2,78	*	-1,04	0,44	3,21	-0,94	1,98	-4,17	+	1,49	-6,70	**	1,75	-0,84	0,98	0,77	5,68	0,38	0,18	-0,05	0,02				
BC71AN	4	6	18	13	-4,01	**	-3,08		-6,32	*	-3,38	*	0,21	-0,40	-3,91	0,50	-4,52	*	-3,22	-5,81	*	-3,78	-11,45	*	-1,30	-7,49	-1,17	-0,71	*	-0,11	-1,05	*	-0,18
BC72LA	4	6	18	13	-0,93		-2,05		-5,65	**	-1,56	3,20	1,09	-2,58	0,73	0,37	-2,57	-3,35	+	-3,17	-2,28	-6,54	+	-5,39	+	2,72	0,23	-0,45	0,60	-0,31			
BC77FO	4	6	18	13	-1,30		-4,88		-4,82	+	0,08	3,60	-2,18	0,10	5,71	1,07	-0,29	-3,04	2,73	-5,85	0,03	-1,91	-6,92	0,33	1,30	0,57	+	0,33					
BC87PC	4	6	18	13	-3,20	*	-1,91	+	-3,74	+	-1,68	-1,34	1,66	*	0,01	1,77	-1,74	-0,38	-3,93	1,14	-3,04	-1,13	-1,10	3,36	-0,14	0,23	0,73	0,19					
WB46GO	4	6	18	13	1,60		-1,07		-2,42		0,54	2,74	2,12	-0,48	2,77	5,61	1,48	-0,40	3,02	2,25	2,80	2,68	1,18	0,55	0,85	*	0,82	*	0,24				
WC35LI	4	6	18	13	-1,15		-0,19		-2,28		0,40	3,49	1,69	-2,16	2,36	-0,56	1,61	-2,91	-1,28	-7,45	-1,69	-3,44	-4,80	-0,06	0,13	-0,28	-0,76	+					
WC63GC	4	6	18	13	-2,71		-1,79		-0,14		3,21	3,65	2,35	0,13	2,97	-0,29	-2,37	4,16	*	1,40	5,11	5,57	3,63	9,82	-0,47	0,10	0,76	-0,58					
WM58MO	4	6	18	13	-0,35		-0,09		-4,25	*	-3,31	4,22	0,85	-1,12	0,10	-2,12	5,78	-2,55	-1,12	-0,55	3,26	-3,05	0,08	-0,49	0,54	+	0,36	0,09					
BC40GB	5	6	18	13	0,77		-0,55		-2,31		-2,05	5,08	+	3,83	**	0,51	-1,69	5,63	5,53	+	-0,48	-1,04	-1,85	-2,02	3,36	5,55	0,19	0,36	0,60	1,18	***		
BC40LO	5	6	18	13	-2,11		-3,84		-4,42	*	-1,80	1,79	-1,07	-2,94	2,05	2,38	-1,80	-2,72	-0,08	-5,39	+	-0,13	0,70	0,30	-0,04	0,38	1,22	*	0,53	*			
BC44GA	5	6	18	13	-1,21		-4,07	*	-3,27	*	0,18	0,63	-2,93	-2,90	+	2,60	7,04	-2,98	-2,70	1,51	-4,44	+	-1,06	-3,31	0,17	0,43	-0,01	-0,19	-0,49	*			
BC64AN	5	6	18	13	-0,28		-1,63		-5,09	*	-2,48	3,76	+	1,82	-1,57	-0,05	0,18	2,91	-3,42	1,49	-5,35	-1,26	1,11	1,14	-0,10	0,47	1,78	*	0,18				
BC76MS	5	6	18	13	-3,96	+	-3,09		-6,16	***	-2,14	1,03	-3,15	-3,65	+	-0,81	-1,04	0,61	-0,71	2,99	-0,83	-2,43	-9,88	*	1,77	0,16	1,07	*	0,45	0,28			
WB80AB	5	6	18	13	-2,58		-3,03		-4,43	**	-3,48	-0,26	-2,30	-3,00	+	-0,75	0,21	1,70	-2,01	0,24	-5,65	**	-8,57	*	-7,02	*	-5,79	+	0,14	0,60	0,42	0,12	
WC40LO	5	6	18	13	-0,13		-1,73		-4,41	+	-0,42	2,67	0,21	-5,61	*	0,88	1,52	-4,19	-0,60	-2,43	-3,80	1,91	-2,84	3,21	-0,33	0,17	0,02	0,09					
WM32PE	5	6	18	13	0,91		-1,54		-5,85	*	-2,71	2,83	2,32	-2,86	+	1,49	0,52	2,79	-3,03	+	0,24	-1,76	4,51	-3,89	0,69	-0,36	0,36	0,40	-0,06				
WM76BR	5	6	18	13	-3,57	*	-3,03		-5,04	*	-3,65	**	0,73	-1,65	-1,88	+	-1,72	-2,45	1,94	-0,63	2,07	-0,70	-1,41	-5,35	-1,28	0,11	0,70	+	0,53	*	0,30		
BC11BE	6	6	18	13	-2,94	+	-1,77		-4,79		-3,91	1,93	2,21	-0,25	-0,35	0,78	0,22	-3,99	-0,46	-4,51	+	2,20	0,88	-1,95	-0,01	0,34	0,83	0,32					
BC30VA	6	6	18	13	-0,53		-1,17		-2,85	*	-1,51	3,59	3,30	+	-1,14	2,77	3,36	0,64	-4,49	+	-1,36	11,88	4,49	1,32	3,28	1,20	*	0,66	+	0,22	0,12		
WB84CA	6	6	18	13	2,28		0,89		-4,12		-2,81	5,01	3,98	-0,81	1,24	11,35	3,28	-2,04	0,89	0,80	4,34	1,95	0,33	0,53	+	0,06	1,45	0,45					
WM64IR	6	9	18	10	2,94		1,10		-5,74	*	-2,26	+	2,79	1,88	+	-4,36	-2,72	1,08	7,08	-5,87	*	-0,96	-9,91	*	-2,74	-8,65	*	-0,13	-0,41	*	-0,14	-0,44	0,12
BC05CR	7	6	18	13	-3,66		-0,14		-0,92		-5,14	1,69	3,97	*	1,63	3,28	2,09	2,09	-0,61	0,02	0,53	1,14	-0,67	0,75	0,84	+	0,52	0,27	0,78	*			
WM05CA	7	6	18	13	-1,81		1,44		-0,65		-4,53	*	-0,25	4,72	+	3,67	-2,11	+	-0,12	1,20	2,56	1,12	-5,12	3,57	3,09	-1,03	-0,13	-0,20	0,77	+	0,37		
BC17GO	8	6	18	13	-2,20	+	-4,35	+	-3,79		-1,63	0,20	-1,54	-1,29	1,00	-2,11	-5,36	-2,05	3,94	-2,37	4,07	0,10	-0,67	-0,03	1,29	*	0,58	0,42	*				
BC20EV	8	6	18	13	-1,38		-1,91		-3,97		-1,86	1,20	0,19	-1,22	0,43	0,98	-6,87	-7,81	*	-11,03	**	-0,08	0,62	1,83	-0,91	0,17	0,22	-0,07	-0,25				
BC85DM	8	6	18	13	-2,88		-2,24		-3,31		2,77	-0,98	-0,87	-2,90	2,92	-7,40	-4,03	-10,10	+	3,29	-5,26	+	-2,34	-3,64	3,98	-0,33	-0,24	-0,27	0,32				
WC20EV	8	6	18	12	1,10		-1,62		-4,80	+	-1,80	3,36	1,33	-3,10	+	0,37	0,58	-4,54	-2,90	0,20	0,57	-1,79	-1,08	0,03	-0,23	1,24	+	-0,06					

Légende : α = 0,001*** ; 0,01** ; 0,05* ; 0,1⁺ ; >0,1

Annexe 14 : Changements annuels (%.an⁻¹) et leurs significativités sur les dépôts ioniques dans les retombées atmosphériques

acronyme	groupe	debut	fin	n	nssSO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	nssAP _n
WM67DO	1	1995	2007	13	-1,22	0,62	-0,59	1,00	1,64
WM08RE	1	1995	2007	13	-1,80	2,06	1,50	1,26	-4,66
WC59LO	1	1995	2007	11	-2,92	-0,61	-3,22	1,35	-3,09
WC77FO	1	1995	2007	13	-2,68 *	-0,09	-1,61	-0,02	-16,09
WCL2NI	1	1995	2007	13	-0,79	2,45	0,32	-3,01 +	142,98 *
BC57AB	1	1995	2007	13	-2,12 *	0,27	-2,88 +	-2,52	10,67
WC71AN	2	1996	2007	12	-2,85 *	0,20	-1,57	-6,39 +	72,66 *
BC74CE	2	1995	2007	13	-2,89 *	0,33	-0,50	2,56	-97,72 *
WC25MO	2	1995	2007	13	-2,37	-0,11	-2,85 +	3,19	-14,30
BC25MO	2	1995	2007	13	-2,35 +	-0,55	-2,07 *	2,78	-15,21
BC38CB	2	1995	2007	13	-3,83 *	-1,02	-2,36	3,83 *	-54,04 *
BC68LA	2	1995	2007	13	-3,38 ***	-0,05	-1,97 *	1,36	-7,57 *
BC59LO	3	1995	2007	13	-4,17 **	-0,88	-2,76	-1,16	-7,03
BC08TH	3	1995	2007	13	-3,89 ***	-0,65	-3,31 *	-2,48 +	9,24
BC54AZ	3	1995	2007	12	-2,14 *	0,36	-0,40	0,28	-0,76
BCL2NI	3	1995	2007	13	-2,59 *	0,31	-0,29	-0,77	-9,28
BC67HA	3	1995	2007	13	-3,85 +	-1,02	-1,23	-0,63	-41,43
WB46GO	4	1995	2007	13	-0,96	0,78	2,08	1,47	-16,07 +
WM58MO	4	1995	2007	13	-2,84 *	-0,77	-1,27	-2,17	-2,23
WC35LI	4	1995	2007	13	-0,95	0,18	-0,90	-4,63 **	8,45 +
BC35LI	4	1995	2007	13	-4,07 **	-1,12	-2,79 +	-3,25 **	5,61
BC41CC	4	1995	2007	13	-3,84 *	-0,61	-3,18 +	-1,71 +	3,12
BC77FO	4	1995	2007	13	-3,41 *	-0,71	-0,89	-1,50	-8,72 +
BC71AN	4	1995	2007	13	-3,50 *	-0,48	-4,45 *	-4,15	12,86 +
WC63GC	4	1996	2006	11	0,13	4,11 *	1,25	6,44	-5,55
BC63GC	4	1995	2007	13	-3,06	0,52	-3,77	2,08	4,12
BC87PC	4	1995	2007	13	-1,78 +	0,84	-0,29	0,61	-5,25
BC72LA	4	1995	2007	13	-1,68	1,67	-0,62	-0,26	3,47
WB80AB	5	1995	2007	13	-2,11	-0,91	1,89	-6,21 *	-15,12 +
WM76BR	5	1995	2007	13	-1,73	0,56	2,67	0,19	-10,49
WM32PE	5	1995	2007	13	-3,52 ***	-1,42 +	-0,79	-1,73	64,98
BC40GB	5	1995	2007	13	-2,65 *	-0,27	0,10	-0,75	-28,87
BC64AN	5	1995	2007	13	-2,16 *	0,27	0,11	0,90	-28,95 *
WC40LO	5	1995	2007	13	-3,16 **	-2,18 *	-1,50	-1,01	-24,79
BC40LO	5	1995	2007	13	-4,16 **	-1,35 +	-2,28	-0,57	-86,53
BC44GA	5	1995	2007	13	-2,54 +	-1,19	0,72	-3,78 +	-21,35
BC76MS	5	1995	2007	13	-3,68 **	-1,60 *	1,25	-3,15 *	-14,89 **
WB84CA	6	1995	2007	13	-3,38 +	-0,92	0,33	-0,29	-22,21
WM64IR	6	1995	2007	13	-0,86	1,23	-0,27	-4,16	10,33 **
BC30VA	6	1995	2007	13	-3,32	-0,81	-3,03	3,45	-54,49
BC11BE	6	1995	2007	12	-4,80 **	-0,87	-1,99 +	-2,26	-56,34
WM05CA	7	1995	2007	13	-2,48	-0,14	-1,84	1,08	1,49
BC05CR	7	1995	2007	13	-4,86 ***	-0,85	-2,88	-1,64	1,49
WC20EV	8	1995	2007	12	-2,91	-1,31	-4,78 **	-2,26	60,45
BC20EV	8	1995	2007	13	-4,10 **	-2,37 *	-8,52 **	-1,59	2,39
BC17GO	8	1995	2007	13	-3,64 +	-0,75	-1,72	-0,58	-25,31
BC85DM	8	1995	2007	13	-3,28 *	-1,27	-3,74	-2,12 *	3,43

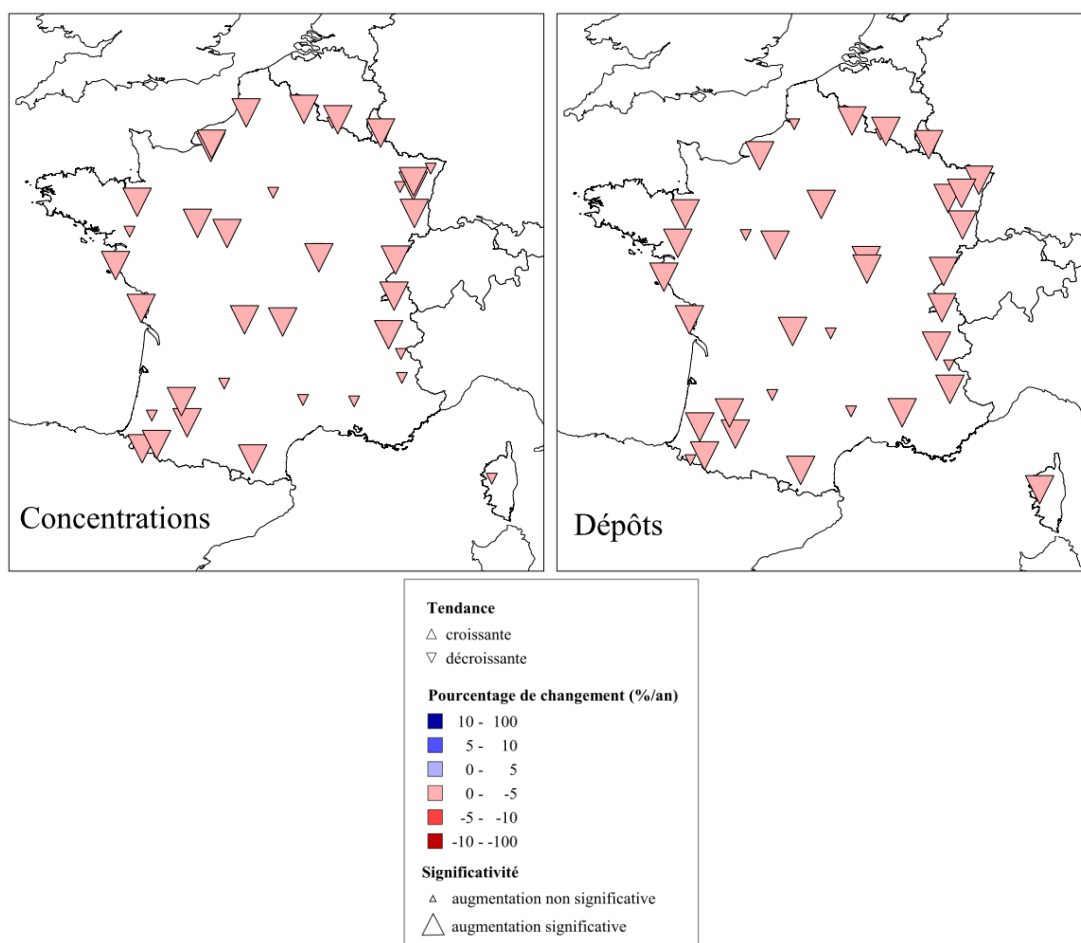
Légende : $\alpha = 0,001$ *** ; $0,01$ ** ; $0,05$ * ; $0,1$ + ; $>0,1$

Annexe 15 : Changements saisonniers (%.an⁻¹) et leurs significativités sur les dépôts ioniques dans les retombées atmosphériques

acronyme	groupe	début	fin	n	nssSO ₄ ²⁻				NO ₃ ⁻				NH ₄ ⁺				Ca ²⁺				nssAP _n													
					Hiver	Printemps	Été	Automne	Hiver	Printemps	Été	Automne	Hiver	Printemps	Été	Automne	Hiver	Printemps	Été	Automne	Hiver	Printemps	Été	Automne										
BC57AB	1	6	18	13	-3,32	+	-2,15	-2,57	-2,70	-0,07	-0,13	-0,21	-0,53	-3,16	+	-5,13	-1,43	-1,21	-6,35	-0,31	1,56	0,98	4,66	19,68	2,16	1,43								
WC59LO	1	6	18	12	-1,07		-0,53	-3,71	-3,95	2,13	3,10	-2,67	-2,93	0,83	-0,05	-5,95	*	-3,23	-0,41	1,35	0,72	6,19	*	0,77	-12,42	32,56	-5,73							
WC77FO	1	6	18	13	-3,15		-4,02	0,21	-3,01	1,85	-2,49	1,20	-0,44	-0,60	-2,89	3,31	-3,65	-6,05	*	-3,02	4,96	0,24	6,56	-6,37	-7,64	-0,03								
WCL2NI	1	6	18	13	2,00		-0,28	-0,92	-3,47	6,30	*	2,63	*	1,41	0,50	0,24	0,95	0,24	-3,14	-8,08	*	0,42	2,03	-2,03	547,21	*	11,05	4,96	2,76					
WM08RE	1	6	18	13	-1,06		-1,28	-5,43	*	-4,44	2,28	2,91	-1,95	0,56	0,23	2,75	-1,01	-1,27	-3,45	1,43	-1,20	5,44	18,73	*	-6,34	-21,57	-8,48							
WM67DO	1	6	18	13	-0,41		-1,69	-3,85	-1,35	2,84	-0,75	0,37	0,79	-3,02	-0,65	-0,85	0,32	1,45	2,76	4,20	1,99	5,18	0,09	45,81	-4,31									
BC25MO	2	6	18	13	-3,09	+	-2,98	-1,77	-3,97	+	0,27	0,62	1,63	-2,06	-2,61	-3,28	-0,04	-3,10	0,02	3,04	3,29	2,07	3,43	-10,56	-4,65	-20,93	+							
BC38CB	2	6	18	13	-4,63	+	-3,31	*	-1,68	-6,96	**	-0,78	-1,70	1,65	-4,79	+	-1,36	-3,00	-0,55	-5,14	*	7,91	1,39	3,48	*	0,98	-19,27	+	-13,65	*	-13,15	*	-16,47	*
BC68LA	2	6	18	13	-3,81	**	-3,78	*	-2,69	*	-2,53	-0,19	-0,83	1,27	-0,43	-1,10	-2,50	*	-2,85	0,46	-3,21	0,27	2,39	2,47	-3,25	-25,31	+	3,38	-4,65					
BC74CE	2	6	18	13	-3,74		-4,30	+	-1,26	-4,88	**	0,31	-0,39	1,68	-1,78	0,68	-2,22	0,51	-1,43	-3,33	4,93	4,63	+	0,41	-6,89	-24,71	+	-9,66	-10,53	+				
WC25MO	2	6	18	13	-1,30		-3,06	-0,99	-2,63	0,98	-0,72	2,66	-2,23	-0,69	-3,71	-1,22	-2,94	-3,37	4,38	5,14	4,91	-2,88	-492,34	-301,26	-7,94									
WC71AN	2	7	18	12	-2,75		0,30	-0,86	-2,90	-0,23	2,11	1,88	0,00	-1,35	0,18	-2,05	-2,87	-14,36	*	-0,24	1,50	-1,57	53,32	*	7,90	6,50	-3,35							
BC08TH	3	6	18	13	-4,33	+	-3,79	-3,15	+	-4,89	***	-1,02	0,52	-1,04	-1,64	-2,83	*	0,19	-5,35	+	-5,89	*	-2,30	-0,84	-4,55	+	-1,67	-5,60	-7,88	6,55	2,34			
BC54AZ	3	6	18	12	-6,00	*	-2,36	2,69	0,03	-1,68	-0,73	3,20	1,78	-4,29	+	-1,88	5,38	0,46	-3,53	1,49	5,50	+	-0,24	-11,99	3,56	-4,60	9,06							
BC59LO	3	6	18	13	-4,47	**	-3,48	-3,78	+	-3,94	+	-0,85	0,27	-1,88	-0,69	-2,05	-2,86	-3,19	-3,86	-5,09	*	-1,55	-0,69	1,10	16,80	-3,36	-0,44	-12,84						
BC67HA	3	6	18	13	-3,62		-3,75	*	-3,31	*	-4,17	*	0,35	-1,38	1,27	-2,73	+	-0,90	-1,33	0,48	-0,09	-2,62	0,24	3,07	-2,34	0,05	-21,70	*	-37,90	-11,24				
BCL2NI	3	6	18	13	-3,87	***	-2,10	*	-3,09	-2,68	0,34	1,20	0,69	-0,05	1,11	-1,53	0,97	-2,49	-2,84	-1,52	+	-0,56	0,64	-65,46	9,69	174,59	0,43							
BC35LI	4	6	18	13	-4,90	*	-5,36	*	-3,42	-2,39	*	-1,34	-5,53	-0,53	-0,05	-1,15	-4,90	-1,40	-3,29	-5,69	*	-3,33	+	-2,12	-3,83	+	-0,30	0,48	7,41	+	22,42			
BC41CC	4	6	18	13	-4,40	*	-4,97	*	-2,86	-3,61	*	-0,81	-2,55	-0,70	-1,24	-0,24	-4,93	*	-3,57	-4,07	+	-4,54	*	-4,18	2,73	-2,89	-0,29	4,86	-2,69	15,85				
BC63GC	4	6	18	13	-6,74	*	-2,96	0,18	-1,27	-1,53	1,71	2,28	1,25	-7,33	-0,52	-4,39	0,28	-3,61	0,81	4,41	*	4,49	26,12	5,29	6,04	-8,23								
BC71AN	4	6	18	13	-4,11	*	-3,58	-1,82	-5,53	**	0,44	-1,36	0,41	-3,30	-3,12	-4,73	+	-1,41	-5,46	*	-12,80	*	-3,67	-0,86	-2,06	20,13	*	4,78	7,51	101,53				
BC72LA	4	6	18	13	-3,65		-2,10	-1,12	-3,84	0,44	1,34	0,82	-1,43	-0,03	-0,64	0,89	-5,02	-3,24	+	-2,67	1,09	-0,86	4,79	2,85	0,77	4,40								
BC77FO	4	6	18	13	-3,41	*	-4,10	*	-0,39	-3,91	+	0,35	-1,39	3,86	-0,68	1,21	-0,24	4,15	-1,45	-4,75	*	-1,86	1,31	0,94	-14,61	-3,99	-10,54	-17,06						
BC87PC	4	6	18	13	-3,63	+	-0,74	1,29	-3,96	+	-0,14	2,35	2,50	-1,05	0,54	-2,30	1,56	-2,74	-2,68	-0,68	6,03	+	-0,77	1,71	-2,71	-3,69	-13,80	+						
WB46GO	4	6	18	13	-0,21		-0,48	-2,83	-1,33	2,93	0,95	0,99	-0,11	4,86	2,86	0,39	-0,61	1,68	5,67	2,34	1,40	-192,31	-10,85	+	-15,52	*	-72,40							
WC35LI	4	6	18	13	-3,49		-2,37	-0,55	-1,47	-0,06	1,11	0,99	-2,68	-0,48	-0,86	-0,92	-10,08	*	-2,65	1,44	-3,63	13,27	-2,23	-0,89	71,93									
WC63GC	4	6	18	13	-4,68		-3,02	3,69	1,00	4,15	1,77	2,56	+	4,30	-3,81	-4,20	8,18	0,93	5,41	2,42	7,81	8,71	+	29,71	3,82	-20,20	22,95							
WM58MO	4	6	18	13	-3,27		-3,39	-5,40	+	-3,96	+	1,30	-1,92	-2,18	-2,40	-1,36	0,00	-4,36	-4,16	+	-3,82	1,14	-3,24	-2,27	32,92	*	-13,11	-1,21	-72,20					
BC40BB	5	6	18	13	0,10		-0,73	-4,80	**	-4,05	2,30	4,76	-3,48	+	-1,32	3,82	6,44	+	-2,61	*	-3,45	-2,55	-1,21	1,44	0,77	-10,39	-5,54	-22,13	*					
BC40LO	5	6	18	13	-3,41	+	-0,60	-6,93	**	-5,26	**	-0,21	1,09	-4,27	*	-1,25	2,57	-0,55	-5,22	*	-3,07	-5,21	***	2,56	-1,86	-2,04	-3,15	-5,25	-4,53	-12,59				
BC44GA	5	6	18	13	-3,54	*	-2,00	-1,72	-1,74	-2,33	-0,74	-2,41	0,34	5,52	+	-2,42	-1,80	-2,42	-6,33	*	1,46	-2,38	-3,59	-133,34	-1,14	-4,08	36,08							
BC64AN	5	6	18	13	-3,69	+	0,95	-3,19	-2,45	+	0,79	2,73	+	0,27	0,32	0,52	4,07	-0,97	0,30	-7,42	*	1,38	1,17	-0,66	-4,03	+	-13,10	+	-18,58	*	-10,68			
BC76MS	5	6	18	13	-4,39	*	-3,33	*	-0,90	-2,96	+	-0,07	-2,84	+	0,41	-2,16	+	-0,27	-0,25	4,14	0,83	-1,55	-2,05	-2,74	**	-2,23	-6,83	-65,11	*	-22,25	-13,81			
WB80AB	5	6	18	13	-4,16	*	-0,47	-0,02	-6,10	-1,44	0,67	2,34	-2,50	-1,17	4,07	3,62	+	-0,51	-8,05	*	-6,73	+	-3,35	-7,40	**	-9,98	+	-24,13	-24,87	-11,32				
WC40LO	5	6	18	13	-1,39		0,63	-5,75	*	-3,56	*	0,80	1,98	-8,96	**	-2,79	-0,06	-3,00	-2,60	-5,87	*	-3,69	3,40	-3,44	-1,18	8,85	+	8,37	-422,75	-5,59				
WM32PE	5	6	18	13	-0,30		0,12	-5,90	**	-7,01	**	1,70	2,99	-3,67	+	-3,93	*	-2,09	1,91	-4,84	+	-5,42	*	-1,81	6,45	-4,96	*	-5,04	3,00	-2,20	0,05	-0,27		
WM76BR	5	6	18	13	-4,59		-1,47	0,37	-3,34	+	-0,09	-0,25	4,08	-1,35	-2,73	3,69	5,40	-0,66	-0,31	1,50	1,47	-1,81	9,99	-34,41	+	-51,87	-8,93	+						
BC11BE	6	6	18	13	-5,44	*	-2,97	-4,46	*	-4,22	1,29	2,20	-1,28	-0,43	1,51	0,23	-4,42	-0,34	-6,83	*	-0,97	-2,05	-3,19	-10,85	-29,28	+	-3,42	-9,98						
BC30VA	6	6	18	13	-5,71	+	-2,18	-4,03	*	-3,30	-2,19	1,54	-0,42	0,13	-2,51	-1,59	-4,13	-1,84	2,89	3,10	-0,28	-1,07	-21,97	*	-82,09	-10,05	1,23							
WB84CA	6	6	18	13	-0,37		-0,68	-9,39	*	-2,95	-1,92	2,75	-5,24	+	-0,53	3,08	3,19	-8,85	*	-0,69	0,35	3,18	-5,69	+	-2,26	-46,92	+	-10,95	-4,85	-33,31				
WM64IR	6	9	18	10	0,55		4,81	+	-4,48	-6,11	*	3,27	6,90	*	-2,35	-4,91	*	0,42	6,03	*	-3,28	-6,55	*	-10,67	+	4,46	-6,14	-5,75	126,73	*	-0,12	10,86	-29,36	
BC05CR	7	6	18	13	-4,51	*	-2,72	+	-4,72	+	-6,25	*	-2,64	0,77	-0,99	0,37	-2,44	-1,23	-4,85	+	-2,34	-1,61	-1,53	-1,03	-1,97	-17,26	3,06	0,63	0,27					
WM05CA	7	6	18	13	-2,70		0,75	-3,23	+	-2,35	0,25	0,27	0,06	0,25	-2,49	-4,80	-0,55	-0,41	-4,58	1,96	0,16	-0,46	11,36	2,36	-2,38	-2,28								
BC17GO	8	6	18	13	-3,74	*	-6,33	*	0,66	-3,75	+	-0,54	-1,43	2,10	-1,92	-1,52	-6,64	+	3,23	0,82	-3,76	2,92	4,50	-4,19	-7,23	-58,47	+	-7,83	-0,30					
BC20EV	8	6	18	13	-1,57		-5,54	**	-11,14	+	-7,28	*	0,54	-3,06	-9,35	-4,58	0,18	-9,56	**	-11,74	*	-12,94	**	0,69	-2,10	-2,99	-3,86	-9,21	2,53	8,64	10,50			
BC85DM	8	6	18	13	-4,74	*	-2,75	-3,02	-1,77	-2,18	+	-1,28	-3,13	-0,59	-7,96	-3,86	-5,52	-4,08	-7,54	-2,16	-2,57	-1,84	10,30	4,01	*	2,20	-0,02							
WC20EV	8	6	18	12	0,79	**	-5,34	**	-10,00	+	-8,05	*	3,08	-1,43	-8,88	-4,76	1,91	-6,44	*	-9,02	-6,64	+	-0,49	-0,67	-4,39	-4,07	12,05	-2,41	3,00	3,95				

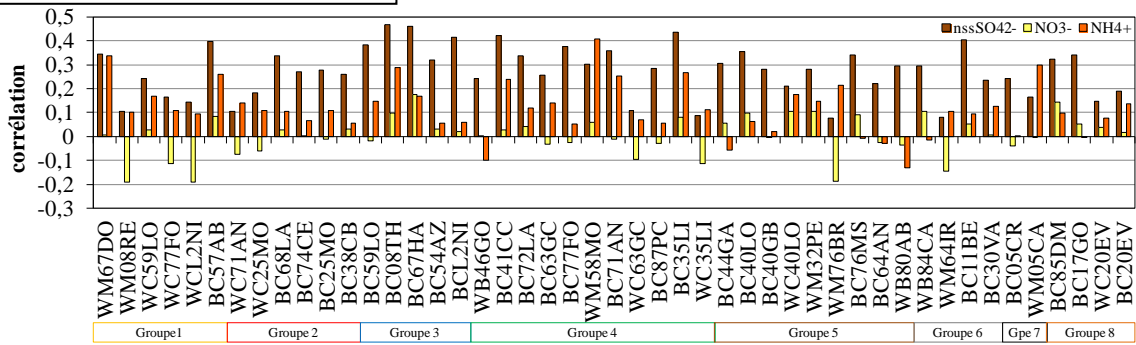
Légende : α = 0,001*** ; 0,01** ; 0,05* ; 0,1⁺ ; >0,1

Annexe 16 : Répartition géographique des changements annuels (%.an⁻¹) et leurs significativités sur les concentrations et dépôts ioniques de nssSO₄²⁻ dans les retombées atmosphériques

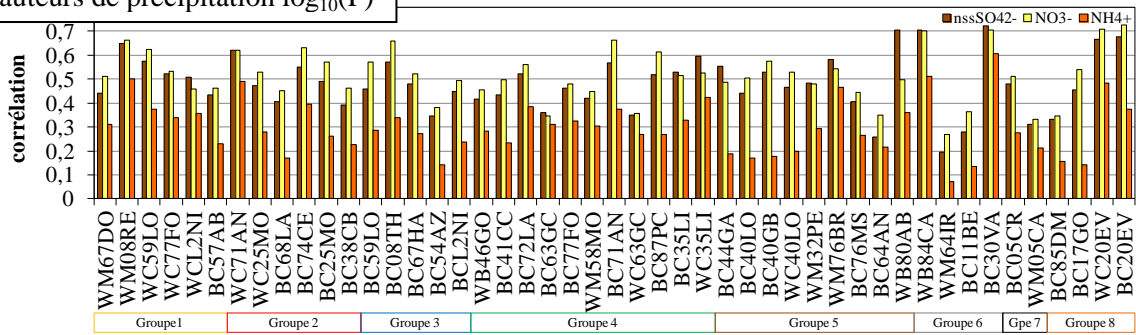


Annexe 17 : Corrélation entre les dépôts mesurés de $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- et NH_4^+ avec les variables explicatives utilisées dans la modélisation statistique

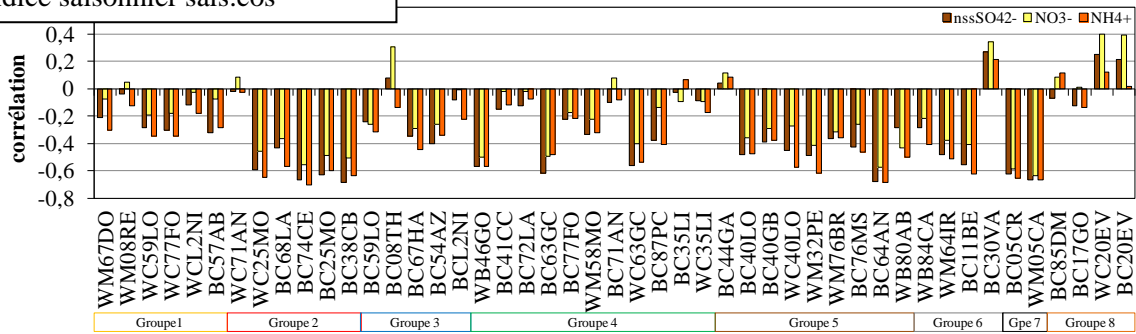
Emissions anthropiques



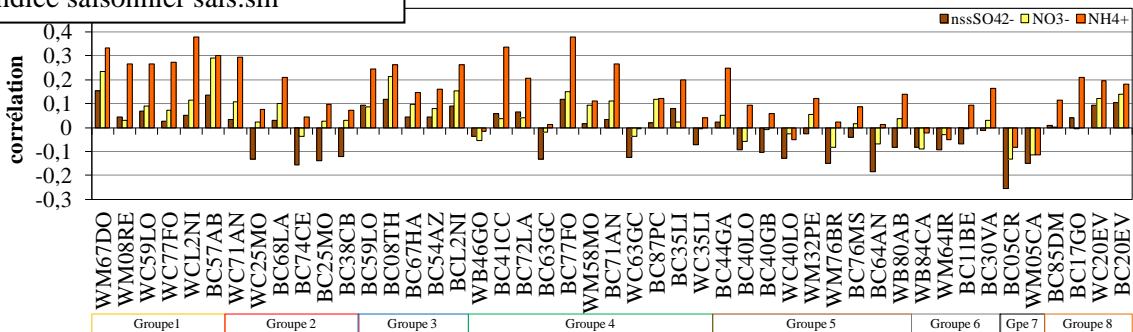
Hauteurs de précipitation $\log_{10}(P)$



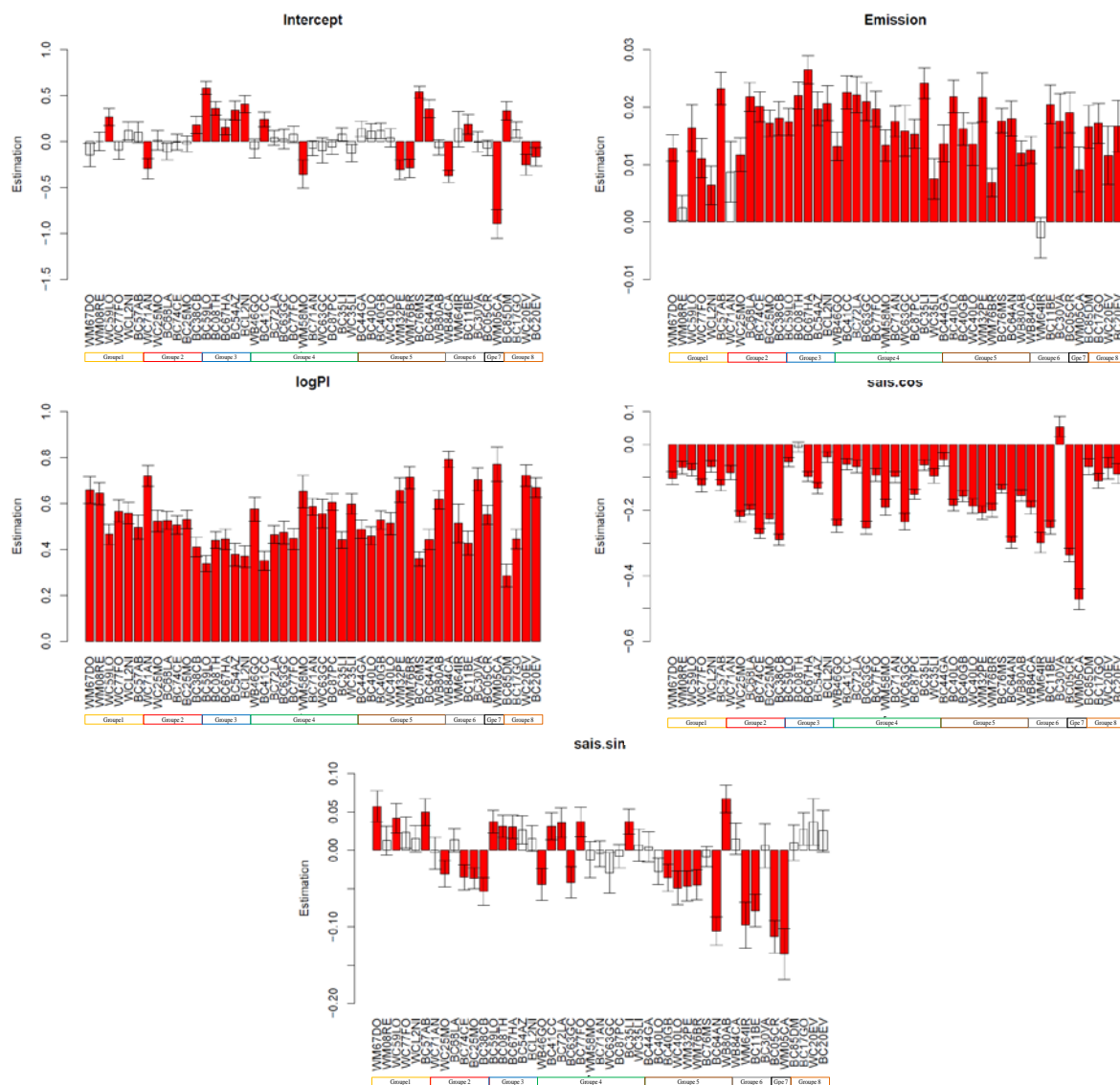
Indice saisonnier sais.cos



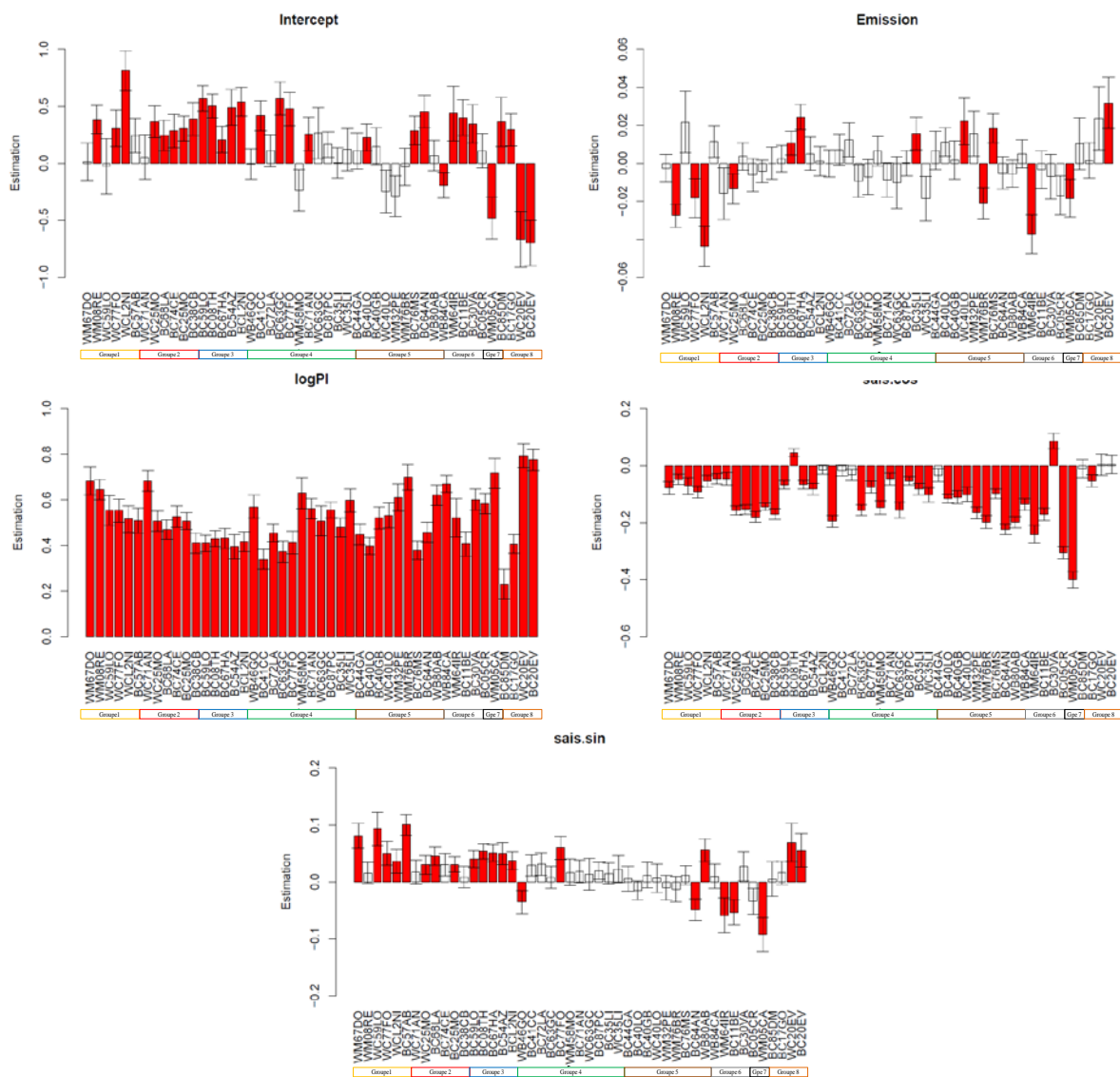
Indice saisonnier sais.sin



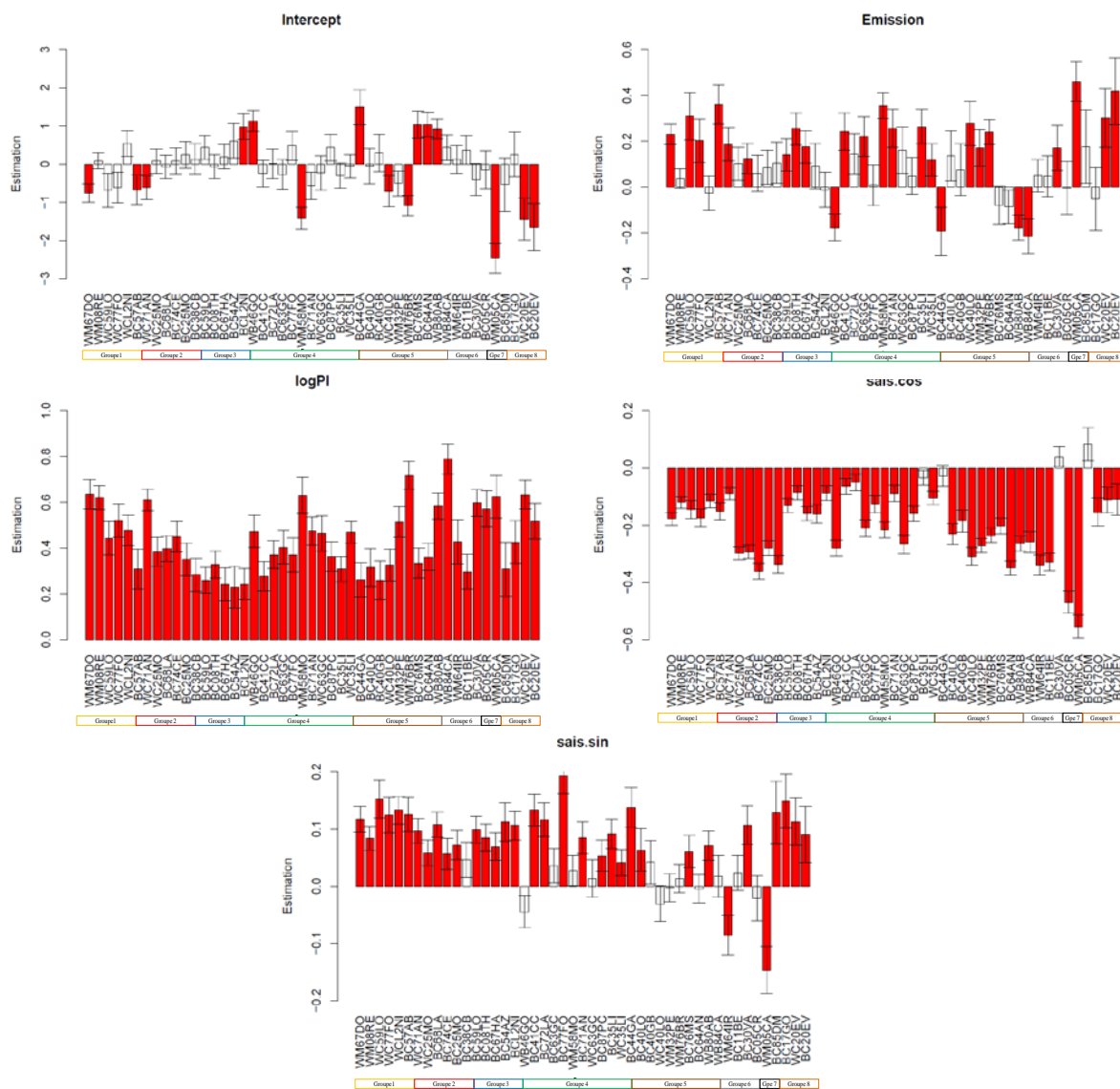
Annexe 18 : Coefficients de régressions et intervalles de confiance sur leurs estimations associés aux modèles statistiques pour les dépôts de $nss.SO_4^{2-}$ (en rouge les valeurs significatives) sur les sites identifiés par les groupes de la classification hiérarchique ascendante du chapitre 2 (§ 3.3)



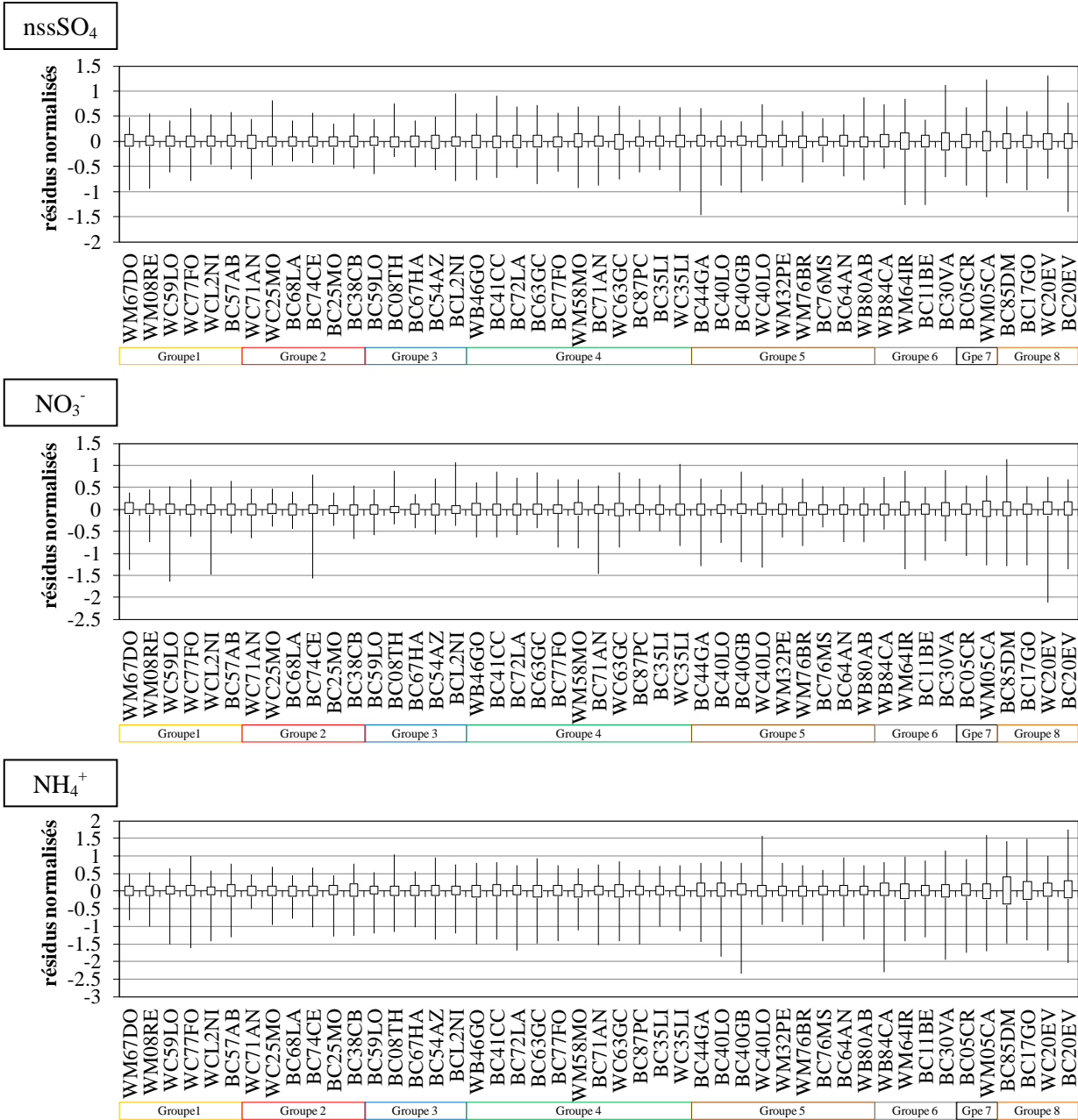
Annexe 19 : Coefficients de régressions et intervalles de confiance sur leurs estimations associés aux modèles statistiques pour les dépôts de NO_3^- (en rouge les valeurs significatives) sur les sites identifiés par les groupes de la classification hiérarchique ascendante du chapitre 2 (§ 3.3)



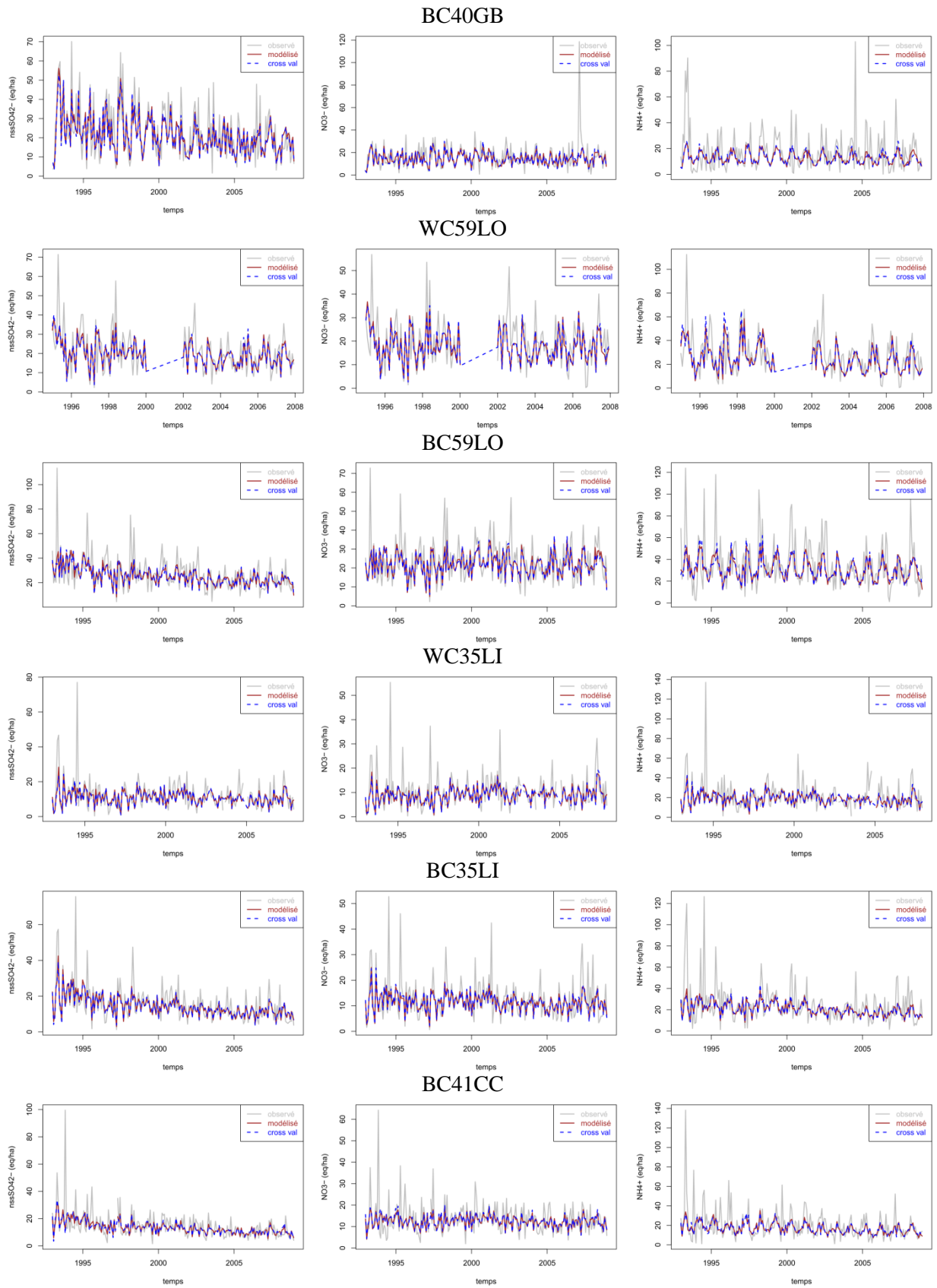
Annexe 20 : Coefficients de régressions et intervalles de confiance sur leurs estimations associés aux modèles statistiques pour les dépôts de NH_4^+ (en rouge les valeurs significatives) sur les sites identifiés par les groupes de la classification hiérarchique ascendante du chapitre 2 (§ 3.3)



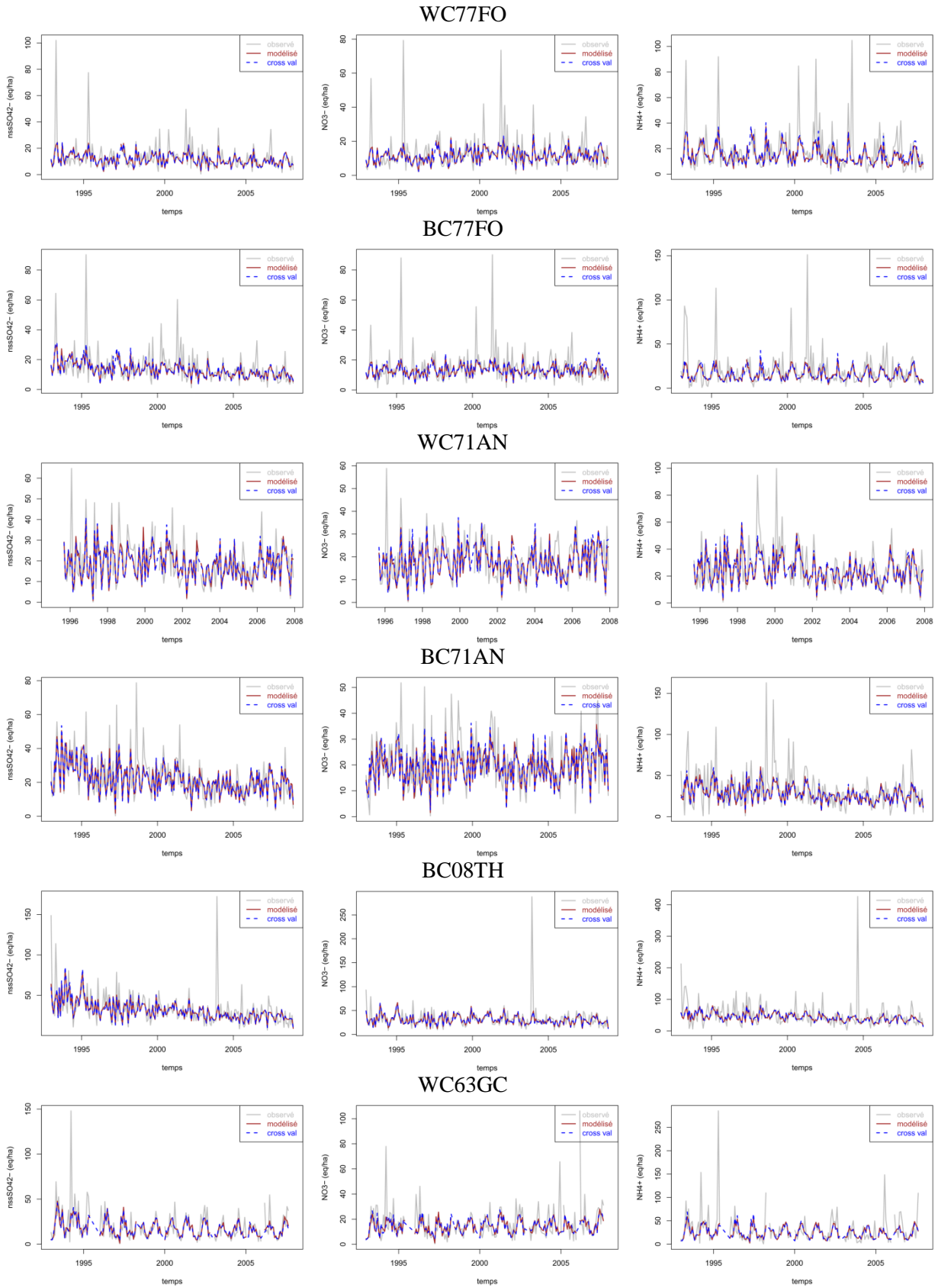
Annexe 21 : Distribution des résidus normalisés (minimum, 1^{er} quartile, 3^{ème} quartile et maximum) issus des régressions associés aux modèles statistiques pour les dépôts de $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- et NH_4^+ ($eq.ha^{-1}.an^{-1}$) sur les sites identifiés par les groupes de la classification hiérarchique ascendante du chapitre 2 (§ 3.3)



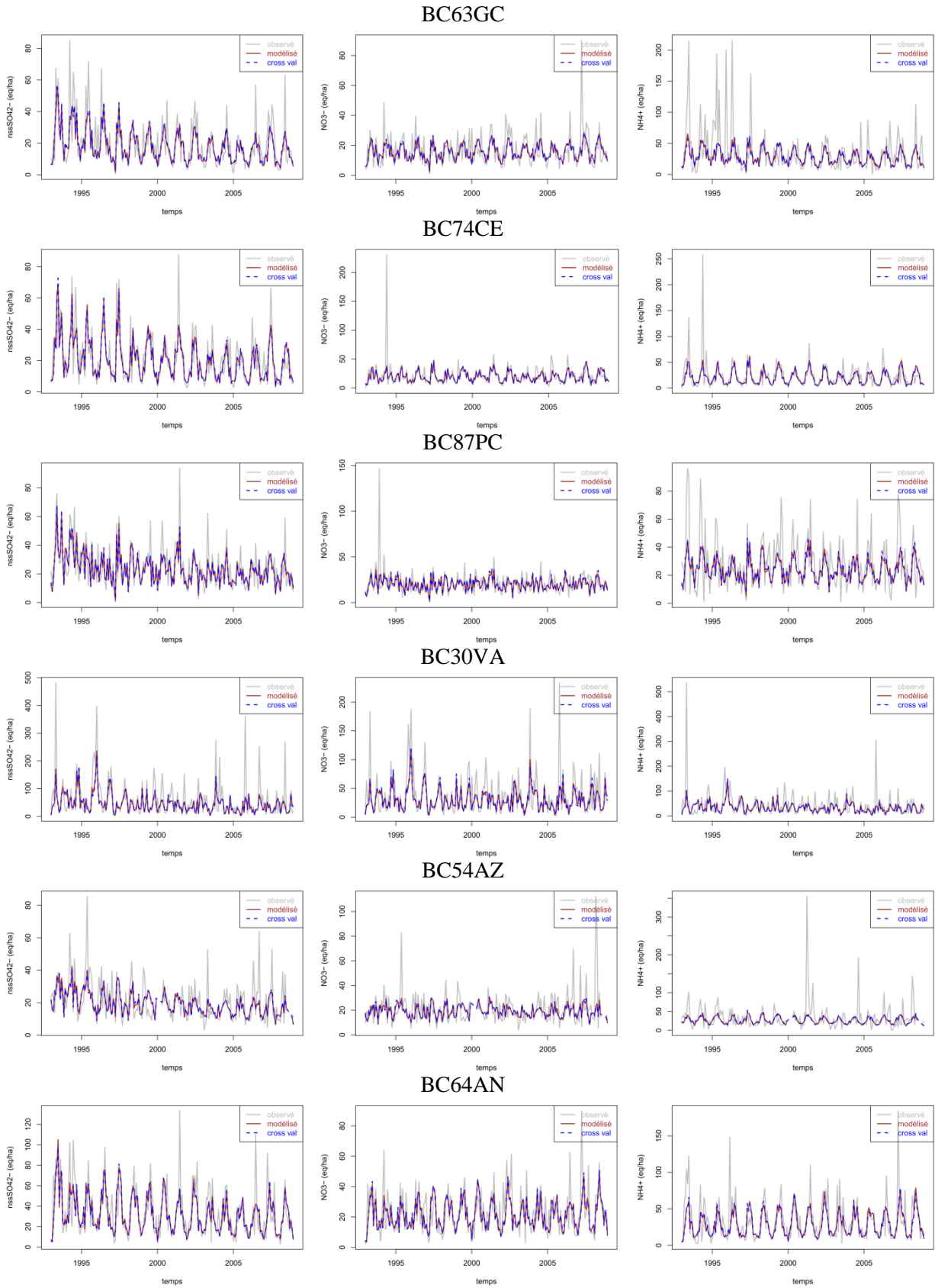
Annexe 22 : Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée



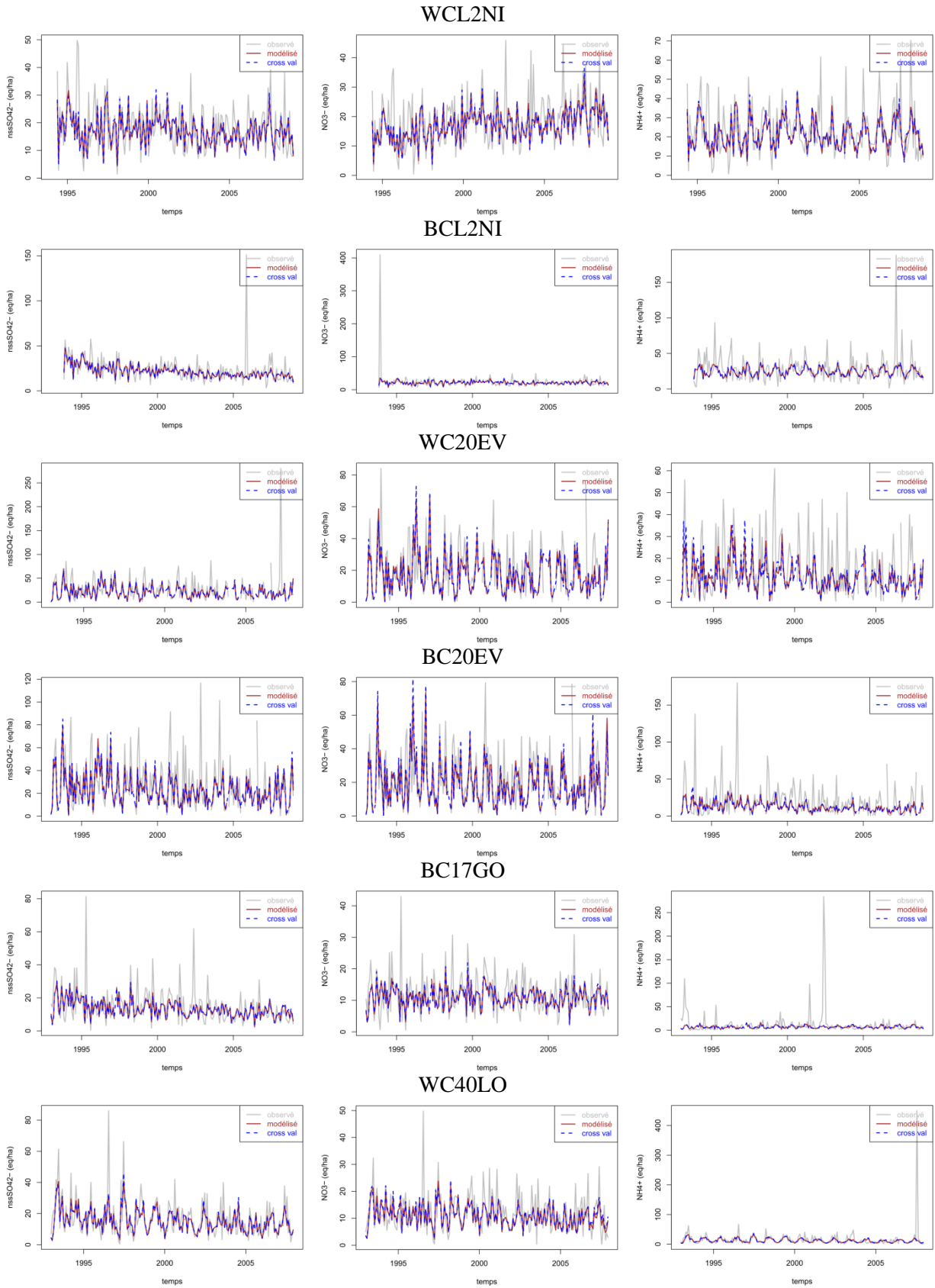
Annexe 23 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée



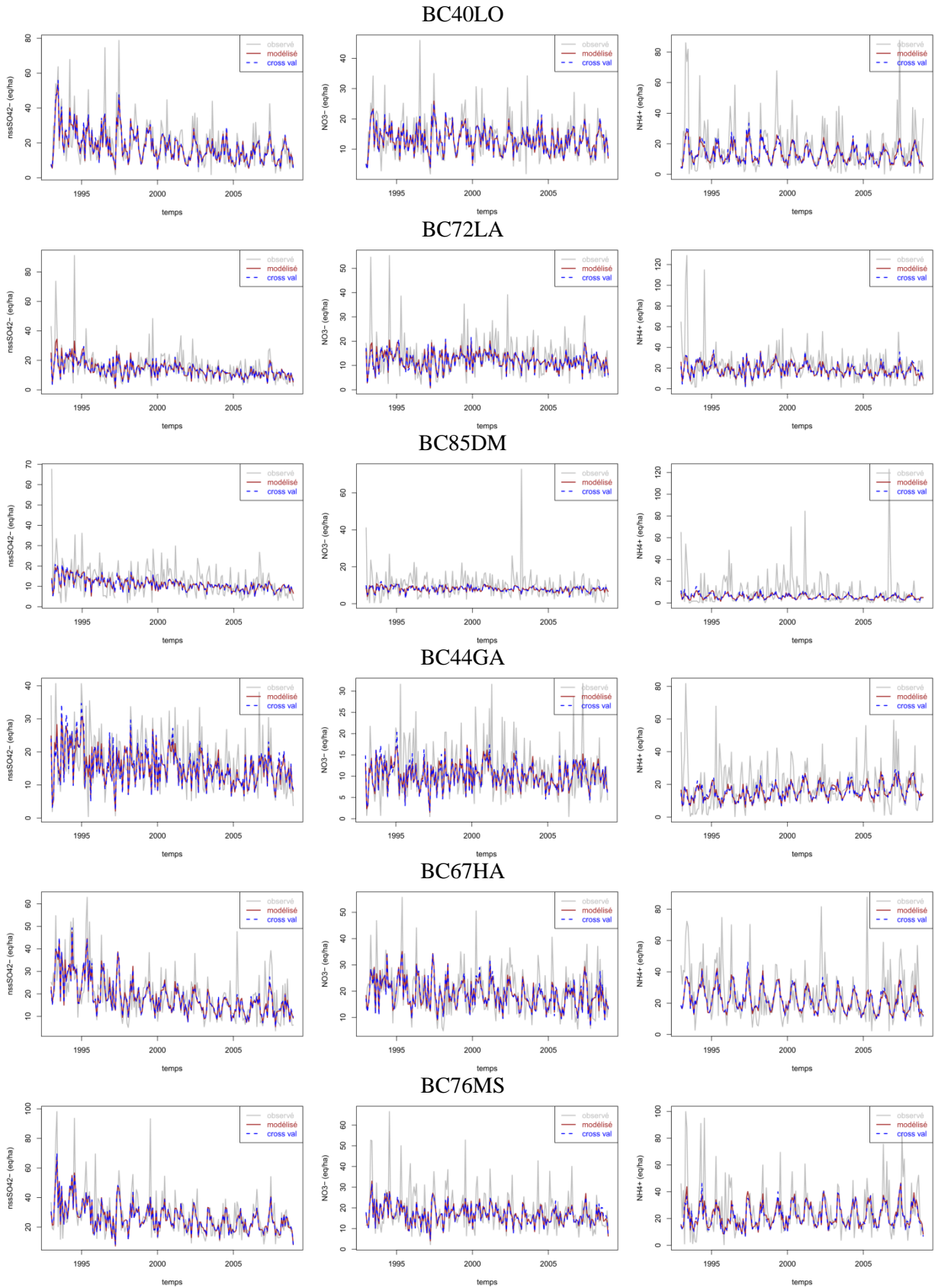
Annexe 24 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée



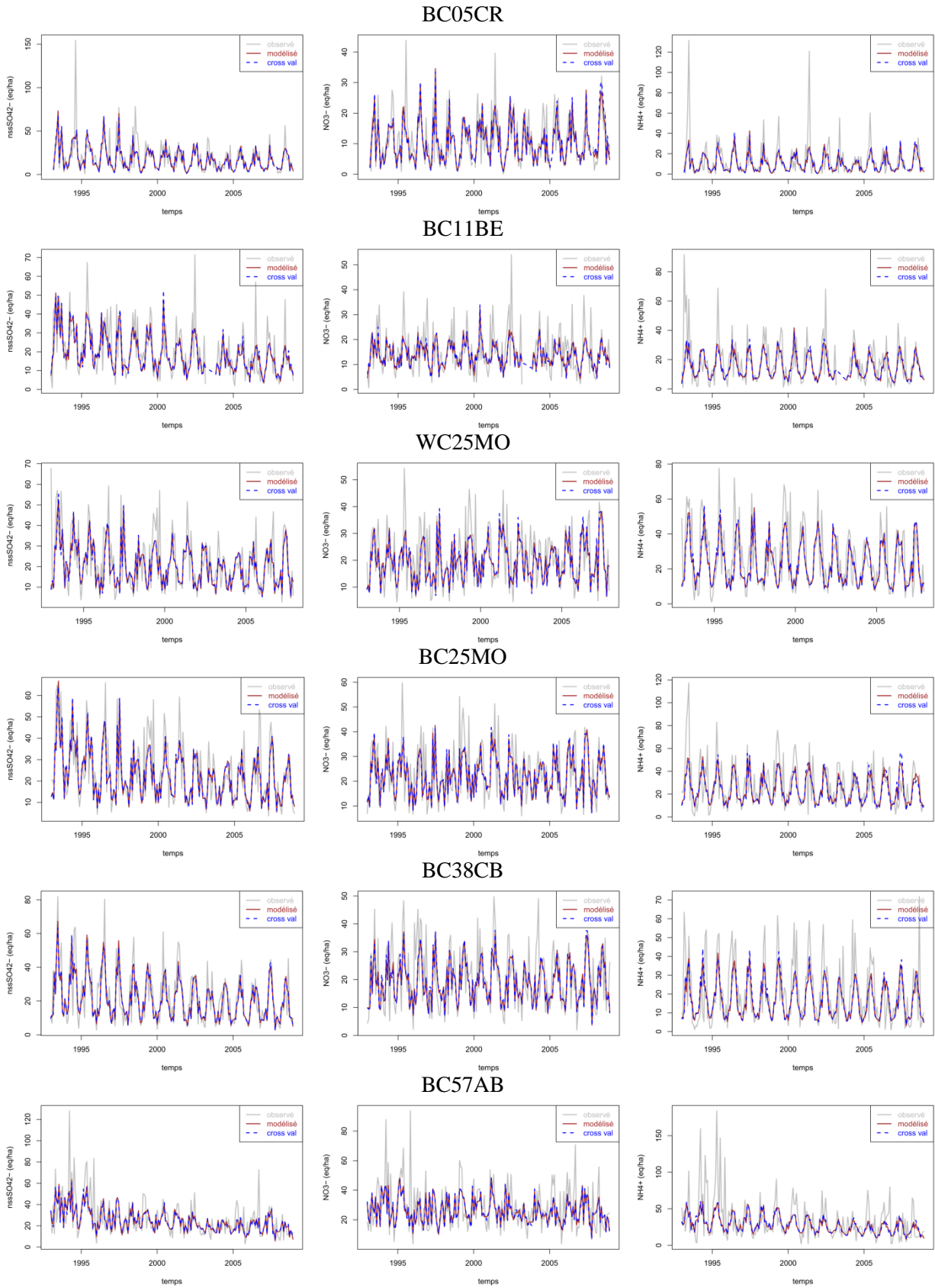
Annexe 25 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée



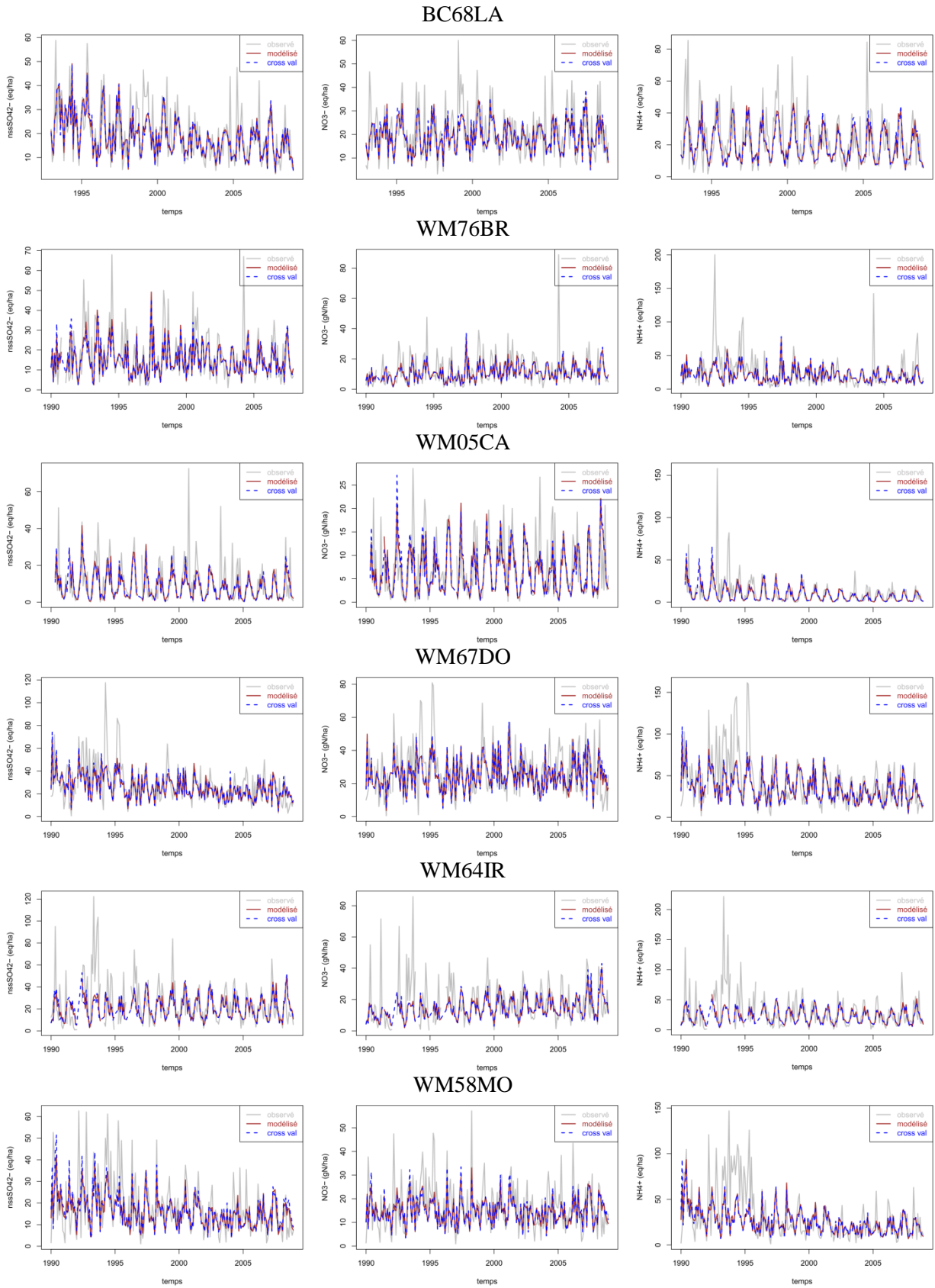
Annexe 26 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée



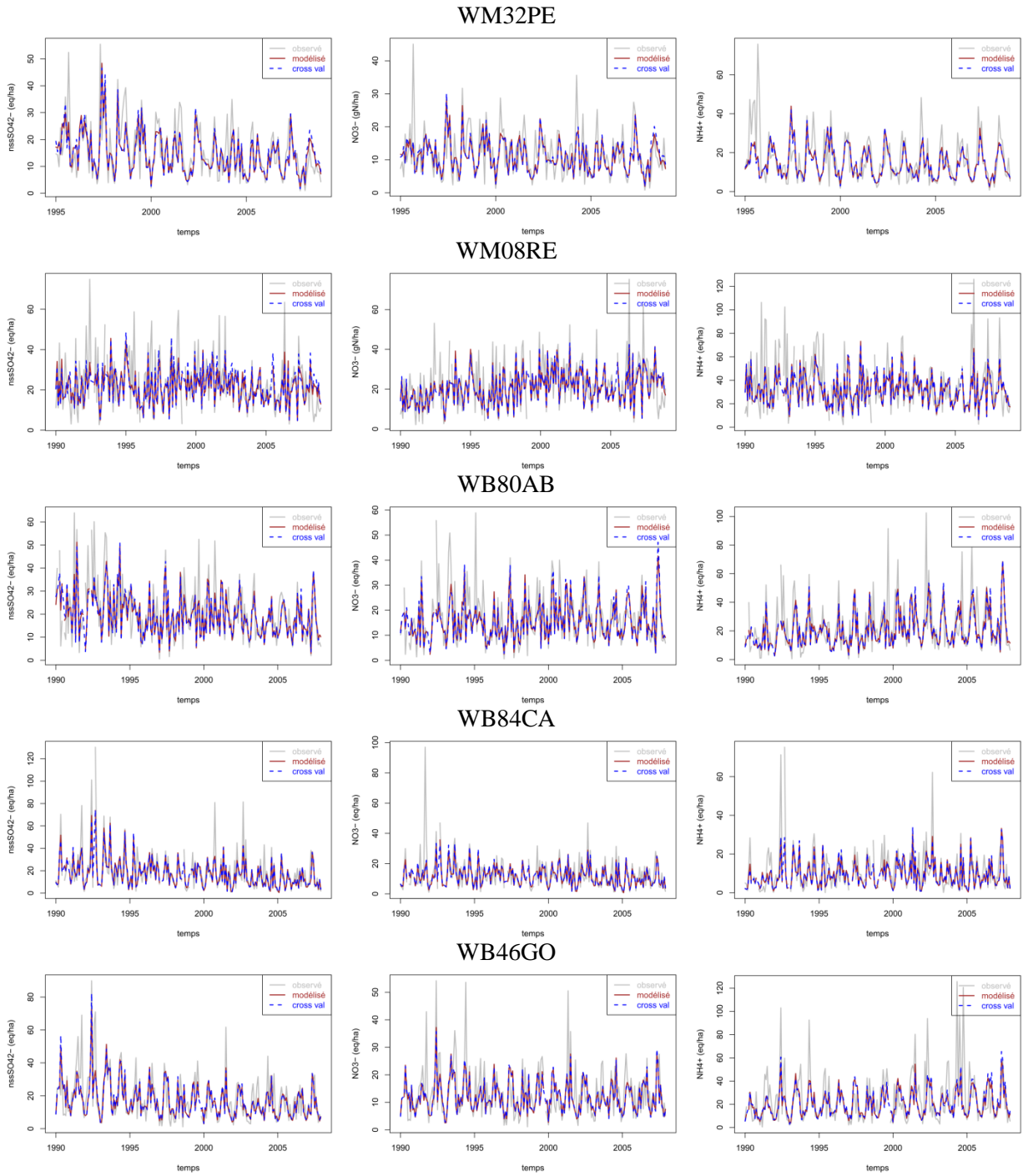
Annexe 27 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée



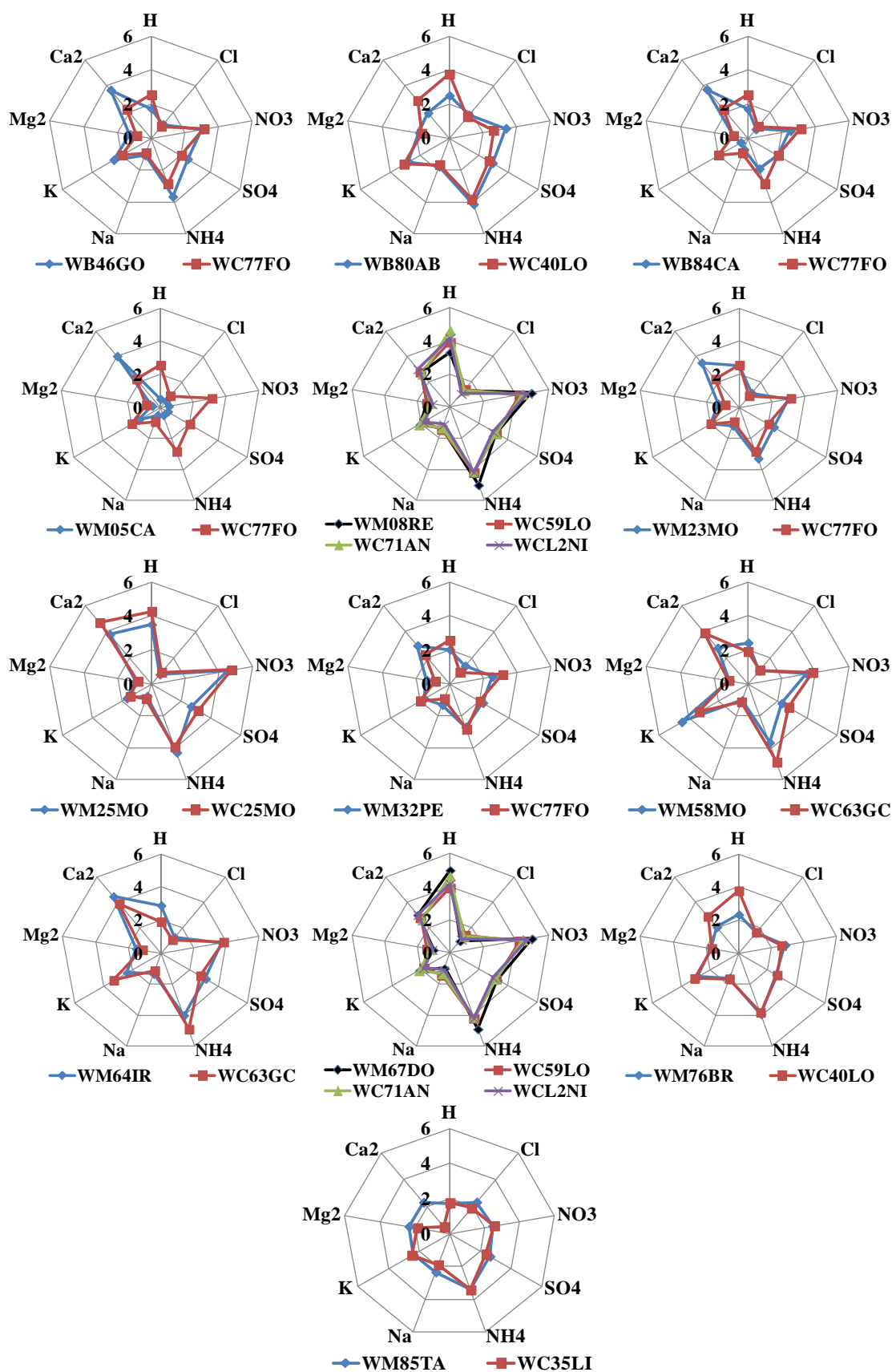
Annexe 28 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée



Annexe 29 : (suite) Séries temporelles des mesures, des valeurs prédites de dépôt de $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- et NH_4^+ par les modèles statistiques et par la validation croisée



Annexe 30 : Profils chimiques des sites MERA et BAPMoN, associés aux sites CATAENAT référents d'après une classification hiérarchique ascendante, réalisée à partir des dépôts humides annuels moyens, mesurés par les sites des observatoires sur la période 2005-2008



Annexe 31 : Paramètres des régressions des sites CATAENAT associés aux sites MERA et BAPMoN

BC35LI				
Ions	modèle	β_0	β_1	β_2
H ⁺	linéaire multiple	-0,017	0,420	0,002
Cl ⁻	linéaire multiple	4,771	0,977	0,286
NO ₃ ⁻	linéaire	1,804	0,982	-
SO ₄ ²⁻	linéaire multiple	2,131	0,904	0,049
NH ₄ ⁺	linéaire	3,851	0,968	-
Na ⁺	linéaire multiple	-0,166	0,963	0,186
K ⁺	multiplicatif	1,199	0,613	-
Mg ²⁺	linéaire	1,153	0,998	-
Ca ²⁺	linéaire	5,794	0,876	-

BC40LO				
Ions	modèle	β_0	β_1	β_2
H ⁺	linéaire	-0,043	0,714	-
Cl ⁻	linéaire	20,558	0,982	-
NO ₃ ⁻	linéaire	6,614	0,753	-
SO ₄ ²⁻	linéaire	3,066	1,001	-
NH ₄ ⁺	linéaire	3,816	1,347	-
Na ⁺	linéaire	4,742	0,993	-
K ⁺	multiplicatif	1,788	0,525	-
Mg ²⁺	linéaire	1,561	1,016	-
Ca ²⁺	linéaire multiple	9,687	1,333	-0,091

BC77FO				
Ions	modèle	β_0	β_1	β_2
H ⁺	linéaire	0,037	0,508	-
Cl ⁻	linéaire	6,077	1,008	-
NO ₃ ⁻	linéaire	2,687	0,991	-
SO ₄ ²⁻	multiplicatif	0,394	0,900	-
NH ₄ ⁺	linéaire multiple	-0,651	0,931	0,147
Na ⁺	linéaire	2,976	1,007	-
K ⁺	linéaire	4,988	0,933	-
Mg ²⁺	linéaire	0,784	0,949	-
Ca ²⁺	linéaire	7,711	1,064	-

BC25MO				
Ions	modèle	β_0	β_1	β_2
H ⁺	multiplicatif	-0,132	1,151	-
Cl ⁻	linéaire	3,463	1,083	-
NO ₃ ⁻	linéaire multiple	4,071	0,823	0,030
SO ₄ ²⁻	linéaire	-0,111	1,097	-
NH ₄ ⁺	linéaire	5,146	0,881	-
Na ⁺	linéaire	5,304	1,006	-
K ⁺	linéaire	1,950	0,979	-
Mg ²⁺	linéaire	0,447	1,096	-
Ca ²⁺	linéaire	6,921	1,192	-

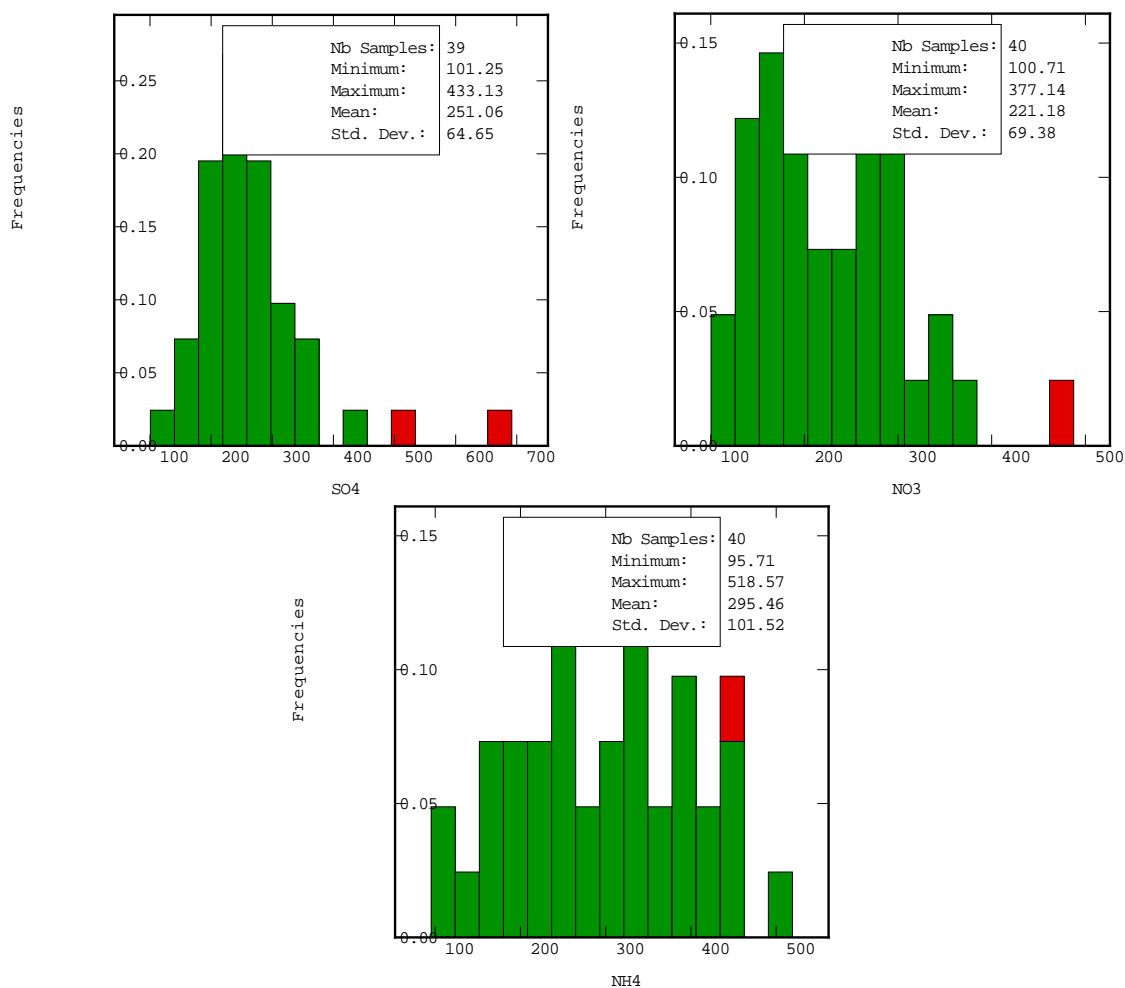
BC63GC				
Ions	modèle	β_0	β_1	β_2
H ⁺	multiplicatif	-1,738	0,331	-
Cl ⁻	multiplicatif	2,212	0,466	-
NO ₃ ⁻	multiplicatif	1,513	0,538	-
SO ₄ ²⁻	multiplicatif	1,340	0,604	-
NH ₄ ⁺	multiplicatif	1,999	0,493	-
Na ⁺	multiplicatif	1,903	0,483	-
K ⁺	linéaire	7,602	0,683	-
Mg ²⁺	multiplicatif	0,902	0,336	-
Ca ²⁺	linéaire	7,413	1,124	-

59+71+L2				
Ions	modèle	β_0	β_1	β_2
H ⁺	linéaire multiple	-0,082	0,692	0,002
Cl ⁻	linéaire	23,557	0,963	-
NO ₃ ⁻	linéaire	7,759	0,813	-
SO ₄ ²⁻	multiplicatif	0,682	0,834	-
NH ₄ ⁺	linéaire	10,551	0,837	-
Na ⁺	linéaire	7,613	1,009	-
K ⁺	linéaire multiple	8,322	1,834	-0,056
Mg ²⁺	linéaire	1,907	0,947	-
Ca ²⁺	linéaire multiple	13,617	1,213	-0,059

Les modèles utilisés sont de trois types :

- régression linéaire simple : $y = \beta_0 + \beta_1 x$
- régression linéaire multiple : $y = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 z$
- régression multiplicative simple : $y = \beta_0 * x^{\beta_1}$

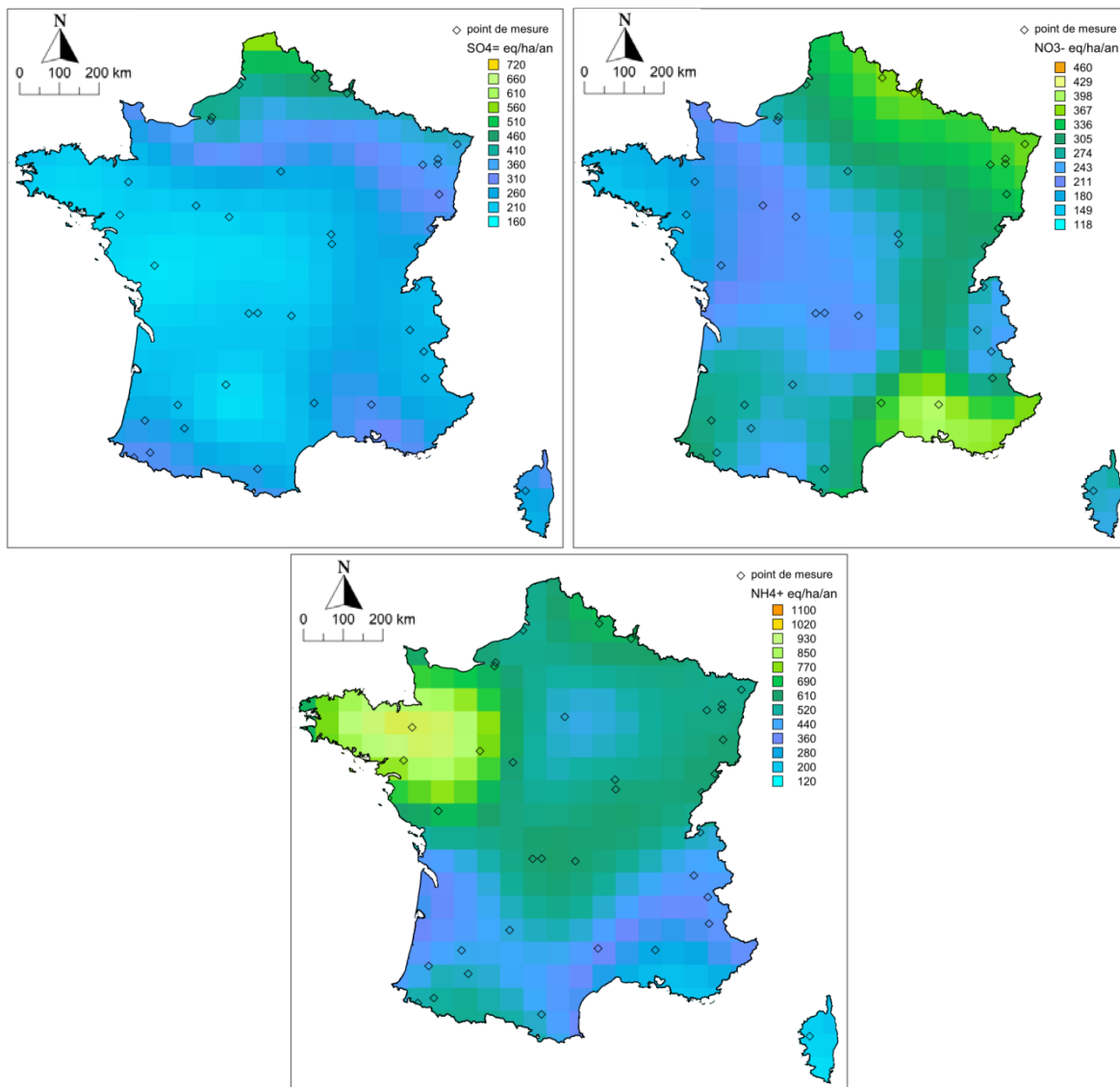
Annexe 32 : Histogrammes des dépôts totaux moyens annuels de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ mesurés par les sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA sur la période 2005-2008 (n=41). En rouge les valeurs ont été exclues pour obtenir les variogrammes expérimentaux



Annexe 33 : Modèles de variogramme ajusté pour les dépôts totaux annuels moyens de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ mesurés par les sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA

Variable	Effet pépité	Sphérique	
	Palier	Palier	Portée (km)
SO_4^{2-}	3000	1600	800
NO_3^-	2000	4000	750
NH_4^+	1000	1300	800

Annexe 34 : Dépôts annuels moyens de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ modélisés par le modèle EMEP rv3,6 sur la période 2005-2008



Résumé

Les polluants atmosphériques, qu'ils soient de sources naturelles ou anthropiques, peuvent être transformés et transportés sur de longues distances. Les retombées atmosphériques constituent des puits définitifs pour ces polluants atmosphériques. Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre du projet SESAME du programme PRIMEQUAL « Pollution longue distance ». Les objectifs sont d'identifier les déterminants de l'évolution des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes et d'évaluer l'efficacité des politiques de réduction en vigueur. Les méthodologies reposent sur des approches statistiques appliquées à une compilation de bases de données issues de trois observatoires MERA, CATAENAT et BAPMoN. L'utilisation de procédures de consolidation et de comparaison a permis d'optimiser la base de données pour envisager des analyses descriptives en toute objectivité. La détermination de la composition chimique des espèces ioniques majeures a permis de distinguer les déterminants des contrastes géographiques et saisonniers de la chimie des retombées atmosphériques. L'étude des changements temporels annuels et saisonniers par la méthode de Sen Mann Kendall a mis en évidence des liens pouvant être linéaires ou non linéaires entre les évolutions de la composition chimique des retombées atmosphériques et leurs déterminants. L'expertise des déterminants a contribué à la création pas à pas d'un modèle statistique en vue de proposer des prévisions des retombées atmosphériques au site de mesure à l'horizon de quelques années (suivant différents scénarios climatiques). Des valeurs ponctuelles de dépassement de charges critiques et leur évolution face aux dépôts mesurés et projetés ont été évaluées. Enfin, la densité de sites a permis d'obtenir une spatialisations des retombées atmosphériques, qui a pu être comparée aux cartes de dépôts modélisées par le modèle EMEP.

Abstract

Atmospheric pollutants emitted by both natural and anthropogenic sources are precursors of secondary compounds such as acidic gases and aerosols, which can be transported over long distances. Atmospheric deposition is the ultimate sink for these pollutants and can lead to acidification and eutrophication issues. This research was conducted within the SESAME project as part of the PRIMEQUAL long distance pollution program. The objectives seek to identify determinants of atmospheric deposition changes and to evaluate policies of pollutant reductions. Statistical approaches were applied to measurement databases of three French networks: MERA, CATAENAT and BAPMoN. Several procedures were developed to consolidate and to compare the datasets for a descriptive analysis. Geographical and seasonal determinants were identified based on the chemistry of concentrations and deposition fluxes. The trends resulting from Sen Mann Kendall tests highlighted that the changes in chemical compositions of atmospheric deposition can be either linear or nonlinear with the identified determinants. The findings were used to develop a predictive model to forecast the deposition fluxes of sulfur and nitrogen species under different climate scenarios and over several decades. The exceedances of critical loads and their changes were evaluated from current and forecasted deposition fluxes. Finally, the density of measurement sites over the French area was strong enough to create maps of deposition fluxes, which were then compared to the EMEP model outputs.