

Faculté des bioingénieurs

Traçage des dépôts atmosphériques en Wallonie par l'étude des terres rares dans les lichens

Auteur : Caucheteux Bastien

Promoteur : Yannick Agnan

Lecteurs : Sophie Opfergelt et Romain Duquenne

Année académique 2024-2025

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme de
Bioingénieur en gestion des forêts et des espaces naturels

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement mon promoteur, Yannick Agnan, pour sa disponibilité et sa multitude de conseils, tant sur le plan théorique que méthodologique, mais aussi dans les aspects de communication scientifique. Son accompagnement rigoureux a été une aide indispensable tout au long de ce mémoire. Il a su, avec enthousiasme, transmettre à un forestier le goût pour l'étude des terres rares.

Mes remerciements vont également à Hugo, qui a su répondre présent dans les moments critiques. Merci à lui pour ses réponses à mes questions et à sa réactivité.

Une pensée sincère à toutes les personnes qui m'ont accompagné cette année, avec qui j'ai pu discuter mémoire autour d'un café, échanger des idées, être rassuré ou conseillé. Merci à Margaux, en particulier, pour sa patience, sa bienveillance et son soutien moral dans les moments clés. Un grand merci également à Thomas, véritable co-pilote de mémoire sans qui cette année aurait eu moins de saveurs. Je n'oublie bien sûr pas Igor, dont le soutien remonte aux tout débuts des études. Il a été un compagnon de route formidable, toujours là pour me redonner confiance et raviver ma soif d'apprendre.

Je ne pourrais conclure sans remercier du fond du cœur mes parents, pour leur soutien quotidien, leur écoute et leurs encouragements constants. C'est grâce à eux que j'ai pu mener à bien ces années d'études.

Enfin, un remerciement tout particulier à Romain Duquenne et Sophie Opfergelt pour avoir accepté, avec gentillesse, de lire et d'évaluer ce travail lors de ma défense.

Table des matières

Remerciements	1
Table des matières.....	2
Liste des figures	4
Liste des tableaux	6
1. Introduction	7
2. État de l'art.....	8
2.1. Pollution atmosphérique, quel constat à l'heure actuelle ?	8
2.1.1. Sources et impacts de la pollution atmosphérique	10
2.1.2. Les dépôts atmosphériques et leur suivi.....	12
2.2. La biosurveillance	13
2.2.1. Les différentes approches de la biosurveillance	13
2.2.2. Quelques principes de Bioaccumulation	14
2.2.3. La bioaccumulation par les lichens	15
2.3. Traçage des dépôts via les terres rares	17
2.3.1. Introduction sur les terres rares	18
2.3.2. Caractéristiques chimiques des TR.....	19
2.3.3. Comportement dans l'environnement	21
2.3.4. Accumulation des terres rares dans les lichens.....	22
3. Objectifs et démarche	23
4. Matériels et méthodes	24
4.1. Sites d'études.....	24
4.2. Echantillonnage	27
4.2.1. Archives	27
4.2.2. Echantillonnage des lichens actuels	28
4.2.3. Préparation des échantillons	28
4.3. Analyse Chimique	29
4.3.1. Spectrométrie de masse à couplage inductif	29
4.3.2. Précision analytique et procédurale	30
4.4. Traitement des données.....	31
4.4.1. Normalisation des profils.....	31
4.4.2. Indices et anomalies	31
4.4.3. Analyse statistique	32
4.4.4. Données complémentaires	32

5. Résultats et Discussion	34
5.1. Présentation générale des terres rares en Wallonie	34
5.2. Quelles sont les sources naturelles des terres rares ?	36
5.2.1. Substrats schisteux	38
5.2.2. Substrats limoneux	41
5.2.3. Substrats calcaires.....	44
5.2.4. Lichens historiques : témoins des évolutions environnementales	47
5.2.5. Les sources naturelles des terres rares dans les lichens de Wallonie	51
5.3. Quelle influence de l'occupation du sol ?.....	52
5.3.1. Mise en contexte	52
5.3.2. L'impact de l'agriculture sur les profils en terres rares	53
5.3.3. La pollution urbaine, une source de terres rares ?	57
6. Conclusion et perspectives.....	64
7. Références	66
Annexes	73

Liste des figures

Figure 1 : Emissions des principaux polluants, en millions de tonnes par an (m), dans l'Union européenne entre 1990 et 2021 (European Environment Agency, 2022).....	8
Figure 2 : Modélisation des concentrations moyennes annuelles en PM _{2,5} en Europe pour l'année 2022 (European Environment Agency, 2022).	9
Figure 3: Échelles spatiale et temporelle de la dispersion des polluants atmosphériques. Une durée de vie plus courte d'un polluant correspond à une échelle spatiale plus réduite (OMER7A, n.d.).....	10
Figure 4 : Carte du réseau de mesure en temps réel (Stations Irceline).....	12
Figure 5 : Structure typique du thalle lichénique en coupe transversale (https://biogeoscience.eu).....	16
Figure 6 : Position des terres rares dans le tableau périodique des éléments (Bernard, 2020)	19
Figure 7 : Contraction des lanthanides. Rayon ionique des terres rares sous forme trivalente (Ln ³⁺) en fonction du numéro atomique. (Telgmann et al., 2016).....	20
Figure 8 : Concentration (mg kg ⁻¹) des éléments des terres rares dans la croûte continentale. Mise en évidence de l'effet Oddo-Harkins (Ramos et al., 2016).	20
Figure 9 : Profils de terres rares normalisés PAAS de différents échantillons d'eau de pluie, de mer et de neige. (Aubert et al., 2002).....	21
Figure 10 : Répartition des sites d'échantillonnage en Wallonie et communes limitrophes. .	24
Figure 11 : Localisation des sites d'étude dans les ensembles paysagers de la Wallonie	25
Figure 12 : Distribution des échantillons historiques par année de récolte (Matthée et al., 2024).....	27
Figure 13 : Profils de TR des lichens aux extrémités de la Wallonie et le profil moyen global	34
Figure 14 : Carte des échantillons de lichens en Wallonie selon les sommes des TR.....	35
Figure 15 : Carte des échantillons de lichens en Wallonie selon l'intensité de La/Yb	35
Figure 16 : Carte de la nature des éléments grossiers issus de la carte numérique des sols de la Wallonie.....	36
Figure 17 : La/Sm vs La/Yb des lichens de chaque substrat.....	37
Figure 18 : Ce/Ce* vs Eu/Eu* des lichens de chaque substrat.....	38
Figure 19 : Origine des échantillons de TR de schiste provenant des sédiments du dévonien inférieur et supérieur (Roelandts & Deblond, 1992)	38
Figure 20 : Profils de TR de substrats et de lichens schisteux (Roelandts & Deblond, 1992)..	39
Figure 21 : La/Sm vs La/Yb - Lichens et substrats sur schiste	40
Figure 22 : Répartition des échantillons de TR provenant du substrat du sol (Salminen R et al., 2005).....	41
Figure 23 : Profils de TR des lichens et substrats limoneux	42
Figure 24 : La/Sm vs La/Yb - lichens et substrats limoneux	42
Figure 25 : Ce/Ce* vs Eu/Eu* - lichens et substrats limoneux	43
Figure 26 : Profils TR Lichens sur substrat calcaire	44
Figure 27 : La/Sm vs La/Yb – Lichens sur substrat calcaire	45

Figure 28 : Ce/Ce^* vs Eu/Eu^* - Lichens sur substrat calcaire.....	46
Figure 29 : $\Delta La/Sm$ vs $\Delta La/Yb$ entre les échantillons actuels et historique selon les substrats (actuels - historiques).....	47
Figure 30 : $\Delta Ce/Ce^*$ vs $\Delta Eu/Eu^*$ entre les lichens actuels et historique selon les substrats (actuels - historiques).....	48
Figure 31 : Profils des échantillons de lichens (actuels et historiques) et des substrats limoneux	49
Figure 32 : La/Sm vs La/Yb des lichens historique et des substrats limoneux.....	49
Figure 33 : Ce/Ce^* vs Eu/Eu^* des lichens historique et des susbtrats limoneux.....	50
Figure 34 : La/Sm et La/Yb des lichens historiques et substrat de schiste	50
Figure 35 : Occupation du sol en Wallonie (@SPW - Aerospacelab SA).....	52
Figure 36 : Profils de TR des lichens sur limons avec un couvert de végétation de plus de 70%	53
Figure 37 : La/Yb vs le % de surface en rotation au sein d'un tampon de 500m de rayon autour du site d'échantillonnage	54
Figure 38 : La/Sm vs La/Yb des lichens limoneux agricole en fonction du % de couverture herbacée en rotation et des fertilisants (Y. Hu et al., 1998; Taylor et al., 1983)	54
Figure 39 : Ce/Ce^* vs Eu/Eu^* des lichens limoneux agricole en fonction du % de couverture herbacée en rotation et des fertilisants (Y. Hu et al., 1998; Taylor et al., 1983)	55
Figure 40 : Somme des TR vs le % de surface de couverture en rotation pour les lichens sur limons avec un couvert herbacé de plus de 70%.....	56
Figure 41 : Profils de TR de villes en Wallonie.....	57
Figure 42 : La/Sm vs La/Yb des lichens des villes de Wallonie et différentes sources de pollution atmosphériques (Guo et al., 2019; Holmén et al., 2001; Kitto et al., 1992; Sandeep et al., 2023; Wang et al., 2000)	59
Figure 43 : Ce/Ce^* vs Eu/Eu^* des lichens des villes de Wallonie et différentes sources de pollution atmosphériques (Guo et al., 2019; Holmén et al., 2001; Kitto et al., 1992; Sandeep et al., 2023; Wang et al., 2000).....	60
Figure 44 : Évolution des profils La/Sm et La/Yb — échantillons actuels et historiques en zone urbaine (tampon 500 m) avec sources de pollution	61
Figure 45 : Évolution des profils Ce/Ce^* et Eu/Eu^* — échantillons actuels et historiques en zone urbaine (tampon 500 m) avec sources de pollution.....	62
Figure 46 : Distribution intensité La/Sm en Wallonie	73
Figure 47 : Distribution intensité Eu/Eu^* en Wallonie.....	73
Figure 48 : Distribution intensité Ce/Ce^* en Wallonie.....	74
Figure 49 : La/Sm et La/Yb des échantillons de lichens selon l'occupation du sol à partir d'une zone tampon de 200m.	74
Figure 50 : La/Sm et La/Yb des échantillons de lichens selon l'occupation du sol à partir d'une zone tampon de 50m.	74
Figure 51 : Échantillons sur sol limoneux dans des zones avec 70 % de couvert herbacé, analysés en fonction du pourcentage de couvert permanent et du type de substrat.	75
Figure 52 : Emplacement d'un échantillon lichen proche d'une carrière de calcaire	76

Liste des tableaux

Tableau 1 : Taux de recouvrement moyens (%) obtenus à partir de cinq répétitions (n = 5) sur l'échantillon de référence.	30
Tableau 2 : Valeurs de référence géochimiques pour la croûte continentale supérieure (UCC ;Taylor & McLennan, 1985)	31
Tableau 3 : Moyenne des indices des sites aux sein de 4 villes de Wallonie	75

1. Introduction

L'ère des terres rares s'amorce dans le champ des sciences environnementales. Ces éléments, longtemps négligés au sein des dépôts atmosphériques, émergent aujourd'hui comme des traceurs prometteurs, porteurs d'une signature géochimique fine et stable. Leur utilisation dans l'évaluation de la pollution atmosphérique est encore récente, mais les résultats obtenus montrent déjà un fort potentiel pour compléter les approches classiques. En particulier, les terres rares permettent de discriminer les sources de pollution et d'interpréter les dynamiques spatio-temporelles de contamination, là où les éléments traces métalliques (ETM) atteignent parfois leurs limites en raison de processus complexes de transformation atmosphérique.

La pollution atmosphérique constitue un enjeu environnemental majeur, responsable d'effets délétères sur la santé humaine et les écosystèmes. En Belgique, la Wallonie, marquée par une forte industrialisation historique liée à la sidérurgie et à la métallurgie, a longtemps été exposée à des émissions massives de polluants atmosphériques. Si des réseaux de mesure existent aujourd'hui pour suivre certains polluants de l'air, leur couverture territoriale est limitée, et leur mise en place récente ne permet pas d'analyse rétrospective. Dans ce contexte, la biosurveillance par les lichens constitue une nouvelle approche complémentaire. Dépourvus de cuticule et de racines, ces organismes accumulent directement les substances atmosphériques et fournissent un profil de terres rares qui servira de base pour les analyses de l'environnement.

Ce mémoire s'appuie sur une centaine d'échantillons de lichen (*Xanthoria parietina*) prélevés en Wallonie et dans ses marges, dans une optique d'analyse à la fois spatiale et temporelle. À l'aide de rapports de terres rares et de calculs d'anomalies, les niveaux de pollution actuels sont comparés aux valeurs historiques extraites d'herbiers scientifiques. L'analyse croise également des facteurs géologiques et paysagers afin de mieux comprendre les influences naturelles et anthropiques sur la distribution des polluants.

L'étude des terres rares en tant que traceurs de la pollution environnementale dans les lichens n'en est qu'à ses débuts, mais elle ouvre une multitude de perspectives. En apportant une nouvelle dimension descriptive aux phénomènes de contamination, ces éléments émergents pourraient bien avoir un rôle à jouer dans les outils d'observation et de compréhension de la qualité de l'air de demain.

2. État de l'art

2.1. Pollution atmosphérique, quel constat à l'heure actuelle ?

La pollution atmosphérique a un impact primordial sur la santé de la population. Bien que celle-ci soit presque trois fois moins importante aujourd'hui par rapport à la fin du XXe siècle (**Figure 1**), elle constitue toujours une préoccupation majeure pour la santé de millions de personnes (*Pollution atmosphérique dans l'UE*, 2025). À la fin des années 1970, les concentrations observées dans les pays développés étaient jugées peu préoccupantes pour la santé. Cependant, depuis, la pollution de l'air est devenue un enjeu majeur de santé publique (Holgate et al., 1999). En 2019, la pollution de l'air extérieur dans les zones urbaines et rurales était estimée responsable de 4,2 millions de décès prématurés par an dans le monde. Cette mortalité résulte de l'exposition aux particules fines, impliquées dans les maladies cardiovasculaires, respiratoires et certains cancers (*Qualité de l'air ambiant et santé*, 2024). En Europe, ce sont presque 300 000 personnes qui meurent prématurément chaque année dû à cette mauvaise qualité de l'air.

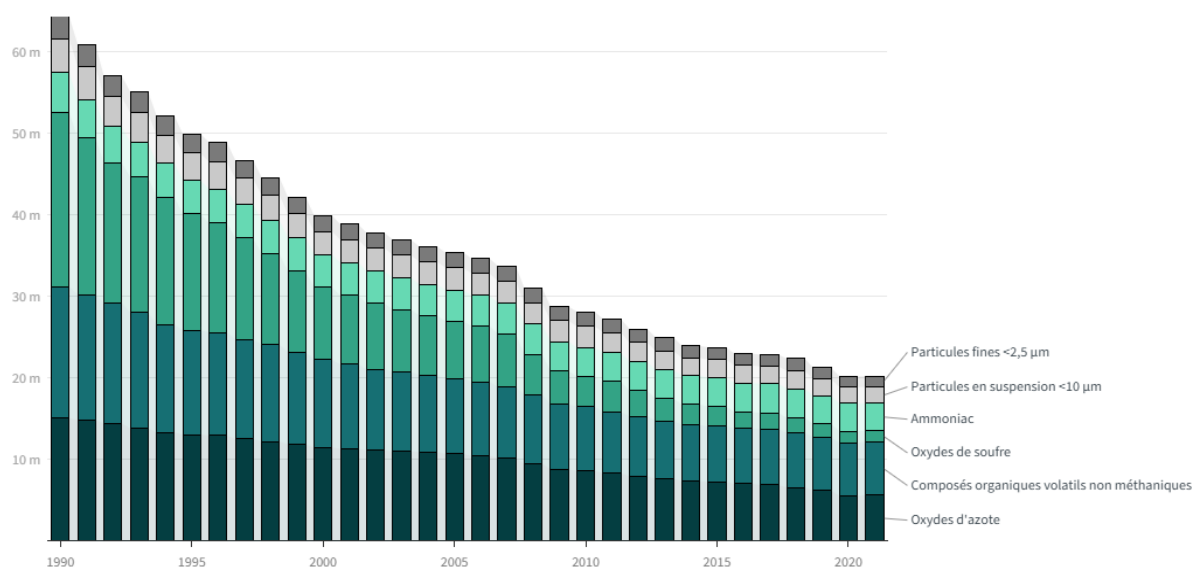


Figure 1 : Emissions des principaux polluants, en millions de tonnes par an (m), dans l'Union européenne entre 1990 et 2021 (European Environment Agency, 2022).

Les niveaux moyens de pollution varient considérablement à l'échelle de l'Europe, par exemple concernant les particules fines inférieures à 2,5 mm ($PM_{2,5}$ ¹ ; **Figure 2**). Rien qu'en 2021, 97 % des résidents de zones urbaines étaient exposés à des concentrations de $PM_{2,5}$ au-dessus des limites imposées par l'organisation mondiale de la santé (OMS). Selon leur taille,

¹ Les particules fines, appelées PM en anglais pour *particulate matter*, sont classées en fonction de leur taille : les PM_{10} désignent les particules ayant un diamètre inférieur à 10 µm, tandis que les $PM_{2,5}$ correspondent à celles dont le diamètre est inférieur à 2,5 µm.

celles-ci pénètrent plus ou moins profondément dans les poumons. Les plus petites ($<1\ \mu\text{m}$) atteignent les alvéoles et peuvent y rester, posant un risque sanitaire majeur (fibrose, cancers, pneumoconioses ; Marano et al., 2004). Pour répondre à ce problème, l'Agence européenne pour l'environnement (AEE) a fixé de nouvelles limites pour plusieurs polluants à l'horizon 2030, dont les $\text{PM}_{2,5}$, PM_{10} , dioxyde d'azote (NO_2) et dioxyde de soufre (SO_2). Les seuils annuels des $\text{PM}_{2,5}$ et du NO_2 , ayant un fort impact sur la santé, seraient réduits à $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $20\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, contre $25\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $40\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ auparavant. Ces valeurs restent toutefois supérieures aux recommandations de l'OMS ($5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les $\text{PM}_{2,5}$ et $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le NO_2). La plupart des pays membres ne respectent pas tous les seuils établis par l'AEE, en particulier ceux concernant l' O_3 , les $\text{PM}_{2,5}$ et le NO_2 . Les normes européennes pour 2030 semblent cependant atteignables, sauf pour le NO_2 dans les zones de trafic dense. Néanmoins, la stricte recommandation de l'OMS ($5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les $\text{PM}_{2,5}$) reste majoritairement non respectée, surtout en milieu urbain. Les efforts pour réduire les émissions et les conditions climatiques favorables ont contribué à une diminution continue des concentrations.

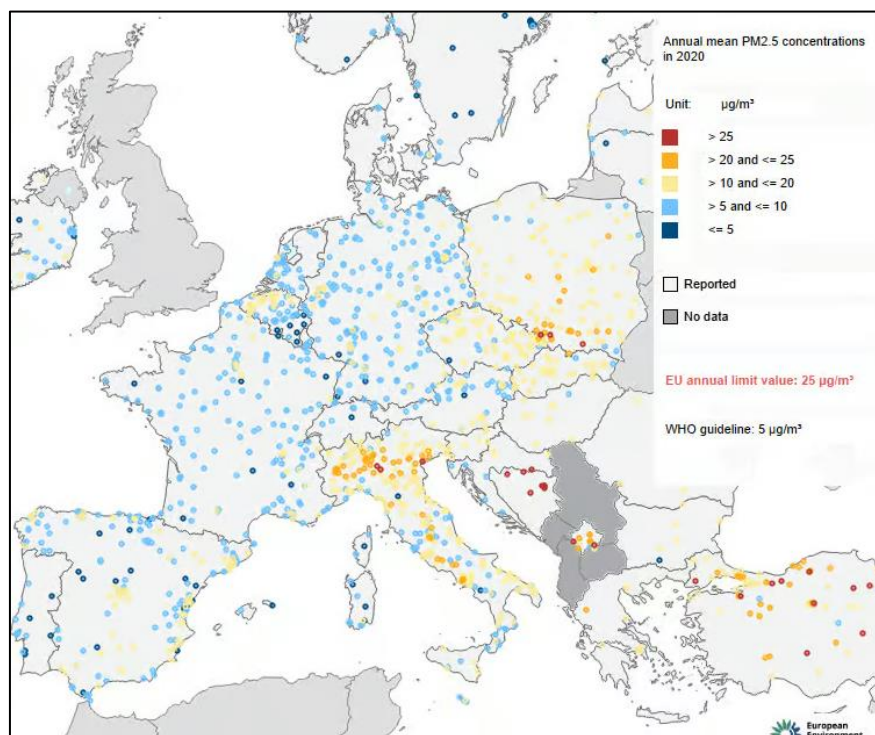


Figure 2 : Modélisation des concentrations moyennes annuelles en $\text{PM}_{2,5}$ en Europe pour l'année 2022 (European Environment Agency, 2022).

Concernant la situation en Belgique, la qualité de l'air en 2024 est restée proche de 2023, avec une amélioration globale à long terme selon la cellule interrégionale de l'environnement (CELINE). Des disparités régionales persistent également, avec des niveaux de polluants plus élevés au nord de la Wallonie (*Réseaux de Surveillance de La Qualité de l'Air Rapport*, 2022).

2.1.1. Sources et impacts de la pollution atmosphérique

Il existe deux sources d'émissions pour les polluants atmosphériques : les émissions naturelles et les émissions anthropiques. Parmi les émissions naturelles, on retrouve les activités volcaniques, l'érosion des sols, les feux de forêts, etc. Ces émissions composent la majeure partie des polluants dans l'atmosphère. Les émissions anthropiques font référence à la combustion de matière fossile relatif au chauffage, au transport, etc. L'agriculture et l'industrie sont également des émetteurs conséquents. Ces émissions anthropiques participent fortement à l'augmentation des concentrations totales de polluants dans l'atmosphère (Koolen & Rothenberg, 2019). En fonction de leurs propriétés physico-chimiques, les substances émises dans l'atmosphère peuvent avoir un temps de résidence allant de quelques heures à des dizaines d'années (**Figure 3**). Ce temps de résidence exercera une influence sur l'interaction des polluants avec l'atmosphère. Les polluants dits primaires sont émis directement au sein de l'atmosphère. Les polluants dits secondaires proviennent de réactions chimiques de transformation au sein de l'atmosphère. Par exemple : l'ozone (O_3) est un polluant secondaire (Pénard-Morand & Annesi-Maesano, 2004; Rabinowitz & Greppin, 1997).

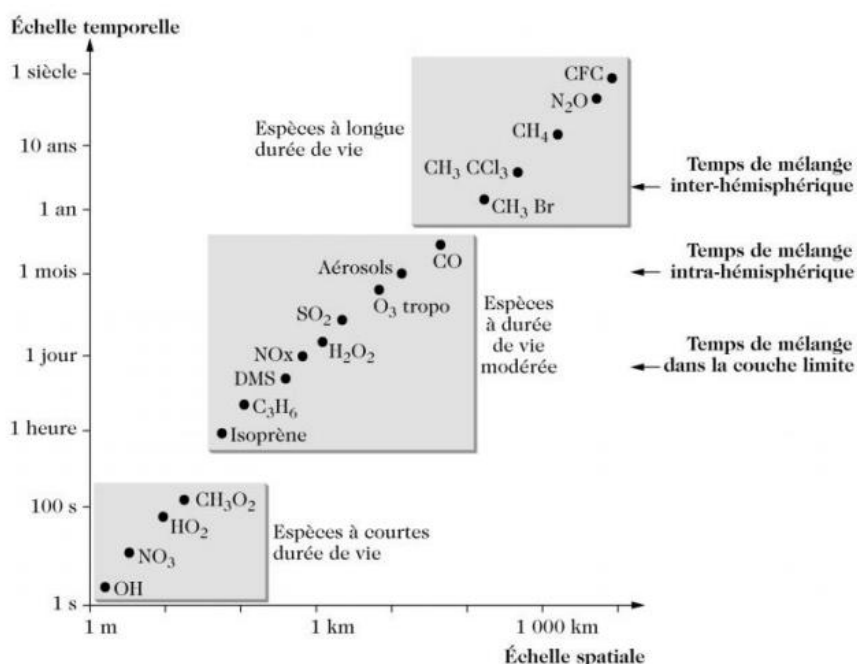


Figure 3: Échelles spatiale et temporelle de la dispersion des polluants atmosphériques. Une durée de vie plus courte d'un polluant correspond à une échelle spatiale plus réduite (OMER7A, n.d.).

Lorsque les polluants atmosphériques retombent sur les surfaces, ceux-ci peuvent occasionner des dommages s'ils sont présents en concentration trop importante. La charge critique a été définie comme la concentration maximale qu'un polluant pouvait atteindre avant de provoquer des dommages sur l'environnement (Nilsson, 1988). Les types de dommages occasionnés dépendent de la nature du polluant en question.

Certains polluants atmosphériques, tels que le SO_2 , NO_x et l'ammoniac (NH_3), peuvent se transformer en substances acides ou potentiellement acidifiantes. Ces transformations chimiques se produisent soit dans l'atmosphère, soit après leur dépôt au sol. Ce processus, plus connu sous le nom de « pluies acides », peut avoir des effets néfastes sur la santé des végétaux ainsi que sur la qualité des sols et des eaux de surface (Catherine BLIN & Vincent BRAHY, 2007). Les activités humaines sont probablement la cause majeure de l'augmentation de la concentration d'oxyde d'azote dans l'atmosphère (Bouwman et al., 2002). Selon les estimations, environ 6 % de la surface des écosystèmes européens auraient dépassé leur seuil critique d'acidification (European Environment Agency, 2020). C'est notamment le NO_2 qui cause le plus de préoccupation en matière de santé publique. Il augmenterait la sensibilité aux infections des voies respiratoires et en particulier des poumons (Rabinowitz & Greppin, 1997).

D'autres polluants sont dits « eutrophisants », notamment les dépôts excessifs d'azote attribuable aux émissions anthropiques de NH_3 et de NO_x . La combustion des matières fossiles libère chaque année plus de 20 millions de tonnes d'azote dans l'atmosphère (Vitousek et al., 1997). Une fraction importante de ces émissions revient ensuite à la surface des terres et des océans par dépôts sec et humide. Cette déposition atmosphérique d'azote influence fortement la structure et le fonctionnement des écosystèmes terrestres et marins (Paerl et al., 1995; Waring & Running, 1998). Les landes et les prairies riches en espèces, établies sur des sols pauvres en nutriments, sont particulièrement vulnérables (Bobbink et al., 2010).

Les aérosols troposphériques suscitent également une attention particulière de la part de l'OMS qui classe ces particules en suspension dans l'air en deux groupes selon leur diamètre aérodynamique : les PM_{10} et les $\text{PM}_{2,5}$ (Haywood & Boucher, 2000). Les aérosols atmosphériques, également appelés matière particulaire (PM), ont des tailles variant de 0,001 à 10 μm . Ils se classent en aérosols primaires, émis directement (cendres volantes, particules de sel marin, poussières minérales), et aérosols secondaires, formés par réactions chimiques à partir de précurseurs gazeux (ex. : les aérosols sulfatés issus du diméthylsulfures marin et des émissions de soufre des combustibles fossiles). Ils sont considérés comme responsables de maladies respiratoires, cardiovasculaires et de divers types de cancers (Manisalidis et al., 2020). Par ailleurs, les aérosols troposphériques influencent le forçage radiatif, en modifiant la diffusion de la lumière et la formation des nuages (Abdul-Razzak, 2012; Johnson et al., 2004), tandis que l' O_3 troposphérique impacte localement le bilan énergétique terrestre (Unger et al., 2006; Xiao et al., 2022).

Pour terminer, le CO_2 qui est le principal gaz à effet de serre, représente 75 % des émissions et provient de la combustion des énergies fossiles. Tout comme d'autres gaz qui contribuent au réchauffement climatique, le méthane (CH_4), dont le pouvoir de réchauffement est élevé malgré des émissions moindres (17 % du total), et le protoxyde d'azote (N_2O), issu des sols riches en azote (6 % des émissions ; Montzka et al., 2011). Les CFC et HCFC, bien que rares, sont des gaz à effet de serre puissants et dégradent la couche d'ozone stratosphérique (Anwar et al., 2015).

2.1.2. Les dépôts atmosphériques et leur suivi

Comme mentionné précédemment, les polluants retombent sur les surfaces après un certain temps qui dépend de la nature du polluant (**Figure 3**). Ce dépôt atmosphérique désigne le transfert de polluants de l'air vers les écosystèmes terrestres et aquatiques, impliquant des substances comme les métaux traces les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les sulfates (Amodio et al., 2014). On différencie deux types de dépôts. Les dépôts dit « secs » se déposent sur les surfaces terrestres via la sédimentation, les impacts par inertie ou par interception et diffusion. Les dépôts dits « humides » sont associés à tout type de précipitations pluvieuses ainsi qu'au dépôts par les gouttelettes de nuages sur une montagne ou la sédimentation de ces gouttelettes de brouillards (Christian Seigneur, n.d.). L'évaluation de la charge atmosphérique totale nécessite la mesure des dépôts humides et secs (Golomb et al., 1997). La mesure des dépôts humides est relativement simple à mettre en œuvre et consiste en l'analyse de polluants en solution aqueuse. En revanche, la mesure des dépôts secs est plus complexe. Pour cela, une surface artificielle est souvent utilisée pour simuler un dépôt naturel (Azimi et al., 2003).

En Wallonie, cette mission s'appuie sur divers équipements répartis en réseaux spécifiques, adaptés aux types de polluants et aux objectifs poursuivis. Si ces réseaux ont été initialement conçus pour répondre aux exigences européennes, ils vont souvent au-delà des obligations minimales, afin de prendre en compte les préoccupations locales et d'approfondir les connaissances sur la pollution atmosphérique. Deux grandes catégories de réseaux sont distinguées : le réseau de mesure en temps réel et le réseau de mesure en temps différé.

Tout d'abord, le réseau de mesure en temps réel est conçu comme un dispositif d'alerte capable de fournir des informations en continu et en temps réel. Actuellement, ce réseau compte plus de 80 moniteurs répartis sur 26 stations au sein du réseaux Irceline (**Figure 4**), dont 8 sont équipées de capteurs météorologiques. Il permet de mesurer différents polluants, notamment SO_2 , NO_x , NH_3 , O_3 , le monoxyde de carbone (CO), les PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$ ainsi que le carbone noir (BC).

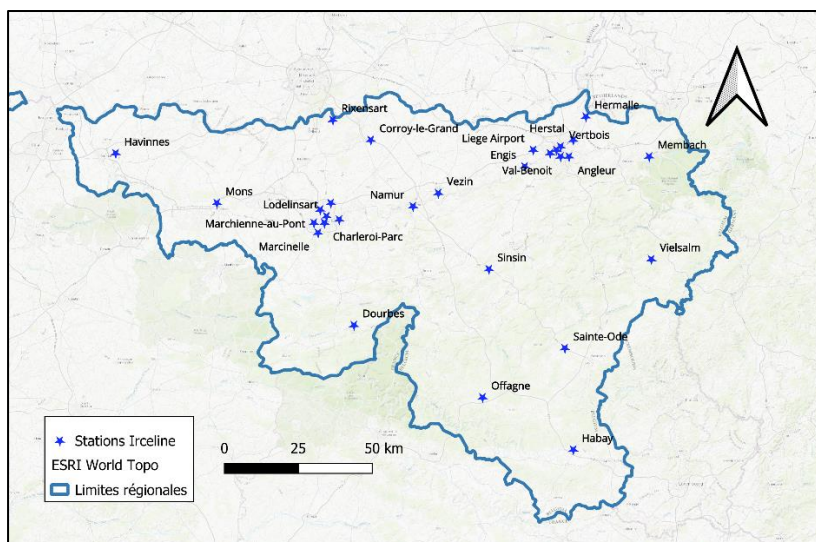


Figure 4 : Carte du réseau de mesure en temps réel (Stations Irceline)

Tandis que les réseaux de mesure en différé en Belgique utilisent deux approches principales pour collecter les polluants atmosphériques : les systèmes actifs, où l'air est aspiré par une pompe, et les systèmes passifs, qui captent les polluants par diffusion ou sédimentation. Ces méthodes permettent de recueillir une large gamme de polluants sur des supports spécifiques, tels que des phases absorbantes pour les gaz et des filtres pour les particules solides. Une fois collectés, ces échantillons sont analysés en laboratoire, offrant ainsi des données précises sur divers polluants comme les métaux, les composés organiques volatils, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, le fluor, le NO₂, le NH₃ et les poussières sédimentables (*Réseaux de Surveillance de La Qualité de l'Air Rapport*, 2022). La Région wallonne dispose également d'un réseau mobile de mesure, complémentaire aux stations fixes. Ces unités transportables sont déployées temporairement pour répondre à des besoins spécifiques : analyser des pollutions locales, compléter les données des stations fixes, réaliser des études préliminaires ou examiner des environnements particuliers. Les résultats sont consignés dans des rapports distincts, offrant une surveillance flexible et adaptée de la qualité de l'air en Belgique.

2.2. La biosurveillance

Les différentes difficultés liées à la mesure des dépôts atmosphériques et, plus généralement, à l'étude de la pollution atmosphérique, ont mené à l'exploration d'autres pistes. C'est pourquoi l'utilisation d'organismes vivants comme indicateurs de perturbations s'est avéré être une option plus qu'envisageable en tant qu'approche complémentaire aux réseaux de mesures, donnant naissance à la biosurveillance (Vindimian, 1999).

2.2.1. Les différentes approches de la biosurveillance

La biosurveillance, au sens général, peut être définie comme l'utilisation d'organismes et de biomatériaux pour obtenir des informations sur certaines caractéristiques de la biosphère. Ces informations sont souvent tirées des changements dans le comportement de l'organisme indicateur (composition et/ou richesse des espèces, performance physiologique et/ou écologique, morphologie) ou des concentrations de substances spécifiques dans les tissus de l'organisme. Le principal avantage de la biosurveillance réside dans la présence permanente et commune de ces organismes sur le terrain, même dans des zones reculées, la facilité d'échantillonnage, et l'absence d'équipement technique coûteux (Szczepaniak & Biziuk, 2003; Wolterbeek, 2002). La biosurveillance repose sur l'observation d'un petit nombre d'espèces indicatrices pour évaluer un écosystème. Plutôt qu'un remplacement, elle doit compléter les méthodes physico-chimiques en tenant compte des interactions et interdépendances des bioindicateurs (Markert, 2007). Un organisme peut être utilisé en tant que bioindicateur à condition de respecter quelques critères (Sloof, 1993) :

- La réponse de l'organisme à la quantité des éléments à surveiller doit être connue.
- Les organismes doivent être courants dans la zone d'intérêt.
- Leur disponibilité doit être garantie à tout moment ou saison.

- L'organisme doit être tolérant aux polluants à des niveaux pertinents.

La biosurveillance se décompose en deux principes : actif et passif. La biosurveillance passive consiste à étudier des organismes initialement présents dans le milieu tandis que l'active consiste à introduire des organismes vivants dans le milieu. On distingue plusieurs approches de biosurveillance en fonction de l'étude réalisée (Benard et al., 2004) :

- La bioindication : révèle des modifications physiologiques, tissulaires ou morphologiques visibles au niveau individuel. Un exemple est l'apparition de nécroses sur des plants de tabac exposés à l'ozone.
- Le biomarquage : traduit des modifications moléculaires, biochimiques, cellulaires ou physiologiques imperceptibles au niveau infra-individuel. Par exemple, il peut s'agir d'une altération de l'activité enzymatique, de changements dans la respiration, la photosynthèse ou la composition cellulaire.
- La biointégration : met en évidence des variations de densité ou la présence/absence d'espèces au niveau d'une population ou d'une communauté. Un exemple est l'utilisation des lichens pour établir un indice de pureté atmosphérique.

La bioaccumulation : le recours à des organismes capables d'accumuler les polluants dans leurs tissus. Les bioaccumulateurs servent de matrices pour évaluer la présence et la quantité de divers polluants issus de l'environnement.

Pour mener des études de biosurveillance, il est essentiel de définir les niveaux de référence des polluants dans un écosystème. Ces niveaux permettent d'évaluer l'état de conservation ou de dégradation, de prévoir l'impact potentiel des activités humaines futures afin d'identifier les interventions nécessaires, et de suivre l'évolution des conditions environnementales au fil du temps grâce à des programmes de surveillance.

Ce niveau de référence peut être défini de plusieurs façons (Conti & Cecchetti, 2001) :

- Un niveau préindustriel, correspondant à une période précédant toute activité humaine.
- Un niveau naturel, qui reflète les conditions moyennes d'une région où l'activité humaine est présente mais où l'écosystème reste globalement en bon état.
- Un niveau standard, établi à partir de références géographiques globales.
- Un niveau zéro, représentant l'absence totale d'un élément dans l'environnement ou les organismes avant toute activité humaine, indépendamment de l'état de conservation

2.2.2. Quelques principes de bioaccumulation

La bioaccumulation est le résultat du processus d'équilibre de l'absorption et de l'élimination des composés par les organismes vivants dans et vers leur environnement environnant (Szczepaniak & Biziuk, 2003). De nombreux végétaux sont utilisés en tant que bioaccumulateurs en retenant dans leurs tissus des substances toxiques présentes dans l'atmosphère (Berrayah et al., 2016). Les plantes absorbent les substances chimiques de leur environnement par deux mécanismes principaux. D'une part, elles peuvent capter directement ces substances depuis le

sol par leurs racines ou depuis l'air par leurs feuilles. Cette absorption dépend de plusieurs facteurs environnementaux, comme la disponibilité en eau, le potentiel redox et le pH du sol, qui influencent la solubilité et la mobilité des polluants. D'autre part, certaines substances peuvent s'accumuler progressivement dans les tissus végétaux après leur absorption initiale (Streit, 1992).

Un bioaccumulateur doit répondre à plusieurs critères pour être considéré comme un indicateur pertinent de la pollution. Il doit être capable d'accumuler le polluant sans être affecté par les niveaux d'exposition et avoir une large répartition géographique. Son abondance, son mode de vie sédentaire ou peu mobile doivent permettre une représentation fidèle de la zone étudiée. L'espèce choisie doit être disponible toute l'année et fournir une quantité suffisante de tissus pour l'analyse. Elle doit également être facile à collecter et, si nécessaire, résister aux conditions de laboratoire. Un bioaccumulateur efficace doit présenter un facteur de concentration élevé pour le polluant cible, permettant une analyse directe. Enfin, il doit exister une relation simple entre la quantité de polluant accumulée et sa concentration dans l'environnement, avec une corrélation constante entre les conditions environnementales et l'organisme, quel que soit le site d'étude (Conti & Cecchetti, 2001).

Dans ce mémoire, l'étude porte sur le traçage de la pollution atmosphérique. Il est donc indispensable que les organismes dépendent majoritairement de l'accumulation des polluants via l'atmosphère et non du transfert des polluants par le sol à travers leurs racines. Dans ce contexte, les lichens et les mousses sont d'excellents bioindicateurs pour évaluer la pollution atmosphérique (Garrec & Delzenne-Van Haluwyn, 2002).

2.2.3. La bioaccumulation par les lichens

Biologie des lichens

Les lichens sont des organismes résultant d'une association symbiotique entre un organisme photosynthétique (algue ou cyanobactérie) et un partenaire fongique. Ce dernier est prédominant dans l'association lichénique, il compose la majeure partie de l'appareil végétatif du lichen, également appelé « thalle ». L'organisme photosynthétique est responsable de la photosynthèse au sein de l'organisme, il est présent dans 90 % des cas sous forme d'une algue verte (chlorophyte) et sous forme d'une algue bleue (cyanobactérie) dans 10% des cas (Nash (III.) & Nash, 1996).

D'un point de vue structural, le thalle lichénique est généralement composé de trois zones distinctes (**Figure 5**). Le cortex supérieur, un réseau dense d'hyphes fongiques constitue la couche supérieure. La médulle, composée d'un réseau d'hyphes plus lâche, héberge les cellules algales. Le cortex inférieur, formé d'un réseau compact d'hyphes, peut parfois produire des rhizines, qui assurent l'attache du lichen à son substrat.

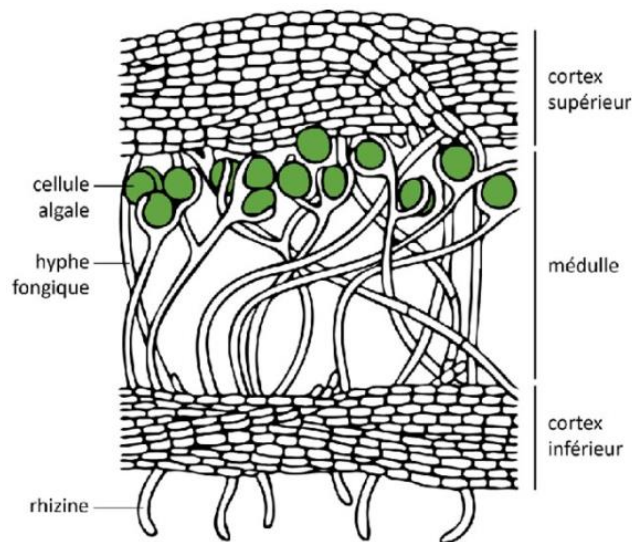


Figure 5 : Structure typique du thalle lichénique en coupe transversale (<https://biogeoscience.eu>)

Les cellules algales sont confinées au sein des tissus du champignon et représentent généralement moins de 20 % de la biomasse du thalle (Honegger, 1991). En échange de ce que l'algue produit via la photosynthèse, le champignon puise dans l'environnement l'eau et les sels minéraux essentiels à la symbiose lichénique. Ils dépendent ainsi fortement des dépôts humides et secs sur leur surface pour leurs nutriments minéraux (Sloof, 1993). Le champignon assure l'ancrage de la structure et protège l'association lichénique des rayonnements ultraviolets excessifs, limitant ainsi leurs effets nocifs (Asta et al., 2002; Nash (III.) & Nash, 1996).

Les lichens sont présents dans la plupart des écosystèmes terrestres du monde, mais leur contribution en biomasse varie de négligeable à majeure. À l'autre extrême, certains lichens peuvent survivre plus de 1000 ans et être utiles pour dater les surfaces rocheuses. Leur croissance varie d'imperceptible à plusieurs millimètres par an (Nash (III.) & Nash, 1996). Ils conservent une morphologie uniforme au fil du temps et contrairement aux plantes vasculaires, ils ne perdent pas de parties au cours de leur croissance. Cette morphologie ainsi que leur rugosité facilitent l'interception et la rétention des particules (Sloof, 1993). De plus, leur absence de cuticule ou de stomates permet l'absorption des contaminants sur l'ensemble de leur surface (Conti & Cecchetti, 2001).

Lichen et pollution atmosphérique

Les lichens sont couramment utilisés comme bioaccumulateurs d'éléments traces en raison de leur métabolisme strictement dépendant des échanges atmosphériques et de leur résistance aux éléments traces métalliques (Conti & Cecchetti, 2001). Cela leur permet d'accumuler des éléments traces à des niveaux très élevés, bien au-delà de leurs besoins physiologiques. La concentration d'éléments traces dans les thalles de lichens est directement corrélée aux niveaux environnementaux de ces éléments et certaines espèces de lichens

possèdent une large distribution géographique. Elles se retrouvent aussi bien dans les zones rurales qu'urbaines et industrielles (Sloof, 1993).

L'absorption des éléments par les thalles dépend de plusieurs facteurs écologiques, tels que la nature de l'élément, les caractéristiques morphologiques des lichens et les paramètres environnementaux. Les éléments sont déposés sur la surface des lichens sous forme de particules sèches, de matière dissoute ou suspendue dans les précipitations. Ils peuvent être retenus par piégeage des particules, par des processus physico-chimiques comme l'échange d'ions, ou par une absorption intracellulaire passive ou active (Brunialti & Frati, 2014). Dans les zones polluées, la partie centrale du thalle des lichens foliacés peut contenir des concentrations plus élevées de certains métaux que les parties périphériques, en raison de leur âge plus avancé et de leur exposition plus longue (Nieboer et al., 1978).

En raison de la faible corrélation entre les concentrations métalliques du substrat et des lichens, ainsi que de la similarité des concentrations en métaux entre différentes espèces de lichens indépendamment de la composition du substrat, il a été conclu que ce dernier n'était pas une source significative de métaux pour les lichens étudiés (Chiarenzelli et al., 2001). Cependant, certains articles mentionnent le fait que la bioaccumulation d'éléments dans les thalles des lichens peut parfois être influencée par le substrat via les particules de sol transportées par le vent, les spécificités des espèces et les précipitations. Cela indique que les éléments présents dans le lichen peuvent provenir à la fois d'une absorption directe depuis l'atmosphère et d'une absorption indirecte via le substrat, à partir de l'air ou du sol (De Bruin & Hackenitz, 1986; Prussia & Killingbeck, 1991; Sloof, 1993; St. Clair et al., 2002).

2.3. Traçage des dépôts via les terres rares

L'intérêt pour les métaux traces dans l'environnement, notamment dans les précipitations atmosphériques, a fortement augmenté ces dernières décennies en raison de leur impact potentiel sur les écosystèmes. Dans les régions isolées, leur présence en concentrations élevées constitue un indicateur du transport à longue distance de polluants anthropiques (Aubert et al., 2006). Cependant, l'évaluation de la pollution atmosphérique à partir des dépôts de métaux présente plusieurs défis majeurs.

Tout d'abord, les dépôts sont très variables, compliquant les estimations précises. De plus, la distance par rapport aux sources de poussière influence la composition et la granulométrie des particules, nécessitant des analyses approfondies pour mieux comprendre ces variations. Par ailleurs, des différences chimiques sont souvent observées entre les échantillons, certains éléments pouvant être enrichis ou appauvris en raison de processus d'altération. Bien que les flux géochimiques liés aux poussières aient un impact significatif sur les écosystèmes, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour mieux quantifier ces effets (Lawrence & Neff, 2009).

L'analyse des métaux dans les mousses, les lichens et d'autres végétaux constitue une approche utile pour établir des valeurs de référence et détecter d'éventuelles anomalies. Toutefois, la distinction entre les sources naturelles et anthropiques des métaux reste

incertaine, et leur contribution respective à la composition de l'atmosphère fait encore débat (Chiarenzelli et al., 2001). Certaines signatures isotopiques généralement attribuées à la pollution peuvent en réalité provenir de sources naturelles locales (Larocque & Rasmussen, 1998). Les estimations des flux naturels varient considérablement, rendant difficile l'évaluation précise de l'impact industriel.

Si les mesures directes des dépôts de métaux par instrumentation offrent des résultats précis (Azimi et al., 2003), elles restent complexes et coûteuses (Agnan et al., 2014). Ces limitations soulignent la nécessité d'approches complémentaires et d'une meilleure harmonisation des méthodes d'analyse pour affiner l'évaluation de la contamination atmosphérique.

Parmi les métaux traces, les terres rares (TR) sont restés relativement peu étudiées en raison de leurs faibles concentrations. Cependant, leur comportement conservatif et leur faible contribution anthropique en font d'excellents traceurs environnementaux, ils sont de plus en plus utilisés dans les études portant sur l'atmosphère et les sols (Aubert et al., 2006). Plusieurs caractéristiques rendent ces éléments particulièrement intéressants. Leur fractionnement lors des processus sédimentaires est minimal, ce qui permet de conserver un enregistrement fidèle de leur distribution naturelle. De plus, leur profil dans les sédiments déposés à la surface de la Terre au cours des 2,5 derniers milliards d'années est remarquablement constant, reflétant ainsi l'abondance de la croûte continentale supérieure. Ces éléments sont principalement transportés sous forme particulaire, limitant leur dispersion sous d'autres formes chimiques. Enfin, leur remobilisation secondaire est généralement faible dans la plupart des conditions de surface terrestre, garantissant la stabilité de leur signal géochimique au fil du temps (Chiarenzelli et al., 2001; Fedele et al., 2008; Loell et al., 2011; Loppi et al., 1997; Rusu et al., 2006).

2.3.1. Introduction sur les terres rares

Les TR sont un groupe de 17 métaux dont le scandium (Sc), l'yttrium (Y) et les 15 éléments lanthanides suivants : le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhium (Pm), le samarium (Sm), l'euprotium (Eu), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb) et le lutétium (Lu) (Loell et al., 2011; Tyler, 2004). Bien qu'elles soient dites « rares », les TR sont répandues dans la croûte terrestre à des concentrations comparables aux oligo-éléments essentiels.

1																	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

Figure 6 : Position des terres rares dans le tableau périodique des éléments (Bernard, 2020)

On retrouve les TR dans plus de 270 minéraux (Chakhmouradian & Wall, 2012). Malgré cela, 95 % de toutes les ressources minérales contenant des éléments des TR dans le monde sont concentrées dans seulement trois minéraux : la bastnäsite, la monazite et la xénotime (Ramos et al., 2016). La disponibilité des TR dans l'environnement, dans des conditions naturelles, dépend du matériau d'origine, en l'occurrence du minéral contenant les TR, ainsi que des processus géochimiques et biologiques (Brioschi et al., 2013; Cidu et al., 2013; Z. Hu et al., 2006; Zhang et al., 2001). Les activités humaines ont considérablement augmenté les rejets de TR dans l'atmosphère, le sol et les eaux (Fedele et al., 2008; Tyler, 2004). Les rejets peuvent s'avérer toxiques pour la santé humaine et environnementales lorsque les doses sont trop importantes (Babula et al., 2009). Une contamination des eaux souterraines et des plantes en TR sont directement en lien avec des dommages environnementaux (Cao et al., 2001).

2.3.2. Caractéristiques chimiques des TR

Les terres rares (TR) forment un groupe d'éléments aux propriétés chimiques similaires, elles possèdent toutes une configuration électronique externe identique avec six couches, ce qui leur confère majoritairement un état d'oxydation trivalent (Brown et al., 1990; Tyler, 2004). Cependant, le cérium (Ce) peut aussi exister sous forme tétravalente (Ce^{4+}) et l'euprium (Eu) sous forme divalente (Eu^{2+}). Ces exceptions modifient leur réactivité chimique et leur interaction avec l'environnement. Les TR sont classées en terres rares légères (LREE²) et terres rares lourdes (HREE³) selon leur masse atomique et leur rayon ionique (Figure 6).

Avec l'augmentation du numéro atomique, les TR présentent des variations progressives et subtiles de leurs propriétés chimiques (Brioschi et al., 2013). Ce phénomène est dû au remplissage progressif de la sous-couche électronique 4f, entraînant une diminution du rayon ionique (de 1,03 Å pour La^{3+} à 0,86 Å pour Lu^{3+}) et une augmentation de la masse atomique. Cette tendance, appelée contraction des lanthanides (Figure 7), influence leur comportement

² LREE = Light Rare Earth Elements (La, Ce, Pr, Nd)

³ HREE = Heavy Rare Earth Elements (Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

dans les processus biochimiques et biologiques. La diminution du rayon ionique favorise la stabilité des complexes formés avec des ligands organiques et inorganiques électronégatifs, ainsi que leur sorption sur les surfaces (Sager & Wiche, 2024). L'une des caractéristiques clés des TR est leur rayon ionique proche de celui du calcium ($\text{Ca}^{2+} = 100 \text{ pm}^4$, $\text{La}^{3+} = 103,1 \text{ pm}$), influençant leur capacité à interagir avec les phosphates et les surfaces chargées négativement.

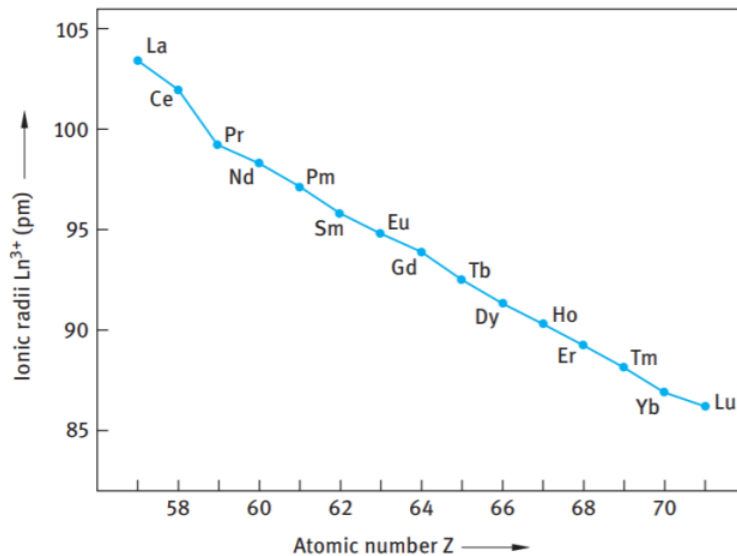


Figure 7 : Contraction des lanthanides. Rayon ionique des terres rares sous forme trivalente (Ln^{3+}) en fonction du numéro atomique. (Telgmann et al., 2016)

La répartition des TR est marquée par l'effet Oddo-Harkins (Figure 8) : les éléments avec un numéro atomique pair sont plus abondants que ceux avec un numéro impair (Gollock, 2022; Sager & Wiche, 2024). Cette tendance se reflète également dans les sols européens, dont la signature chimique est similaire à celle de la croûte continentale supérieure (Ramos et al., 2016).

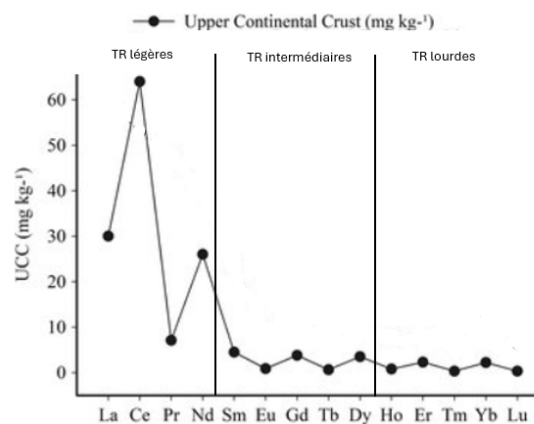


Figure 8 : Concentration (mg kg^{-1}) des éléments des terres rares dans la croûte continentale. Mise en évidence de l'effet Oddo-Harkins (Ramos et al., 2016).

⁴ 1 pm = 10^{-12} m

Les TR légères sont plus abondantes que les TR lourdes. En raison de leur grand rayon ionique et de leur nombre d'oxydation élevé, elles sont généralement incompatibles avec les réseaux cristallins des minéraux communs des roches ignées, sauf l' Eu^{2+} , qui peut remplacer le Ca^{2+} dans la structure du plagioclase (Sager & Wiche, 2024).

Etant donné ces variations mentionnées plus haut, il est important de les lisser en normalisant leurs concentrations par rapport à une référence spécifique, choisie en fonction du système étudié (Henderson, 1984). Il existe de nombreux matériaux de référence néanmoins le Post-Archean Australian Shale (PAAS) ou les valeurs de la croûte continentale supérieure (UCC) restent les plus utilisés (Rétif et al., 2023). Les profils normalisés (**Figure 9**) des TR permettent d'identifier les variations relatives entre les éléments, révélant ainsi un enrichissement ou un appauvrissement spécifique d'un groupe ou d'un élément par rapport aux autres (MILLOT, 1981).

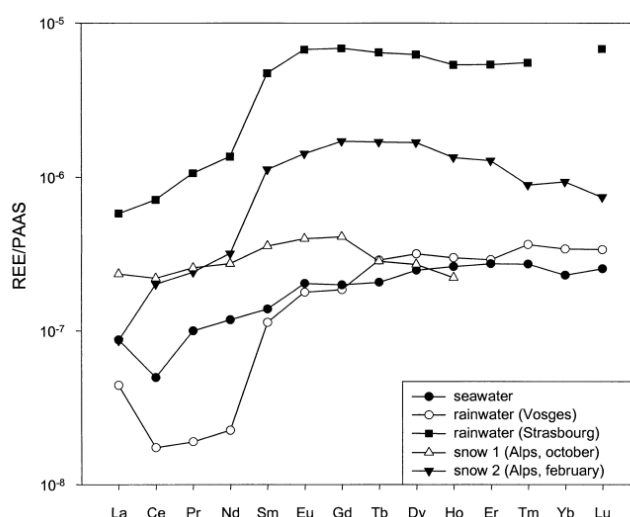


Figure 9 : Profils de terres rares normalisés PAAS de différents échantillons d'eau de pluie, de mer et de neige. (Aubert et al., 2002).

2.3.3. Comportement dans l'environnement

Les TR interagissent avec l'environnement comme un groupe, leur répartition globale et les anomalies de certaines d'entre elles sont analysées pour identifier des comportements spécifiques et les utiliser comme traceurs (Laveuf & Cornu, 2009). Les TR retrouvées dans l'environnement proviennent pour la grande majorité de l'altération du matériau parental. Cette altération des roches consiste en la dissolution des minéraux primaires et l'hydrolyse des éléments qu'ils libèrent (Price, 1995). Une fois libérées de ces minéraux, les TR peuvent soit être évacuées du profil d'altération via la solution du sol, soit être incorporées, partiellement ou totalement, dans des minéraux secondaires susceptibles d'être à leur tour altérés.

La redistribution des TR au cours de l'altération dépend de plusieurs facteurs dont la nature de la phase primaire, c'est-à-dire la composition minéralogique du matériau d'origine et sa stabilité relative. Cela dépend également des propriétés des différentes terres rares une fois

en solution (Condie, 1991; Nesbitt, 1979; Tyler, 2004; Walter et al., 1995). Enfin, le degré d'altération du matériau est directement lié à la quantité de TR rejetées dans l'environnement (Huang et al., 1994; Wu et al., 2024).

Concernant les TR présentes dans l'atmosphère, celles-ci proviendraient également pour la majorité de l'altération du matériau parental (Aubert et al., 2002). Néanmoins cela dépend également du type de déposition analysée. Les dépôts secs comme les particules en suspension contiendraient moins de TR que les dépôts humides.

2.3.4. Accumulation des terres rares dans les lichens

La distinction entre les sources naturelles et anthropiques des éléments traces dans les dépôts atmosphériques reste un défi (Chiarenzelli et al., 2001). Une approche prometteuse pour résoudre cette problématique consiste à utiliser les TR comme traceurs chimiques. En particulier, l'étude des dépôts des TR dans des régions éloignées, dépourvues de sources anthropiques directes ou proches, permettent d'évaluer leurs concentrations naturelles et ainsi établir les bruits de fond des TR (Agnan et al., 2014). Cependant, dans ces environnements où les méthodes traditionnelles d'échantillonnage atmosphérique sont souvent limitées par des contraintes logistiques et financières, les lichens se révèlent être des bioindicateurs efficaces pour un suivi environnemental intégré (Aubert et al., 2006).

Les études montrent que le profil des terres rares dans les lichens reflète celui de la croûte terrestre supérieure, bien que leurs concentrations puissent varier sur plusieurs ordres de grandeur (Agnan et al., 2014; Aubert et al., 2006; Chiarenzelli et al., 2001). L'une des raisons de cette fidélité au signal géochimique est que les TR réagissent comme un groupe. Cette homogénéité de groupe permet non seulement de minimiser les erreurs analytiques et les incertitudes associées, mais aussi d'obtenir des concentrations robustes et comparables dans différents échantillons biologiques (Banks et al., 1999). De plus, l'utilisation anthropique des terres rares reste limitée, ce qui renforce leur pertinence en tant que marqueurs géochimiques naturels.

Dans les environnements non pollués, l'influence de la lithologie régionale domine la composition en terres rares des lichens (Agnan et al., 2014). Ceux-ci accumulent des particules issues des processus naturels d'érosion des roches environnantes, ce qui explique pourquoi leurs profils chimiques sont souvent en adéquation avec ceux du substrat local. Toutefois, dans certaines régions isolées, notamment aux hautes latitudes, des concentrations élevées en terres rares peuvent révéler un transport à longue distance de polluants anthropiques provenant de zones industrialisées et urbanisées (Aubert et al., 2006).

Les lichens possèdent une capacité unique à capter aussi bien les particules atmosphériques sèches que les dépôts humides. Ils présentent ainsi des schémas de distribution des terres rares similaires à ceux observés dans les eaux de ruissellement (Aubert et al., 2002). Grâce à cette capacité d'accumulation et de rétention efficace, ils constituent des indicateurs fiables des dépôts atmosphériques et des variations géochimiques locales (Rusu et al., 2006).

3. Objectifs et démarche

La pollution atmosphérique est un enjeu central en matière de santé publique et d'environnement. Comprendre ses mécanismes et pouvoir en mesurer l'ampleur est essentiel pour en évaluer les impacts et orienter les politiques environnementales.

Dans ce contexte, les terres rares constituent d'excellents traceurs géochimiques. Leur présence dans l'atmosphère en dehors des sources naturelles, est liée à des sources industrielles, agricoles ou urbaines et permet ainsi de suivre les processus de transport et de dépôt atmosphérique. Leur signature est stable et peut affecté par les pocessus de transformation au sein de l'atmosphère. Étudier leur comportement revient ainsi à mieux comprendre l'ensemble des mécanismes de dispersion de nombreux contaminants associés.

En Wallonie, les systèmes de surveillance classiques présentent une couverture spatiale et temporelle limitée. Pour pallier ce manque, les lichens, et en particulier *Xanthoria parietina*, sont utilisés comme bioindicateurs des dépôts atmosphériques. Leur capacité à accumuler les éléments traces et leur présence dans les collections d'herbiers en font également des archives précieuses pour reconstituer les niveaux de pollution du passé.

Ce mémoire a pour objectif de comprendre les mécanismes de répartition des terres rares et ainsi de tracer les sources naturelles et anthropiques issus des lichens en Wallonie, trois axes principaux dirigent ce mémoire :

1. Quelle est le lien entre les TR des lichens et la lithologie Wallonne ?
2. Comment les sources anthropiques influence-t-elle les profils de TR via l'occupation du sol ?
3. Comment ces signatures ont-elles évolué depuis la seconde moitié du XXe siècle ?

Pour y répondre, des échantillons anciens issus des herbiers de l'UCLouvain et de l'Université de Liège ont été comparés à des prélèvements récents effectués sur les mêmes sites. Les profils obtenus par ICP-MS ont permis d'évaluer les niveaux de dépôts, leurs variations dans l'espace et leur évolution dans le temps.

4. Matériels et méthodes

4.1. Sites d'études

Les sites d'échantillonnage sont répartis à travers la Wallonie, une partie de ces échantillons possède des équivalents historiques issus des mêmes zones de collecte. Certains proviennent de milieux ruraux, tandis que d'autres ont été collectés en milieu urbain, notamment dans les villes de Namur, Liège et Charleroi.

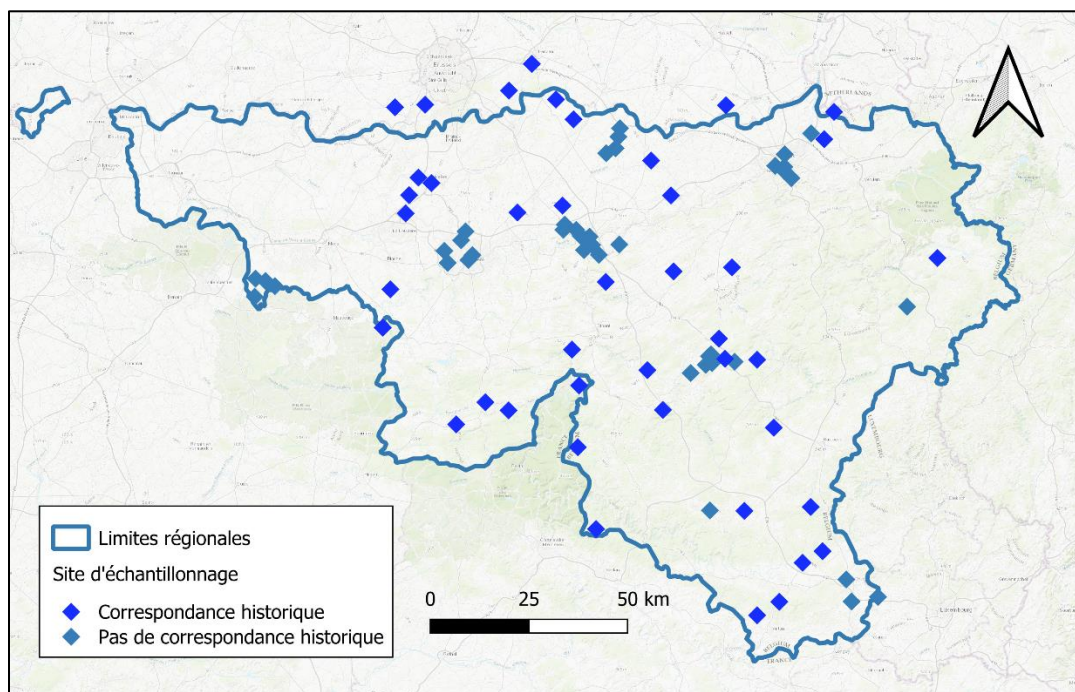


Figure 10 : Répartition des sites d'échantillonnage en Wallonie et communes limitrophes.

Il y a au total 124 sites d'échantillonnages repartis sur toute la Wallonie dont 42 qui possèdent des équivalents historiques. La caractérisation des sites d'échantillonnage s'effectue sur base de l'analyse de l'ensemble paysager, suivi de l'analyse des différents éléments biogéographiques des sols. Une description du climat ainsi que du relief sera également nécessaire.

La caractérisation des sites concerne uniquement ceux localisés en Wallonie par manque d'information concernant les sept autres sites limitrophes. La Wallonie présente une occupation du sol largement dominée par les zones agricoles (52,7 %), devant les forêts (28,7 %), les zones artificialisées (9,4 %), et les milieux semi-naturels (9,2 %). Trois grandes zones paysagères y sont distinctes de part notamment leurs caractéristiques paysagère et d'occupation du sol. Les régions de la plaine, du bas-plateau limoneux d'hennuyer et les bas-plateaux limoneux brabançon et hesbignon composent la majeure partie du nord de la Wallonie. Ces zones sont marquées par une forte activité agricole de grandes cultures.

Au centre de la Wallonie, la région est traversée par la Haine et la Sambre et englobe la ville de Charleroi. Elle se caractérise par une forte urbanisation et une activité industrielle marquée. Toutefois, malgré cette expansion urbaine, quelques espaces agricoles persistent. Namur et Liège, inclus dans la vallée de la Meuse, présentent une forte densité de population et une industrialisation importante.

Le sud de la Wallonie est connu pour ses paysages ruraux et plus naturels que le reste du pays. Les hauts plateaux de l'Ardenne et de la Lorraine sont majoritairement composés de forêts et de pâturages, le territoire est nettement moins peuplé que le reste du pays.

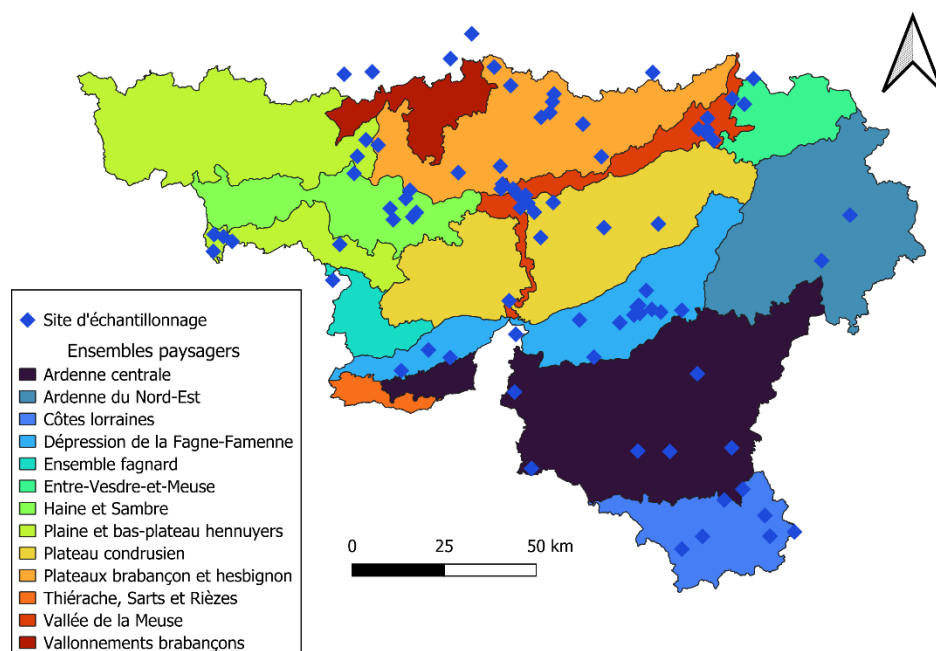


Figure 11 : Localisation des sites d'étude dans les ensembles paysagers de la Wallonie

Type de sols

L'ensemble paysager, plus particulièrement l'occupation du sol, est directement lié à la nature du sol en question. En effet, le type de sol influence son aptitude agronomique, forestier ou urbain. La moitié du paysage Wallon est destinée à l'agriculture (terres arables, cultures permanentes, surfaces enherbées et friches agricoles), grâce au sol riche limoneux qui la compose. Les sols plus pauvres qui composent 30% du territoire, sont recouverts par des forêts (50% de feuillu), tandis que le reste du territoire est urbanisé.

Le territoire wallon est composé de plusieurs grands types de sols (SPW, 2018). Le nord du sillon Sambre-et-Meuse est notamment composé de sols limoneux et sablo-limoneux, ce qui explique son utilisation agricole. En descendant vers la région du Condroz, de la Famenne et de la Calestienne, la charge caillouteuse du sol s'intensifie. Ces sols limono-caillouteux, acide ou calcaire sont sujets à divers usages agricoles, pastoraux ou forestiers. L'Ardenne se distingue par des sols allant du limoneux peu caillouteux au limono-caillouteux, favorisant principalement les pâturages et l'exploitation forestière. À l'extrême sud, la Lorraine belge présente une diversité de sols, mêlant argile, limon et sable.

Relief

Les différences d'altitudes entre les points d'échantillonnage varient de 100m jusqu'à 300-500m pour les points le plus hauts. Les points les plus bas du relief wallon sont situés au nord-ouest dans les plaines et bas plateaux agricoles qui varient entre 100 à plus de 200m d'altitude. Les plateaux du Condroz situés au sud du sillon Sambre-et-Meuse ont une altitude qui varie entre 200m à 350m. Les régions méridionales de la Wallonie, notamment la Haute et la Basse Lorraine, culminent à des altitudes comprises entre 300 et 400 mètres.

Climat

La Belgique bénéficie d'un climat tempéré sous l'influence de l'Atlantique et des variations du front polaire, qui régule l'alternance entre masses d'air chaud et froid (Poncelet, 1956). Si les saisons sont généralement marquées par des étés modérément chauds et humides et des hivers doux et pluvieux, des anomalies climatiques peuvent survenir, entraînant vagues de chaleur, hivers rigoureux ou précipitations exceptionnelles selon la persistance de certaines configurations atmosphériques.

Concernant la Wallonie, les courants marins dominants d'ouest provenant de la mer exercent une influence sur les vents dominants qui sont du sud-ouest. Au sein de tous les échantillons, les températures mensuelles moyennes minimales et maximales relevées sur la période de référence actuelle (1991-2020) sont de -2,4 °C (en février) à Waimies, commune située dans la province de Liège, et de 24,4 °C (en juillet) à Leuven, dans la province du Brabant Flamand (*IRM - Climat de la Belgique*, n.d.).

Les précipitations en Wallonie varient de 700 mm/an en Hesbaye à 1 400 mm/an dans les Hautes Fagnes, avec une moyenne de 910 mm. Le relief influence ces variations, les zones élevées recevant plus de pluie. L'hiver est la saison la plus humide, avec un pic en décembre (100 mm), tandis qu'avril est le mois le plus sec (50 mm). Les Hautes Fagnes sont les plus arrosées d'avril à septembre, et la région Libramont-Carlsbourg-Bouillon d'octobre à mars.

Par rapport à la période entre 1961 et 1990, le climat présentait des étés plus frais, avec des températures maximales moyennes de 21,8 °C en juillet, soit 2,6 °C de moins qu'aujourd'hui. En revanche, les hivers étaient plus doux, avec des températures minimales moyennes de 0,2 °C en janvier, soit 2,2 °C de plus qu'actuellement. Les précipitations annuelles atteignaient environ 821 mm, soit 16 mm de moins que la moyenne actuelle, avec un pic en novembre (78,3 mm) et un minimum en février (53,7 mm).

4.2. Echantillonnage

4.2.1. Archives

Des herbiers de *Xanthoria parietina* conservés dans les archives de l'ULiège permettent une analyse temporelle des dépôts de terres rares. Ces échantillons historiques récoltés entre 1955 et 1986 octroie une nouvelle dimension temporelle à l'étude. Les échantillons ont été uniquement récoltés sur les troncs d'arbres issus de la Wallonie ou de communes limitrophes. Cette espèce est fréquemment utilisée dans la littérature en bioaccumulation (Kouadria et al., 2020; Maffiotti et al., 1995), bien que les analyses de terres rares issus de *X. parietina* ne soient que très peu étudiée.

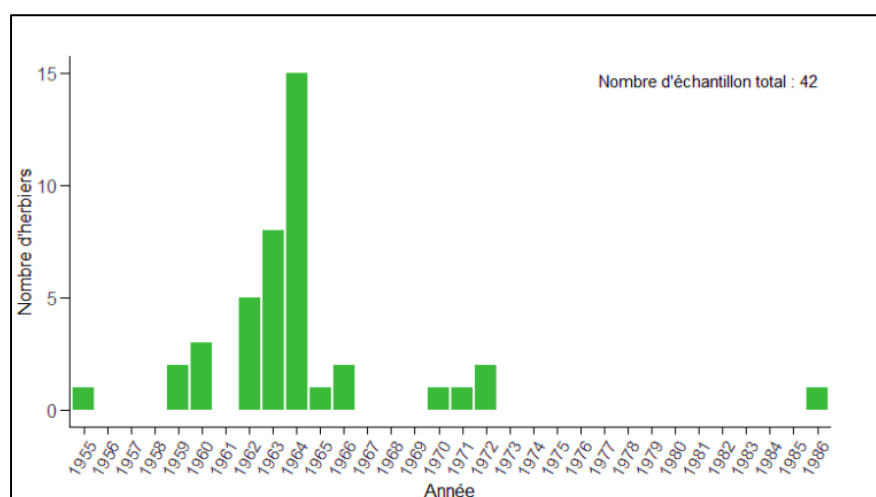


Figure 12 : Distribution des échantillons historiques par année de récolte (Matthée et al., 2024)

Les étiquettes des herbiers ont permis d'identifier les lieux de collecte, néanmoins ces informations sont peu précises notamment en raison de l'absence de points GPS. C'est pourquoi les emplacements trouvés peuvent être approximatifs. Le site d'échantillonnage le plus adapté à la description a été sélectionné sur le terrain, bien que son emplacement exact puisse différer de quelques mètres à plusieurs kilomètres.

La majorité des échantillons sélectionnés ont été collectés par J. Lambinon et J. De Sloover. D'autres contributeurs incluent R. Schumacker, E. Sérusiaux, J. Margot, J. Mathot, Cl. Adam et L. Mucien. Les spécimens d'herbier ont été principalement conservés dans des sachets en plastique, tandis qu'une minorité a été stockée dans des enveloppes en papier.

Concernant l'échantillonnage des lichens historiques, une attention particulière a été portée à la préservation des archives. Afin d'éviter leur destruction complète, seule la quantité nécessaire d'échantillon a été prélevée, sans jamais dépasser la moitié du matériau disponible. Cette précaution explique pourquoi certains prélèvements sont très faibles, ce qui peut accroître l'incertitude de certaines analyses. Les échantillons ont été collectés à l'aide de gants en latex afin d'éviter toute contamination potentielle, puis placés dans des sachets en plastique scellés pour assurer leur conservation.

4.2.2. Echantillonnage des lichens actuels

Les échantillons ont été récoltés par les soins de H. Counoy et Z. Matthée dans le cadre d'un projet de thèse. L'échantillonnage qui a débuté en 2023, a donné deux principaux jeux de données. Les échantillons du premier jeu de données ont été sélectionnés par rapport à la présence d'un échantillon historique. Les échantillons issus du deuxième jeu de données ont été récoltés principalement en vue d'analyser l'influence urbaine, c'est pourquoi de nombreux lichens sont situés en pleine ville au sein de ce deuxième jeu de données. A chaque site, trois échantillons ont été récoltés. Ces échantillons de *X. parietina* proviennent de troncs d'arbres idéalement les plus droits possibles, sur les quatre faces du tronc et à une hauteur minimale de 1m en vue d'éviter toute influence provenant du sol. Néanmoins cela n'était pas toujours possible en raison des conditions de terrains (absence de lichens sur certaines faces, faces non accessibles, etc.).

Bargagli & Nimis, 2002 ont proposé une méthode de prélèvement standardisée qui sera utilisée dans le cadre de ce mémoire. Un couteau en céramique a été utilisé pour récupérer l'intégralité du thalle du lichen et pour éviter toute contamination métallique. Le lichen récupéré est ensuite conservé dans un sachet en plastique puis séché à température ambiante. Les échantillons composites proviennent de trois arbres différents mais de la même espèce et ce, en vue d'une représentation homogène de l'échantillon (excepté certains échantillons issus d'Amberloup et Fauvillers, prélevés sur diverses essences). Les sites d'échantillonnage comprenaient divers substrats arboricoles, parmi lesquels l'érable champêtre (*Acer campestre*), l'érable plane (*Acer platanoides*), d'autres espèces d'érables (*Acer* sp.), le marronnier d'Inde (*Aesculus hippocastanum*), l'aulne glutineux (*Alnus glutinosa*), le charme commun (*Carpinus betulus*), l'aubépine (*Crataegus* sp.), le hêtre commun (*Fagus sylvatica*), le peuplier (*Populus* sp.), le prunier (*Prunus* sp.), le chêne (*Quercus* sp.), le sorbier des oiseaux (*Sorbus aucuparia*) et le tilleul (*Tilia* sp.). Dans la mesure du possible, les prélèvements ont été effectués sur la même espèce que celle mentionnée sur les étiquettes des échantillons historiques. Toutefois, cette correspondance s'est révélée limitée pour les échantillons : parmi les 42 sites disposant de données historiques, seuls cinq présentaient une correspondance exacte, soit un taux de réussite d'environ 14 %.

4.2.3. Préparation des échantillons

Tri et broyage

L'étape de tri des lichens consiste à séparer tout élément d'écorce voir d'autres épiphytes encore attaché aux thalles à l'aide de pinces en plastiques et de couteaux en céramique. Les outils étaient préalablement rincés à l'eau distillée. Les échantillons triés étaient stockés dans des pots en plastique marqué du code de l'échantillon en attente du broyage. Pour ce faire, les échantillons sont mis au contact de l'azote liquide (-196°C) dans un mortier puis broyé avec un pilon jusqu'à obtenir une poudre fine et homogène. Les ustensiles de broyage sont ensuite lavés à l'eau distillée puis passés à l'éthanol afin d'éviter une contamination entre les échantillons. Cette poudre est ensuite restockée dans des pots en plastique.

Attaque acide

L'analyse des concentrations en TR nécessite une étape de digestion acide pour éliminer la matière organique et obtenir une solution adéquate pour les mesures. Pour ce faire, 100mg de la poudre fine de lichen obtenu après broyage est placée dans les flacons en téflon de 7ml (Savillex Purillex® PFA Vial).

Chaque série de 50 échantillons inclut un échantillon blanc (pour détecter d'éventuelles contaminations) ainsi qu'un échantillon de référence certifié (lichen IAEA-336) pour évaluer la qualité de la procédure.

Le protocole se déroule en quatre étapes :

1. **Prétraitement au peroxyde d'hydrogène** : 1 mL de H_2O_2 est ajouté aux échantillons, qui sont ensuite soumis à des ultrasons pendant trois cycles de trois minutes pour homogénéisation. Après dégazage à température ambiante pendant une demi-journée, les solutions sont évaporées à 40 °C.
2. **Digestion à l'eau régale** : 1 mL d'un mélange de 0,8 mL de HCl (37 %) et 0,2 mL de HNO_3 (65 %) est incorporé. Après un traitement par ultrasons identique au précédent, les échantillons sont chauffés à 90 °C pendant 24 heures, puis évaporés à 40 °C.
3. **Attaque à l'acide fluorhydrique et à l'acide nitrique** : 0,5 mL de HF et 0,5 mL de HNO_3 (65 %) sont ajoutés. Après un dégazage d'une demi-journée, les échantillons sont chauffés à 90 °C durant 48 heures, puis évaporés à 40 °C avant d'être pesés.
4. **Finalisation avec l'acide nitrique** : 1 mL de HNO_3 (65 %) est ajouté. Les échantillons subissent une nouvelle phase d'ultrasons (3 × 3 min) avant d'être chauffés à 90 °C pendant 24 heures.

Avant l'analyse des concentrations totales en éléments traces métalliques par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS), les échantillons sont dilués 1200 fois dans une solution de HNO_3 à 2 %.

4.3. Analyse Chimique

Les données utilisées dans ce mémoire proviennent de deux jeux de données analysés à des périodes distinctes. L'analyse chimique du second jeu de données est présentée ci-après, tandis que les informations relatives à l'analyse du premier jeu de données figurent dans le mémoire de Matthée et al. (2024).

4.3.1. Spectrométrie de masse à couplage inductif

La spectrométrie de masse est une technique analytique permettant d'identifier, quantifier et analyser la structure des molécules en détectant leurs ions. Selon le mode d'ionisation, les molécules restent intactes ou se fragmentent, fournissant des informations structurales. Le spectre de masse représente l'intensité des ions en fonction du rapport m/z . (Menet, 2011).

Concrètement, cette méthode repose sur l'extraction, la séparation et la détection d'ions issus des molécules étudiées, générés au sein d'une source d'ionisation ou d'une chambre de collision (Poupon, 2021).

4.3.2. Précision analytique et procédurale

Évaluation de la justesse après traitement acide des échantillons

Le **Tableau 1** présente les taux de recouvrement moyens pour les 14 éléments de terres rares analysés. Ces taux sont obtenus en comparant la moyenne des concentrations mesurées sur l'échantillon de référence (IAEA-336) aux valeurs certifiées. Dans la majorité des cas, les recouvrements se situent autour de 100 %, avec une marge acceptable de ± 20 % (entre 80 % et 120 %), ce qui atteste de la justesse globale de la méthode analytique utilisée. Certains échantillons présentent des taux de recouvrement sous-estimés, en dessous de la marge acceptable, notamment pour les éléments Dy, Er et Tm. Ces résultats doivent donc être interprétés avec prudence.

$$\text{Recouvrement (\%)} = \frac{\overline{C_{\text{mesuré}}}}{C_{\text{référence}}} \times 100$$

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
%	86	89	95	85	94	93	91	87	78	82	70	73	87	77

Tableau 1 : Taux de recouvrement moyens (%) obtenus à partir de cinq répétitions (n = 5) sur l'échantillon de référence.

Blancs d'attaques

Afin de garantir la qualité des données, des blancs analytiques ont été réalisés. Le rapport entre la moyenne des valeurs des blancs et celle des échantillons mesurés a ensuite été calculé pour évaluer l'influence potentielle des contaminations. Il en ressort que pour les terres rares, les rapports approximent tous 0. Cela indique que les blancs analytiques sont exempts de contamination significative et n'interfèrent pas avec le signal mesuré par ICP-MS lors du calcul des concentrations.

4.4. Traitement des données

4.4.1. Normalisation des profils

Avant l’analyse des profils, les données brutes ont été normalisées à une roche de référence afin de réduire les effets du phénomène d’Oddo-Harkins et de faciliter l’interprétation des terres rares via le fractionnement et les anomalies (Henderson, 1984; Laveuf & Cornu, 2009). La normalisation a été faite par rapport à la croûte continentale supérieure (UCC), référence courante pour les matériaux sédimentaires (**Tableau 2**).

$$X_{\text{normalisé}} = \frac{X}{X_{\text{UCC}}}$$

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
[UCC] (ppm)	31	63	71	27	47	1	4	0.7	3.9	0.83	2.3	0.3	2	0.31

Tableau 2 : Valeurs de référence géochimiques pour la croûte continentale supérieure (UCC ;Taylor & McLennan, 1985)

4.4.2. Indices et anomalies

Les profils normalisés permettent d’identifier des anomalies dans la distribution des terres rares, en particulier celles du cérium (Ce) et de l’euprium (Eu ; Sager & Wiche, 2024). Ces anomalies sont calculées par interpolation linéaire entre les éléments voisins, afin de détecter un enrichissement ou un appauvrissement local. Les anomalies négatives en Ce (Ce/Ce*) sont typiques des environnements oxiques, où le Ce⁴⁺ précipite avec les oxydes de manganèse. L’anomalie en Euprium (Eu/Eu*), quant à elle, peut révéler des conditions réductrices ou des apports anthropiques, notamment d’origine médicale.

$$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{Ce}{\frac{La + Pr}{2}}$$

$$\frac{Eu}{Eu^*} = \frac{Eu}{\frac{Sm + Gd}{2}}$$

Ces anomalies seront accompagnées d’indices de fractionnement. Les indices de fractionnement, comme La/Sm et La/Yb, permettent d’évaluer l’enrichissement relatif en TR légère par rapport aux lourdes. Ces rapports sont utiles pour distinguer les influences naturelles des sources anthropiques (Aubert et al., 2002; Fedele et al., 2008; Sager & Wiche, 2024).

4.4.3. Analyse statistique

Le coefficient de corrélation de Spearman (ρ) a été utilisé pour évaluer les relations entre deux variables, à l'aide d'un test non paramétrique (seuil de signification $\alpha = 0,05$). La significativité des résultats est indiquée comme suit : * ($p < 0,05$), ** ($p < 0,01$) et *** ($p < 0,001$). Toutes les analyses statistiques ont été réalisées sous le logiciel libre R (version 4.2.1).

4.4.4. Données complémentaires

Charge en éléments grossier

À partir de la carte numérique des sols de Wallonie, une carte des charges en éléments grossiers a été produite. Celle-ci regroupe les grands types de lithologies dominantes présents en surface, tels que les schistes, les calcaires, les limons et d'autres substrats. La carte a été établie à partir des données pédologiques plutôt que géologiques, car les cartes géologiques disponibles étaient soit trop détaillées pour une analyse régionale, soit insuffisamment précises sur les types de lithologie recherchées. L'intérêt de cette approche réside dans le fait que les charges en éléments grossiers proviennent directement du sol, qui constitue la source la plus immédiate de particules susceptibles d'être mobilisées vers l'atmosphère.

Concrètement, tous les sols présentant une charge en élément grossier (définie par le 4^e élément de la série principale de la carte pédologique) ont été retenus. Ces charges ont ensuite été regroupées en grands ensembles lithologiques :

1. Le groupe "Schiste" regroupe les charges schisteuses (f), schisto-phylladeuses (fi) et schisto-psammitiques (fp).
2. Le groupe "Calcaire" inclut les charges calcaires (k), argilo-calcaires (K) et schisto-calcaires (kf).
3. Le groupe "Limon" repose non pas sur la charge, mais sur la texture limoneuse des sols. Il est important de distinguer le limon, défini comme une classe granulométrique, du loess, qui est un matériau d'origine éolienne. En Belgique, les sols limoneux proviennent majoritairement de la redistribution du loess, ce qui confère une certaine homogénéité à ces sols, en particulier dans le nord de la Wallonie, où les dépôts forment une couche épaisse et continue. Faute de cartographie géologique fine du loess à l'échelle régionale, les zones identifiées par le sigle A (limons) sur la carte pédologique ont été considérées comme représentatives du loess pour cette étude.
4. Un dernier groupe regroupe les autres charges mineures, qui ne forment pas de catégories assez représentées pour permettre une analyse comparative approfondie. Cela inclut les charges quartzo-gréseuses (fq), gréseuses (q), psammitiques (p), macigno (m) et schisto-gréseuses (r).

Enfin, certaines zones n'ont pas pu être classées car elles ne présentent pas de charge en élément grossier identifiable à partir de la carte numérique des sols de Wallonie.

Occupation du sol

Pour évaluer l'influence de l'occupation du sol sur les profils élémentaires, la couche d'occupation du sol WALOUS 2020 a été utilisée. Autour de chaque site d'échantillonnage, une zone tampon circulaire d'un rayon de 500 mètres a été définie afin de caractériser l'environnement immédiat. L'occupation du sol y est regroupée en trois grandes catégories :

1. Le groupe "Artificiel", qui comprend les surfaces artificialisées, les infrastructures bâties, les revêtements au sol ou en hauteur, ainsi que les réseaux ferroviaires.
2. Le groupe "Agriculture", qui inclut les cultures permanentes et les cultures en rotation.
3. Le groupe "Forêt", qui rassemble les couverts forestiers feuillus et résineux, qu'ils soient de grande hauteur (> 3 m) ou de faible hauteur (< 3 m).

Cartographie

L'ensemble des cartes de ce mémoire a été réalisé à l'aide de la version 3.40.3-Bratislava du logiciel QGIS. Le système de coordonnées utilisé est Belgian Lambert 72 (EPSG:31300).

5. Résultats et Discussion

5.1. Présentation générale des terres rares en Wallonie

Les profils en terres rares des échantillons situés aux extrémités géographiques de la Wallonie sont présentés accompagnés du profil moyen calculé sur l'ensemble des échantillons récoltés (**Figure 13**). Une tendance générale se dégage, notamment par la présence d'anomalies communes et une similarité globale avec le profil moyen. Néanmoins, les concentrations en terres rares varient fortement d'un site à l'autre selon la zone de collecte. Tous les sites d'échantillons présentent des coefficients de variation élevés entre les éléments inter-sites, compris entre 85 % et 98 %, traduisant une forte hétérogénéité au sein des profils individuels.

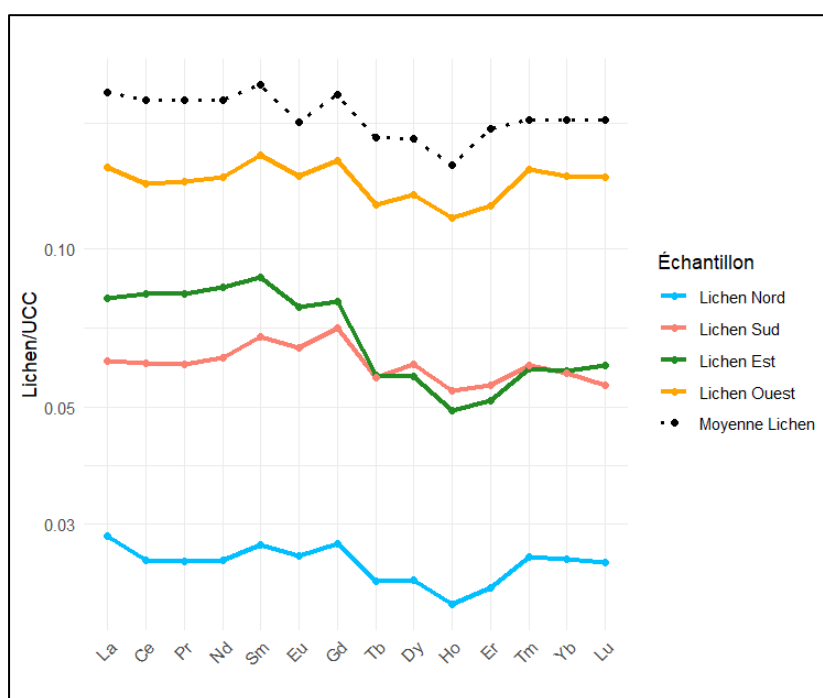


Figure 13 : Profils de TR des lichens aux extrémités de la Wallonie et le profil moyen global

La distribution des sommes de TR est hétérogène sur l'ensemble de la Wallonie (**Figure 14**). Elles reflètent les concentrations atmosphériques locales et peuvent indiquer un enrichissement potentiel. Toutefois, certains facteurs peuvent influencer ces valeurs, notamment l'âge des lichens au moment de la récolte et leur exposition aux conditions climatiques.

On observe un enrichissement modéré dans les zones plus urbanisées, notamment dans les villes de Namur et Liège, ainsi que des rapports La/Yb (**Figure 15**) qui sont plus importants. Pourtant aucune corrélation n'est établie entre la somme des TR et l'augmentation de La/Yb ($p > 0.05$). La répartition de La/Sm (**Figure 46**), ainsi que des calculs des anomalies d'euprium (

Figure 47) et de cérium (Figure 48) reflètent également une légère influence régionale.

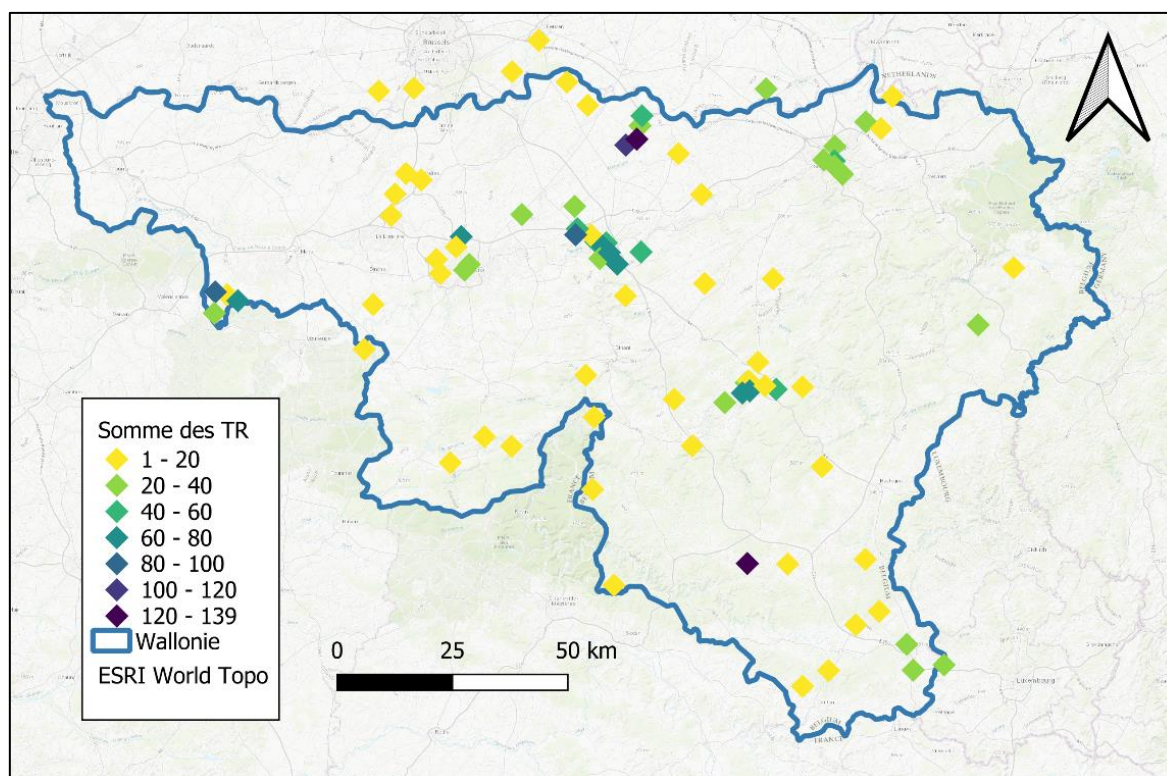


Figure 14 : Carte des échantillons de lichens en Wallonie selon les sommes des TR

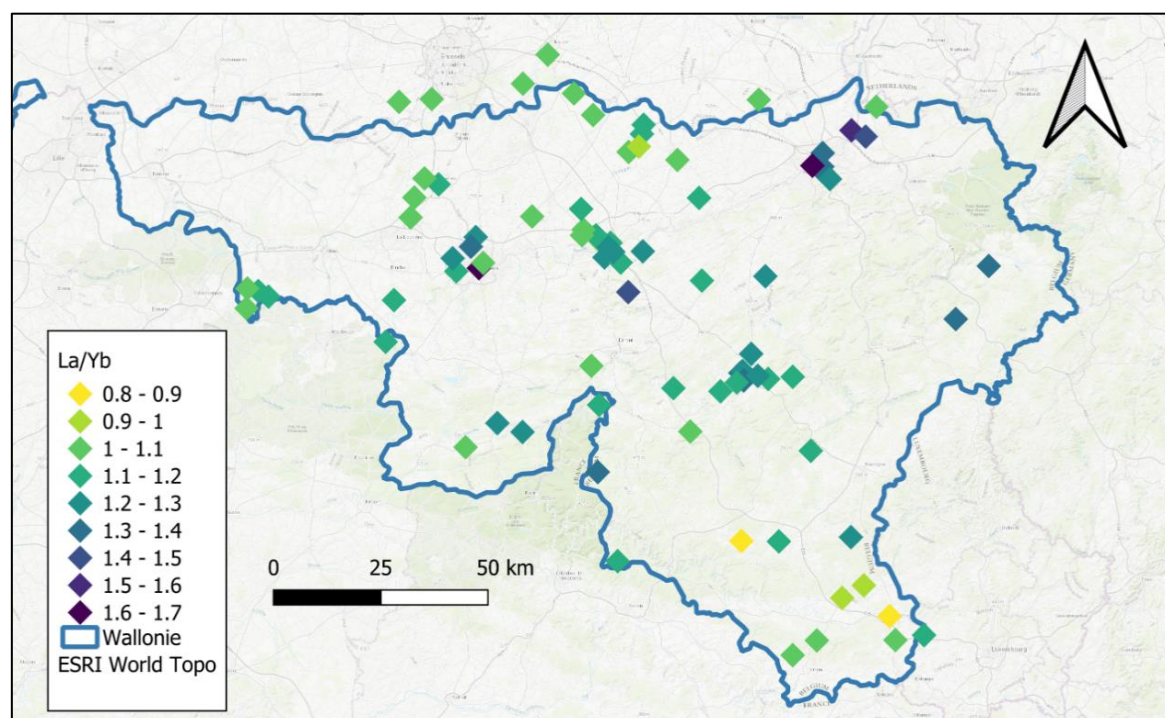


Figure 15 : Carte des échantillons de lichens en Wallonie selon l'intensité de La/Yb

5.2. Quelles sont les sources naturelles des terres rares ?

Afin de retracer l'origine naturelle des TR retrouvées dans les lichens, il est nécessaire d'en explorer les sources potentielles à différentes échelles spatiales. La première étape de cette démarche consiste à examiner l'influence de la lithologie locale, en comparant les profils en terres rares de certains lichens à ceux de substrats situés directement à leur contact. Toutefois, cette approche présente des limites : en Wallonie, les formations géologiques sont fortement imbriquées, ce qui complique l'attribution d'un signal lichénique à une seule lithologie locale. Même les limons, bien qu'apparaissant plus homogènes spatialement, peuvent intégrer des matériaux issus de plusieurs origines. L'analyse locale ne permet donc pas, à elle seule, de conclure de manière fiable à une influence lithologique directe.

C'est pourquoi une seconde étape d'analyse, cette fois à l'échelle régionale, est envisagée. Elle consiste à regrouper les lichens selon leur lithologie dominante, puis à comparer leurs profils en TR pour identifier d'éventuelles cohérences géochimiques à plus large échelle. La **Figure 14** permet d'estimer la lithologie des sites de prélèvement. Les échantillons ont été regroupés selon les grands types de substrats régionaux afin de comparer leurs profils en terres rares.

Les données disponibles comprennent, d'une part, des analyses de sols essentiellement issus de régions limoneuses, et d'autre part, des échantillons de roches sédimentaires provenant du Dévonien inférieur et supérieur, notamment dans la vallée de l'Ourthe. Ces derniers correspondent à des schistes. Toutefois, il est important de noter que l'ensemble du spectre des terres rares n'est pas systématiquement disponible pour tous ces substrats (Arbalestrie, 2024; Condie, 1991; Roelandts & Deblond, 1992).

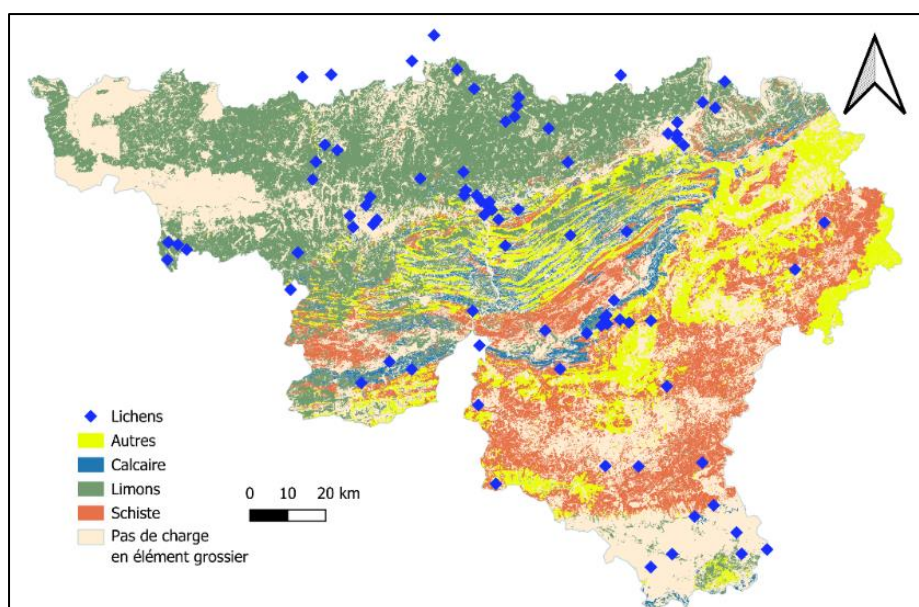


Figure 16 : Carte de la nature des éléments grossiers issus de la carte numérique des sols de la Wallonie

Un moyen pour vérifier l'origine des dépôts atmosphériques de terres rares, est de comparer la signature des substrats avec celle des lichens au moyen d'un graphique de La/Sm par rapport à La/Yb (Aubert et al., 2006). La **Figure 17** met en évidence la distribution moyenne des terres rares légères, lourdes et moyennes, soit la tendance globale des profils, des courbes de densité accompagnent chaque indice pour chacun des substrats.

Ce dernier révèle une absence globale de séparation nette entre les substrats, avec un regroupement majoritaire autour de valeurs La/Yb $\approx 1,2$ et La/Sm $\approx 1,0$. Toutefois, on remarque de légères différences entre le substrat limoneux et le groupe « Autre ». Les schistes ont une plage de distribution recouvrant l'entièreté des substrats.

Le second graphique (**Figure 18**) met davantage en évidence des différences selon la nature du substrat, notamment au niveau des anomalies en europium. Les lichens sur schiste ne présentent presque pas d'anomalies négatives ($\approx 0,93$), contrairement aux lichens sur limons, qui affichent des valeurs Eu/Eu* plus basses ($\approx 0,84$). Les anomalies en cérium restent globalement proches de 1 pour tous les substrats.

Ensemble, ces observations suggèrent que, malgré une homogénéité apparente dans les rapports élémentaires classiques (La/Sm, La/Yb), les anomalies normalisées, en particulier celle en europium, sont plus sensibles aux variations lithologiques, et peuvent servir d'indicateur plus fin pour détecter l'influence du substrat sur la composition chimique des dépôts atmosphériques.

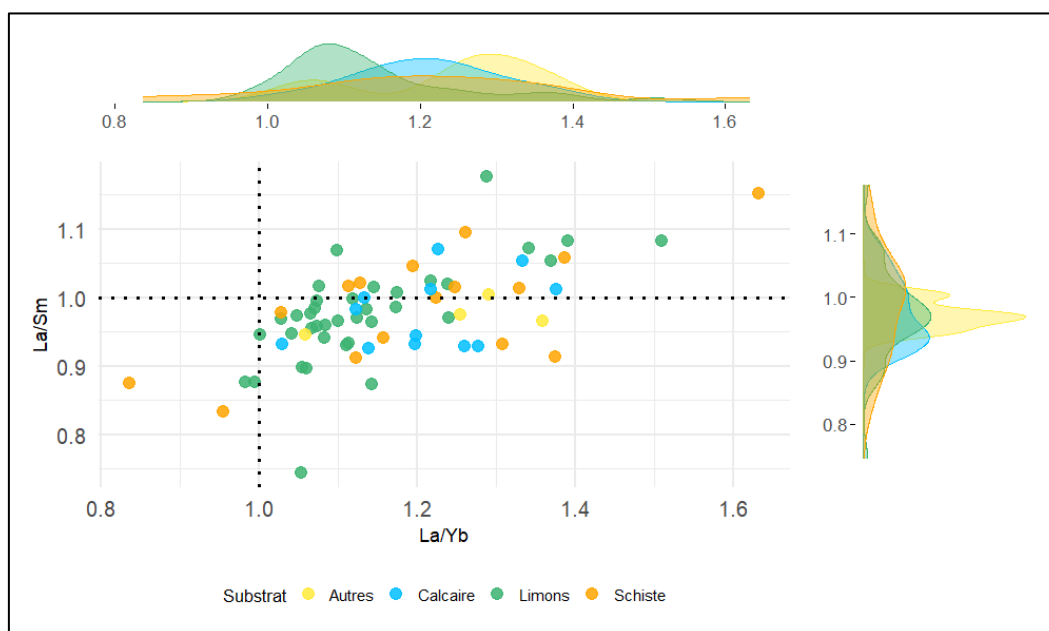


Figure 17 : La/Sm vs La/Yb des lichens de chaque substrat

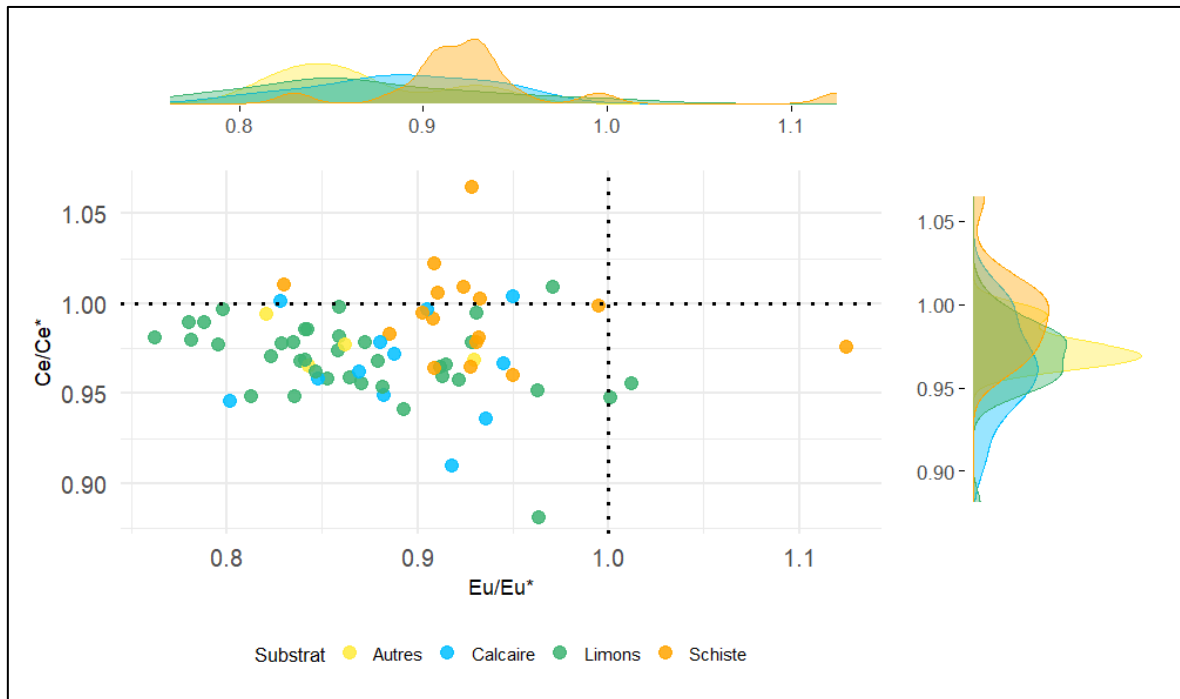


Figure 18 : Ce/Ce* vs Eu/Eu* des lichens de chaque substrat

5.2.1. Substrats schisteux

Les schistes de Belgique sont des roches sédimentaires formées à partir d'argiles compactées et datant souvent du Dévonien (400 millions d'années). On les retrouve dans une grande partie du sud de la Belgique et surtout dans les régions de l'Ardenne et du Condroz. Parmi les échantillons issus de la littérature, certains échantillons proviennent du Dévonien inférieur (plus vieux) et du Dévonien supérieur (plus récent). L'endroit exact des échantillonnages n'est pas défini (Figure 19).

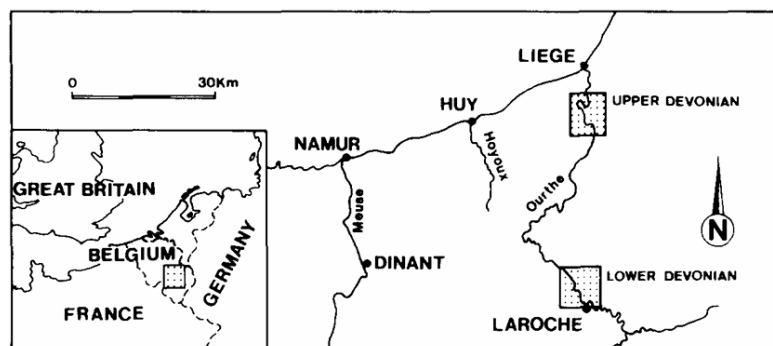


Figure 19 : Origine des échantillons de TR de schiste provenant des sédiments du dévonien inférieur et supérieur (Roelandts & Deblond, 1992)

Certains lichens caractéristiques sont repris dans la Figure 20 pour une comparaison plus simplifiée avec les profils moyennés des substrats de schistes par rapport au type de Dévonien. L'écart-type moyen des éléments normalisés des lichens est 0,22 ($\mu_{\text{élément}} = 0,18$). Malgré cet

écart type important, la majorité des profils des lichens ont des profils de terres rares caractéristiquement proches les uns des autres, indépendamment des quantités d'éléments au sein des lichens. C'est pourquoi ces lichens sont représentatifs des anomalies et répartition des terres rares globales des lichens sur schiste.

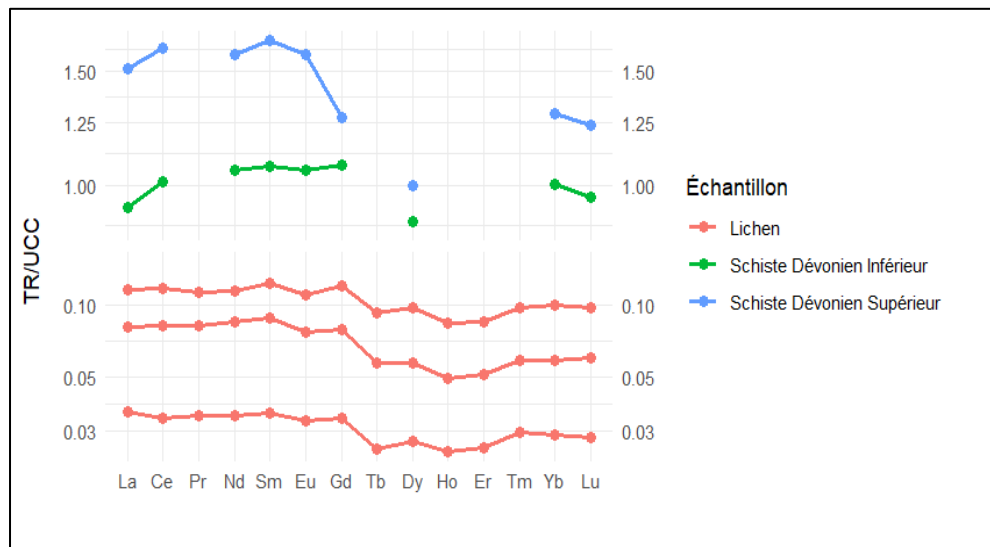


Figure 20 : Profils de TR de substrats et de lichens schisteux (Roelandts & Deblond, 1992)

La **Figure 21** suggère une influence lithologique schisteuse dans les profils des lichens. Les schistes du Dévonien inférieur présentent généralement un appauvrissement plus marqué en TR légères par rapport aux concentrations observées dans les lichens. En revanche, les schistes du Dévonien supérieur se caractérisent par un léger appauvrissement en TR moyennes.

L'analyse des substrats a également permis de calculer une potentielle anomalie en europium. Les substrats schisteux du Dévonien supérieur présentent une anomalie positive distincte, tandis que ceux du Dévonien inférieur montrent majoritairement des anomalies négatives. Toutefois, l'anomalie en europium mesurée dans les lichens ($\mu_{\text{lichen}} = 0,93$) reste plus atténuée que celle des schistes ($\mu_{\text{Dévonien_supérieur}} = 1,07$ et $\mu_{\text{Dévonien_inférieur}} = 0,98$), suggérant un signal géochimique partiellement hérité mais modifié, potentiellement sous l'effet de processus d'altération, de mélange ou d'influences additionnelles.

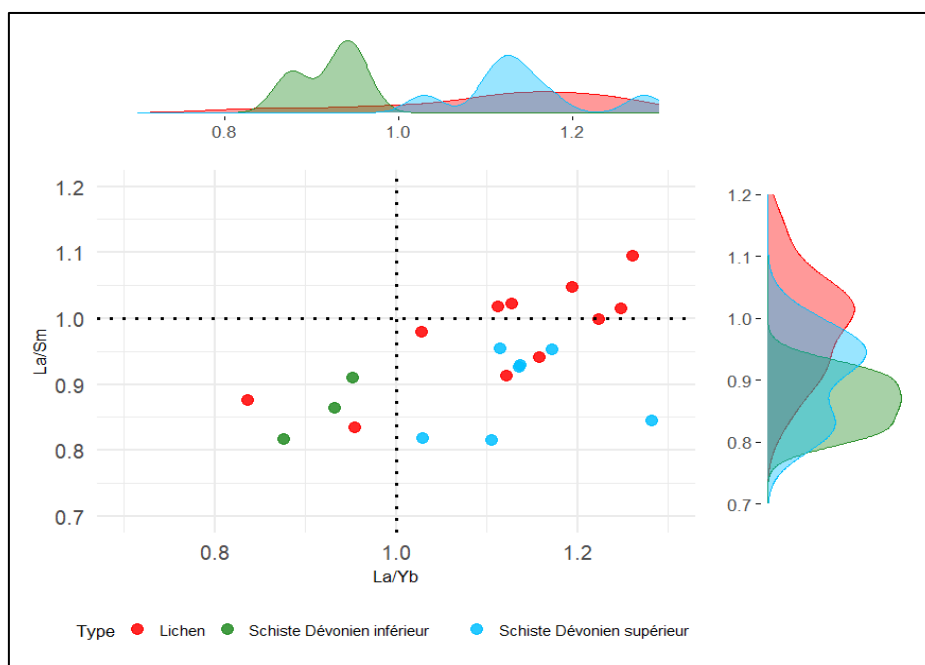


Figure 21 : La/Sm vs La/Yb - Lichens et substrats sur schiste

Influence des schistes sur les profils

Les rapports La/Sm et La/Yb observés dans les substrats de schistes et dans les lichens suggèrent une origine schisteuse possible, mais les valeurs de Eu/Eu^* diffèrent légèrement entre les deux matrices. Si les schistes constituaient la source principale de TR présente dans les lichens, on s'attendrait à retrouver des rapports similaires. Ce n'est toutefois pas le cas, ce qui suggère l'intervention d'autres sources ou de processus modifiant les rapports au cours de l'accumulation dans les thalles.

Les schistes analysés présentent des valeurs Eu/Eu^* proches de 1, ce qui reflète une signature stable, typique d'une composition héritée de la croûte continentale supérieure (UCC), formée par le mélange de roches détritiques sans contrôle minéralogique spécifique (Condie, 1991; Haskin & Haskin, 1966). En revanche, les lichens montrent des valeurs légèrement inférieures, ce qui pourrait résulter de transformations pédogénétiques, de dépôts atmosphériques mixtes, ou d'une influence combinée de plusieurs lithologies.

Par ailleurs, les rapports La/Yb et La/Sm des échantillons analysés suivent une tendance déjà décrite dans la littérature : La/Yb tend à être environ deux fois plus élevé que La/Sm dans les schistes (Condie, 1991; Haskin & Haskin, 1966). Cette relation est retrouvée dans les lichens, avec une corrélation faible entre les deux indices (lichen : $p = 0.54$, $p < 0.05$ et substrat : $p = 0.57$, $p < 0.05$), indiquant que les mêmes dynamiques générales sont à l'œuvre, bien que l'intensité par rapport à la littérature diffère.

Enfin, il convient de souligner que l'analyse reste limitée par la faible disponibilité de données géochimiques sur les schistes en Belgique, notamment en ce qui concerne le calcul de l'anomalie en cérium. Ce manque de couverture doit être pris en compte dans l'interprétation des résultats.

5.2.2. Substrats limoneux

Les limons du nord de la Wallonie pourraient provenir en majorité du loess qui est une roche détritique limoneuse, issue de dépôts éoliens formés au cours des glaciations du Pléistocène (Haesaerts et al., 2016). Certains des échantillons de limons sont des échantillons de sol issus des campagnes de collectes de Foregs, un réseau qui regroupe les services géologiques nationaux d'Europe. Les échantillons ont été réalisés au début des années 2000 (Salminen R et al., 2005). D'autres proviennent de mesure du sol de Arbalestrie, 2024 (**Figure 22**).

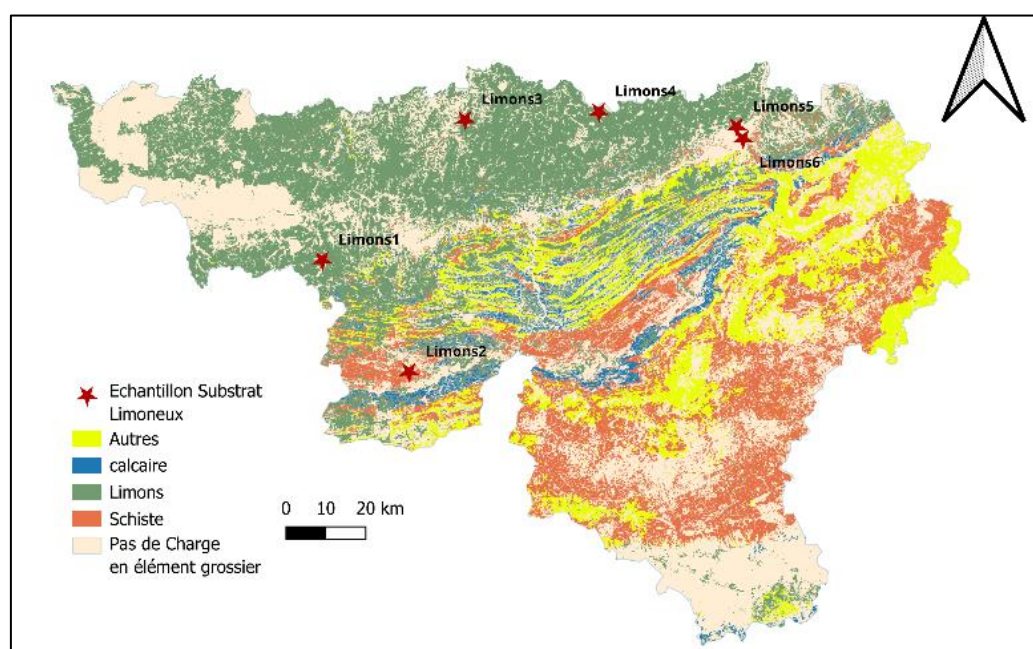


Figure 22 : Répartition des échantillons de TR provenant du substrat du sol (Salminen R et al., 2005)

Pour une visualisation plus claire, les profils des TR ont été séparés en fonction de leurs localisations en Wallonie (**Figure 23**). Les lichens sont divisés en 3 groupes : nord, centre et sud de la Wallonie. Les limons1 et limons2 forment les limons du centre. Les lichens du centre et du nord de la Wallonie suivent un profil quasi identique contrairement aux lichens du sud qui se distinguent des autres lichens de la Wallonie par une anomalie négative en europium moins présente ainsi qu'un enrichissement total en terres rares moins important. Les lichens du nord et du centre de la Wallonie ont des sommes de terres rares en moyenne de 38 et 34,8 (écart-type = 47,2 et 28,4) tandis que pour les lichens du sud la moyenne est 15,2 (écart-type = 9).

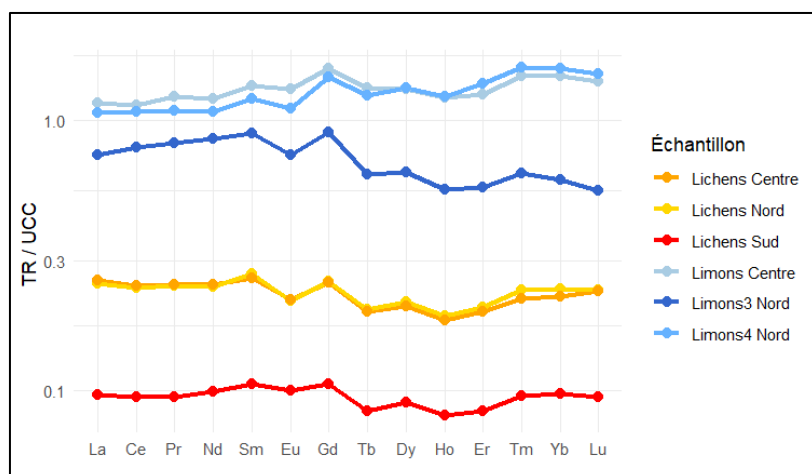


Figure 23 : Profils de TR des lichens et substrats limoneux

Le graphique La/Sm par rapport à La/Yb (**Figure 24**) montre une certaine divergence entre la répartition des terres rares légères et lourdes entre les substrats et les lichens. Les échantillons de substrats Limon5 et Limon3 quant à eux, montrent un enrichissement légèrement plus important en terres rares moyennes. L'échantillon de substrat Limons2 montre lui un appauvrissement général en terres rares légères par rapport aux lichens. Les Limons4 et Limons1 sont eux plus enrichis en terres rares lourdes par rapport aux lichens.

Les profils des lichens et des substrats présentent en majorité des anomalies négatives en Europium (Eu /Eu* ; **Figure 25**). Les valeurs de ces anomalies se ressemblent entre les substrats et la majorité des lichens. Contrairement aux anomalies en Cérium (Ce/Ce*) qui divergent au sein des substrats de limons. Les lichens n'ont en grande majorité pas d'anomalies en Cérium.

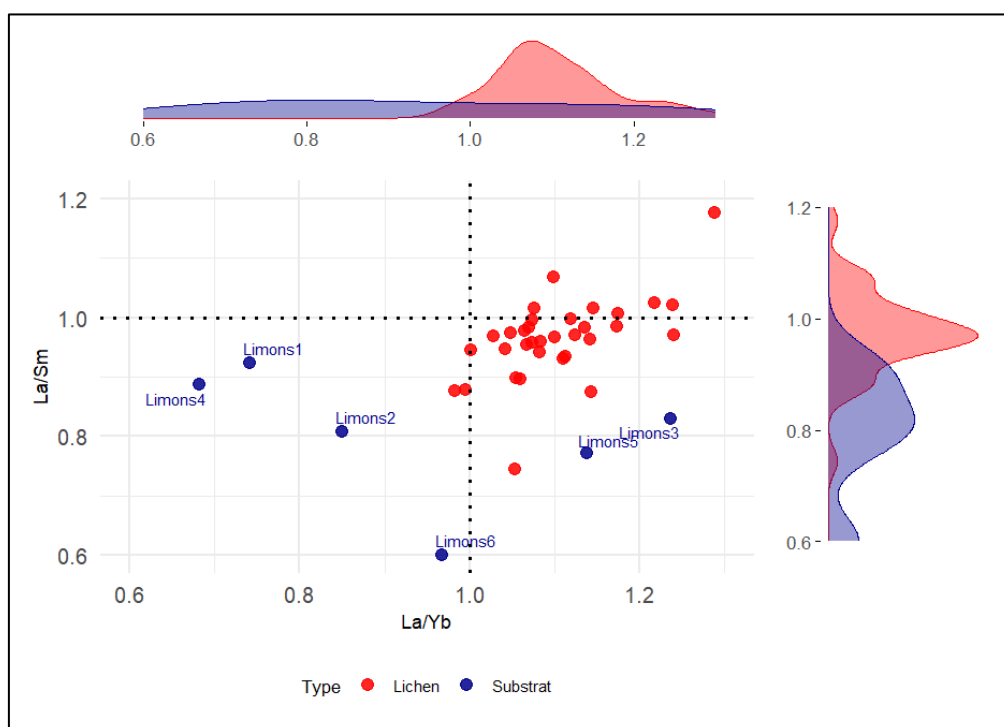


Figure 24 : La/Sm vs La/Yb - lichens et substrats limoneux

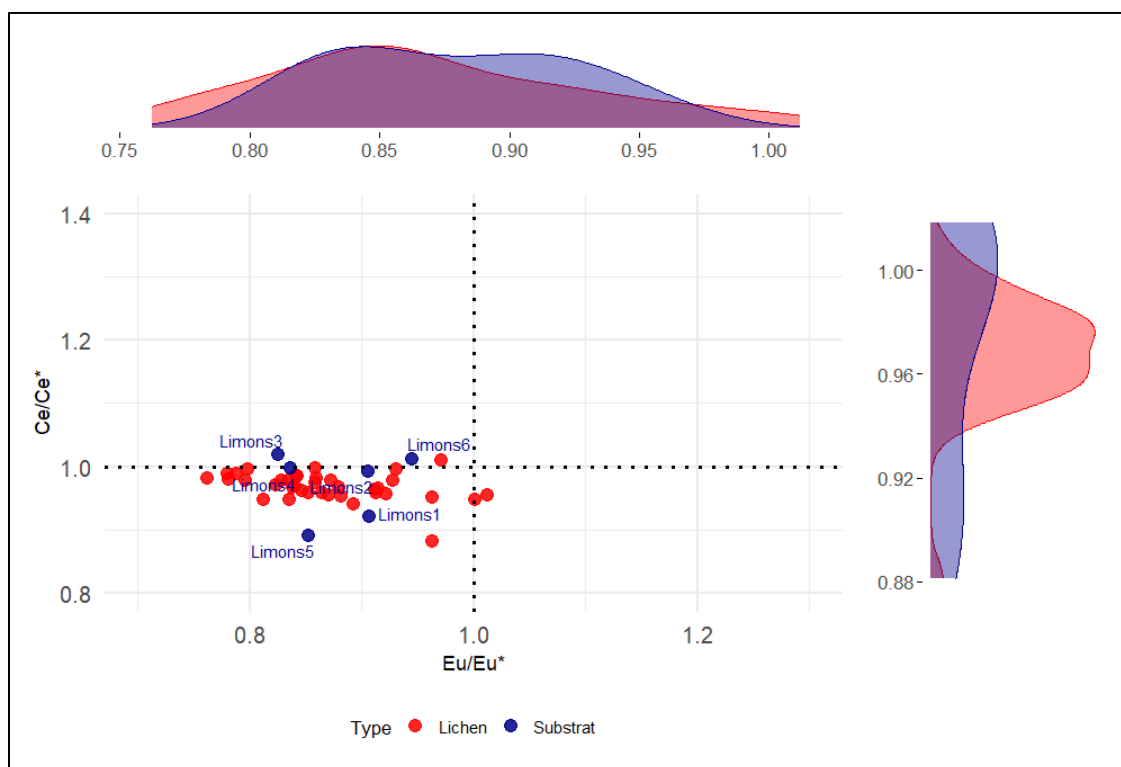


Figure 25 : Ce/Ce* vs Eu/Eu* - lichens et substrats limoneux

Influence des limons sur les profils

L'analyse des profils en TR mesurés dans les lichens wallons met en évidence une structure relativement homogène entre échantillons, mais distincte de celle des substrats limoneux en ce qui concerne la répartition entre terres rares légères, moyennes et lourdes. Les lichens présentent un enrichissement plus marqué en terres rares légères et suivent une distribution qui s'écarte globalement de celle des substrats, renforçant l'idée qu'ils enregistrent un signal géochimique intégré et régionalisé, partiellement déconnecté du substrat local immédiat.

Par ailleurs, les limons utilisés comme substrats de référence présentent une grande variabilité, probablement en raison de leur nature composite. Ils ne proviennent pas d'une lithologie uniforme, mais plutôt d'un mélange de matériaux d'origine variée (lœss, schistes, calcaires...), dont les proportions variables influencent fortement leur signature géochimique. À cela s'ajoutent des effets granulométriques : les lœss, en particulier, présentent un fractionnement des TR selon la taille des grains, avec un appauvrissement en TR moyennes et un enrichissement en TR lourdes dans les fractions les plus fines (Feng et al., 2011).

En termes d'anomalies, les profils limoneux sont marqués par une anomalie Eu négative, typique des signatures crustales, avec des valeurs Eu/Eu* proches de l'UCC (Z. Hu et al., 2006 ; Mihajlovic et al., 2019), tandis que les anomalies en Ce sont peu marquées dans les lœss (Mihajlovic et al., 2015). Cette tendance se retrouve globalement dans les lichens, qui n'expriment pas ou peu d'anomalies Ce, mais conservent une anomalie Eu négative modérée.

Malgré certaines différences régionales, les profils des lichens restent relativement proches dans l'ensemble de la Wallonie. Cela peut s'expliquer par le fait que les lœss sont des matériaux

meubles, très altérables, et facilement redistribués, en particulier dans un contexte agricole intensif. Leur dispersion par l'érosion ou le transport éolien pourrait suffire à influencer les profils géochimiques des lichens, même dans les zones où ils ne constituent pas la lithologie dominante. La moindre anomalie en europium observée dans les lichens du sud pourrait ainsi refléter une influence plus faible des limons dans cette région, en raison de leur éloignement par rapport aux principales zones de dépôt loessique.

5.2.3. Substrats calcaires

Les calcaires du dévonien de Belgique d'origine marine datent du Dévonien supérieur et du Carbonifère inférieur (Mourlon, 1880). Ils sont situés principalement dans le bassin méridional en particulier dans la région de Philippeville, autour de Givet, en Famenne et dans les Fagnes. Contrairement aux plateaux limoneux, ces formations de calcaire apparaissent de manière morcelée, enchevêtrées au sein d'un contexte lithologique très hétérogène. Cette discontinuité spatiale reflète l'histoire tectonique complexe de la région, marquée par des plis, des failles et des chevauchements, qui ont fragmenté les strates calcaires.

Il n'y a pas d'analyse de TR de substrats calcaireux disponible pour la Belgique dans la littérature, c'est pourquoi les profils de calcaire seront comparés avec des profils de calcaire issus de la vallée du Cismon, dans le nord de l'Italie. Ce sont également des calcaires d'origine marine (Bellanca et al., 1997). Les profils de lichen repris (**Figure 26**) sont ceux possédant des caractéristiques types représentant l'ensemble des lichens sur substrat calcaire.

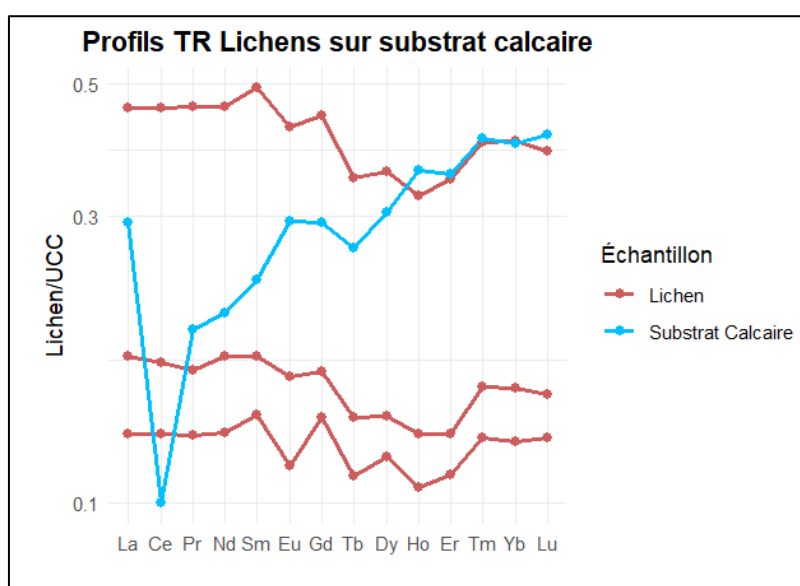


Figure 26 : Profils TR Lichens sur substrat calcaire

Les lichens sur substrat calcaire en Wallonie présentent une signature de TR distincte de celle des substrats eux-mêmes. Sur le graphique des rapports La/Sm et La/Yb (**Figure 27**), les substrats calcaires se concentrent dans une zone caractérisée par des valeurs de La/Yb

inférieures à 1 et des valeurs La/Sm modérées à élevées, traduisant un appauvrissement en terres rares légères. À l'inverse, les lichens affichent des valeurs systématiquement supérieures à 1 pour La/Yb, avec une grande dispersion sur l'axe La/Sm, ce qui reflète des influences de TR plus hétérogènes.

En ce qui concerne les anomalies en terres rares, les lichens prélevés sur substrats calcaires ne présentent pas de différences marquées par rapport aux lichens issus d'autres lithologies, que ce soit pour l'anomalie en europium (Eu/Eu*) ou en cérium (Ce/Ce* ; **Figure 28**). Par exemple, un échantillon collecté en bordure de carrière et localisé dans une zone mixte (60 % limons – 40 % calcaire) ne montre aucune anomalie marquée (Eu/Eu* = 0,96 ; Ce/Ce* = 0,87), comme d'autres échantillons situés à proximité de zones d'extraction calcaire (**Figure 52**). De plus, aucune anomalie Ce négative, typiquement associée à une signature marine, n'a été détectée dans les lichens étudiés.

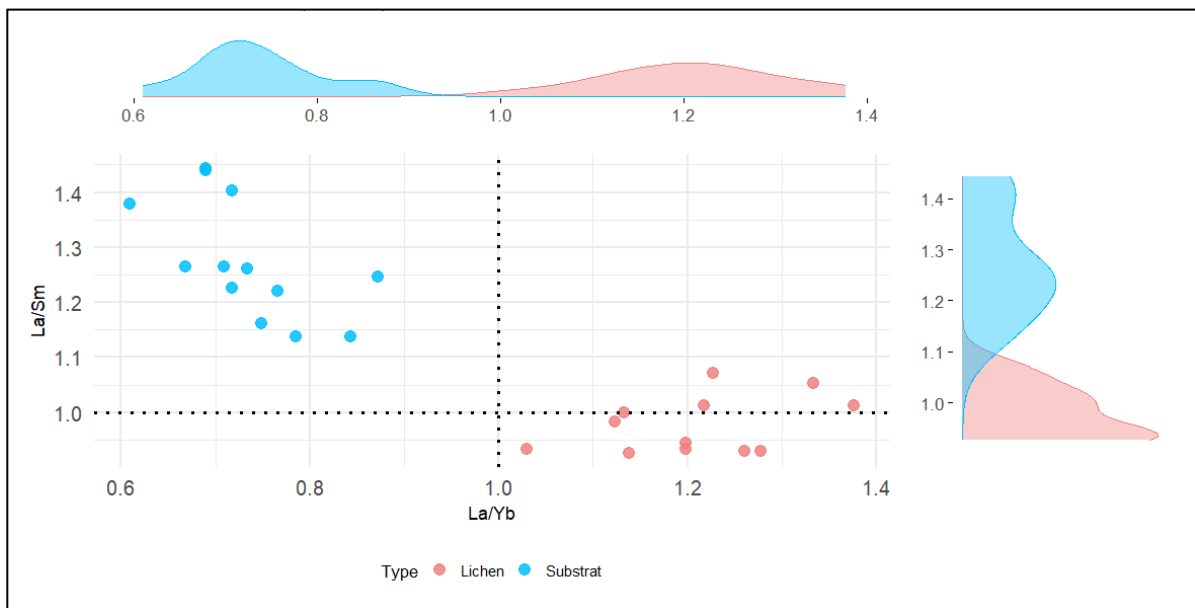


Figure 27 : La/Sm vs La/Yb – Lichens sur substrat calcaire

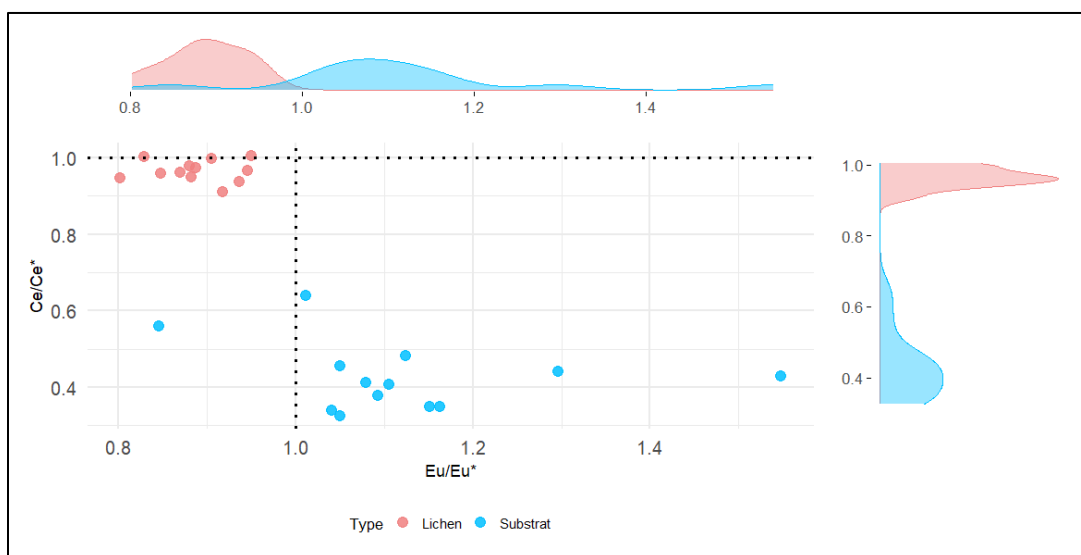


Figure 28 : Ce/Ce* vs Eu/Eu* - Lichens sur substrat calcaire

Influence des Calcaires sur les profils

Globalement, les lichens sur substrat calcaire présentent des concentrations totales en terres rares plus faibles que ceux prélevés sur d'autres types de sols. En moyenne, la somme des terres rares dans ces échantillons atteint 17,96 (écart type : 19,77), contre 31,5 (écart type : 30,88) pour les lichens sur substrats non calcaires. Cette différence semble refléter le caractère naturellement appauvri en terres rares des formations calcaires.

Selon Bellanca et al. (1997), les calcaires sont les roches qui contiennent le moins de TR, avec une déplétion marquée en éléments légers et une anomalie négative en Ce ($\approx 0,4$), typique d'une signature marine formée en conditions oxiques (Laveuf, 2009). Pourtant, malgré la proximité de plusieurs sites d'échantillonnage avec des carrières de calcaire (**Figure 52**), aucune empreinte géochimique calcaire claire ou constante ne ressort dans les profils des lichens.

Cette absence de corrélation directe pourrait s'expliquer par plusieurs éléments. En Belgique, les formations calcaires sont discontinues et enchâssées dans une mosaïque lithologique incluant des schistes, loess ou grès. Elles ne forment donc pas de vaste unité dominante sur le territoire, ce qui réduit leur influence potentielle sur les dépôts atmosphériques interceptés par les lichens. De plus, leur faible concentration intrinsèque en terres rares les rend particulièrement sensibles à une dilution géochimique dans un contexte aussi hétérogène. Enfin, des facteurs externes comme l'altération des surfaces, les conditions d'exposition ou surtout les apports atmosphériques — d'origine naturelle ou anthropique — peuvent jouer un rôle prépondérant dans la composition élémentaire des lichens.

Il convient également de noter que l'interprétation des anomalies en Ce et Eu reste partiellement limitée par le manque de données géochimiques disponibles pour les calcaires belges. Le faible nombre d'échantillons analysés en terres rares pour ces roches constitue une contrainte méthodologique importante, qu'il faut garder à l'esprit lors de l'évaluation des correspondances entre substrats et dépôts biologiques.

5.2.4. Lichens historiques : témoins des évolutions environnementales

Dans cette partie, on s'intéresse aux échantillons actuels pour lesquels on dispose d'équivalents historiques datant des années 1950. Cette comparaison permet de retracer l'évolution des signatures géochimiques des lichens sur plusieurs décennies.

La **Figure 29** illustre les différences entre les échantillons actuels et ceux d'archives, calculées comme suit : (valeurs actuelles – valeurs historiques). On observe que, de manière générale, les ratios La/Yb et La/Sm ont augmenté chez tous les échantillons, ce qui indique un enrichissement en terres rares légères au fil du temps.

Cette tendance apparaît quel que soit le substrat sous-jacent, ce qui suggère un changement global dans la composition atmosphérique. On pourrait envisager que certaines différences soient liées à des biais de conservation des échantillons historiques. Cependant, cette hypothèse semble peu probable : si le stockage était responsable des écarts, les variations seraient similaires pour tous les éléments. Or, comme le montre le graphique suivant, les valeurs de Ce et Eu évoluent de manière plus dispersée, ce qui laisse penser que les différences observées sont bien d'origine environnementale.

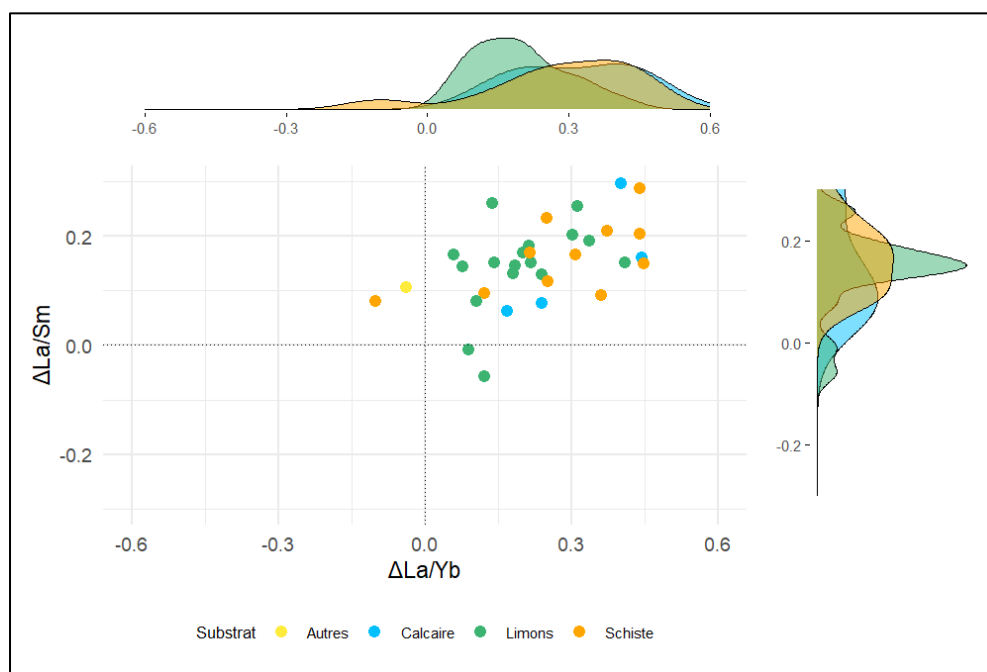


Figure 29 : $\Delta\text{La}/\text{Sm}$ vs $\Delta\text{La}/\text{Yb}$ entre les échantillons actuels et historique selon les substrats (actuels - historiques)

Les rapports liés au cérium montrent un léger appauvrissement généralisé. En revanche, les variations observées pour l'euprium sont plus hétérogènes : certains échantillons présentent un enrichissement, d'autres un appauvrissement, tandis qu'une majorité demeure relativement stable. Ces évolutions ne semblent pas corrélées à la nature du substrat, ce qui

suggère qu'elles sont davantage le reflet de changements atmosphériques récents d'origine anthropique. À l'inverse, les signatures naturelles apparaissent stables dans le temps.

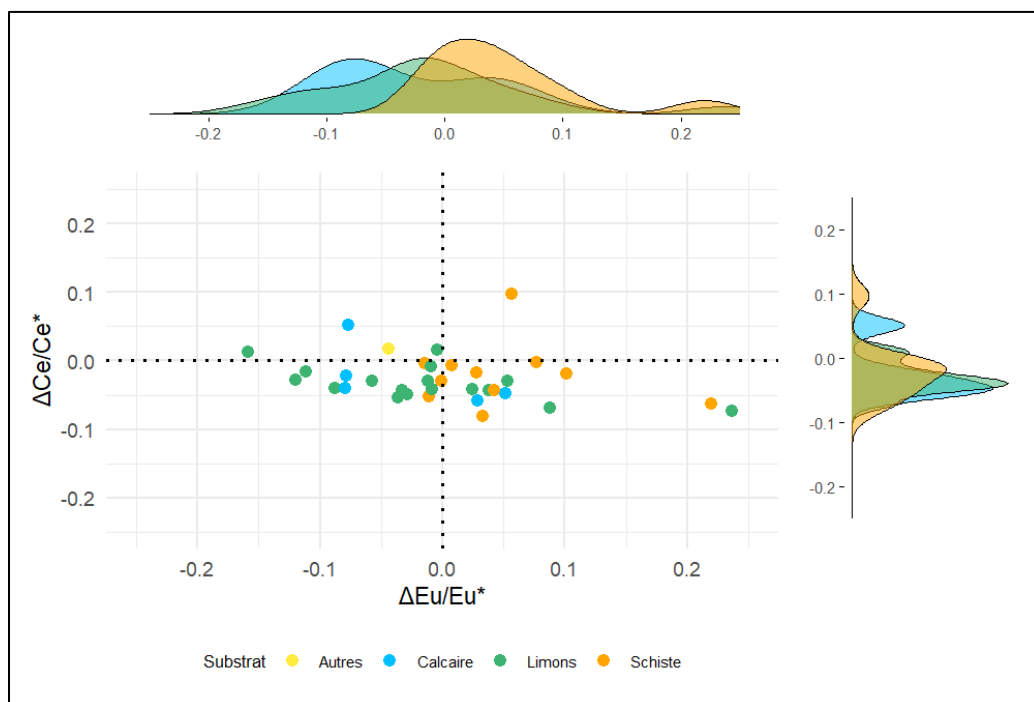


Figure 30 : $\Delta Ce/Ce^*$ vs $\Delta Eu/Eu^*$ entre les lichens actuels et historique selon les substrats (actuels - historiques)

Pour approfondir l'analyse des sources naturelles, on se concentre sur les échantillons prélevés sur substrats limoneux et schisteux, ces deux substrats semblent dominer dans les profils de TR observés chez les lichens. Dans le cas des substrats limoneux, les valeurs relevées chez les lichens historiques sont nettement plus proches des répartitions du sol que celles des échantillons actuels. Cela suggère que les anciens lichens reflétaient davantage l'influence directe du substrat, tandis que les échantillons récents auraient été affectés par des apports atmosphériques d'origine anthropique depuis les années 1950. Les profils moyens (**Figure 31**) confirment cette tendance pour les terres rares légères. Toutefois, la variabilité observée dans les terres rares lourdes au sein des substrats empêche d'établir un lien direct avec les échantillons historiques.

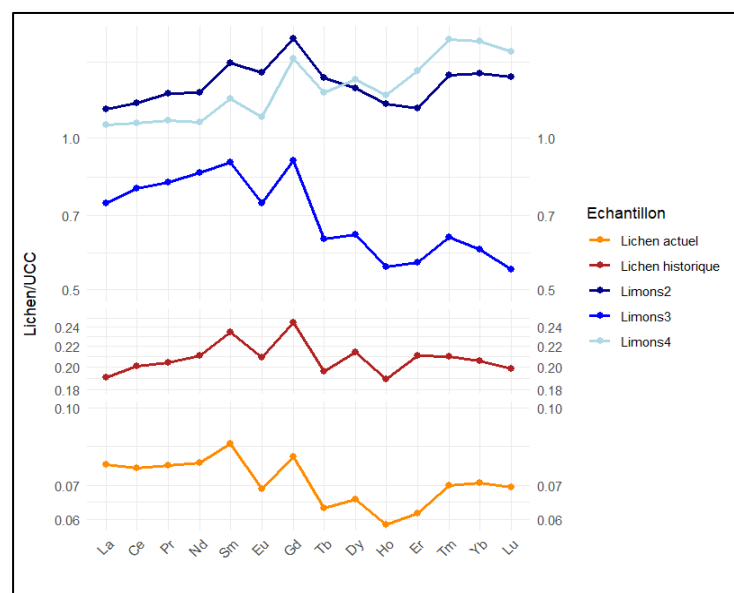


Figure 31 : Profils des échantillons de lichens (actuels et historiques) et des substrats limoneux

La **Figure 31** suggère que les profils des lichens historiques pourraient résulter d'un mélange des différents substrats limoneux, ce qui contraste avec les échantillons actuels qui s'en écartent davantage, notamment en ce qui concerne les terres rares légères (**Figure 24**). Les valeurs d'euprécium, quant à elles, ont peu évolué. On observe à nouveau un léger enrichissement en cérium, mais dans l'ensemble, les profils des lichens actuels et historiques restent compatibles avec ceux des substrats. Ils pourraient ainsi refléter une signature issue d'un mélange régional de substrats limoneux.

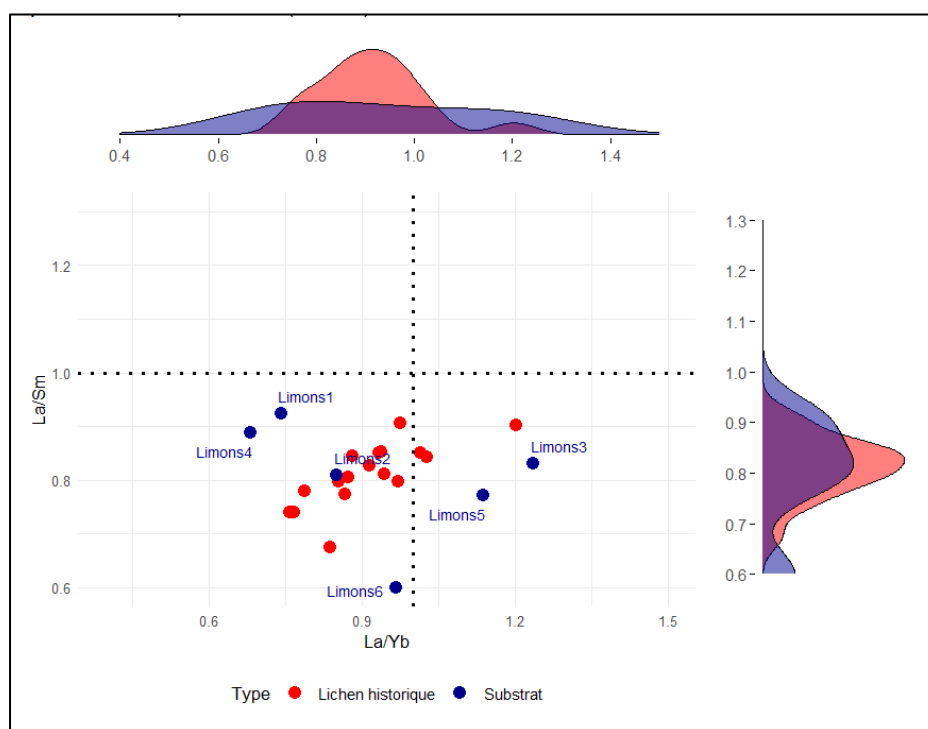


Figure 32 : La/Sm vs La/Yb des lichens historique et des substrats limoneux

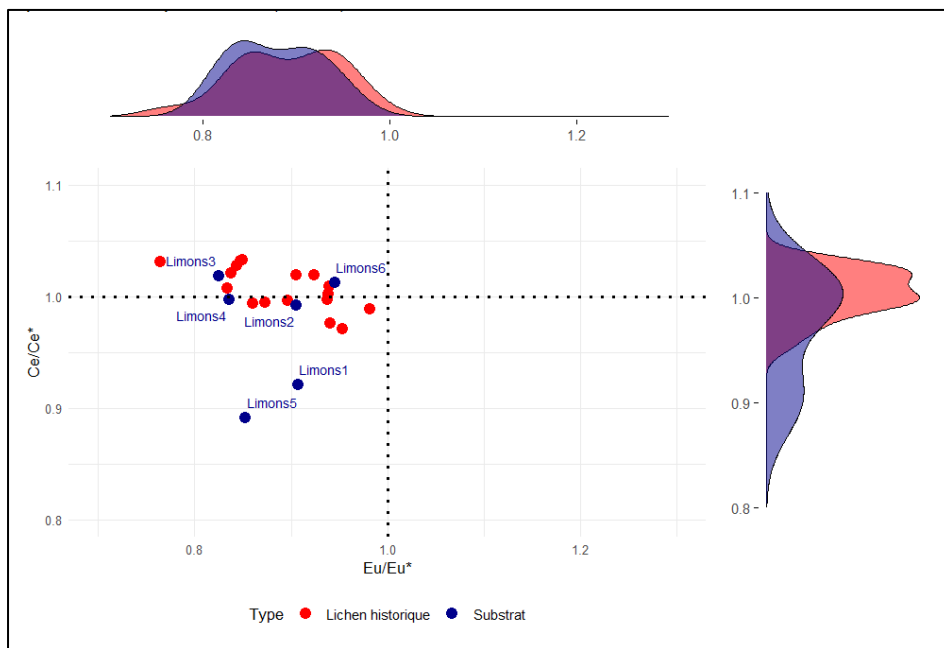


Figure 33 : Ce/Ce^* vs Eu/Eu^* des lichens historique et des substrats limoneux

En ce qui concerne les lichens prélevés sur schistes, l'influence du substrat semble moins marquée dans les échantillons historiques. Bien qu'une certaine empreinte schisteuse reste perceptible, cette tendance contraste avec celle observée pour les échantillons sur limons. Dans ce cas-ci, les lichens historiques semblent être tirés vers des rapports La/Yb et La/Sm plus faibles que ceux des substrats, ce qui suggère qu'ils pourraient être moins représentatifs des valeurs naturelles et potentiellement influencés par d'autres sources.

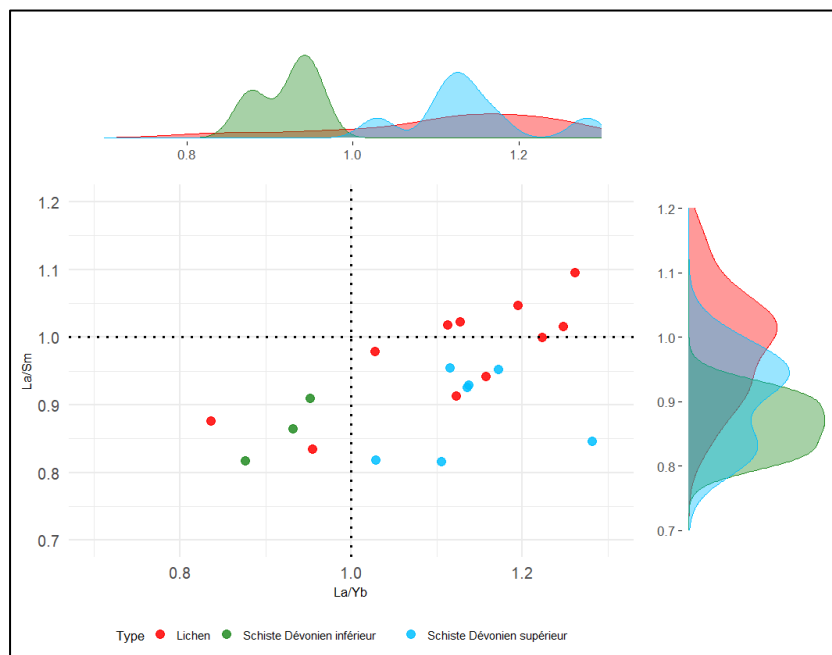


Figure 34 : La/Sm et La/Yb des lichens historiques et substrat de schiste

5.2.5. Les sources naturelles des terres rares dans les lichens de Wallonie

Les répartitions entre les TR légères, moyennes et lourdes indiquent une influence marquée du substrat schisteux, notamment pour les lichens prélevés sur ce type de roche. Leurs valeurs restent proches de celles mesurées dans les schistes, bien que l'on observe quelques différences pour l'euporium, suggérant que d'autres apports interviennent également. Ces écarts pourraient venir de phénomènes comme l'altération des roches, le transport de particules ou encore le mélange avec d'autres sources atmosphériques.

Parmi les substrats naturels, les limons apparaissent comme les plus représentatifs des profils observés dans les lichens. Les distributions en terres rares, en particulier les anomalies négatives en euporium, sont très proches entre les sols limoneux et les échantillons biologiques. Bien que les limons aient des origines géologiques variées, leur signature chimique moyenne semble bien correspondre à celle retrouvée dans la majorité des lichens.

Les échantillons historiques confirment cette double influence des limons et des schistes. Les lichens d'archives montrent en effet des profils similaires à ceux des substrats, ce qui laisse penser que l'influence du sol a toujours été présente, dans le passé comme aujourd'hui. Dans les régions limoneuses, cette correspondance est particulièrement nette. À mesure qu'on s'éloigne de ces zones, les profils sont de plus en plus influencés par les schistes, ce qui est cohérent avec le contexte géologique local.

Toutefois, les profils historiques des lichens sur schistes sont un peu moins proches des roches mères que les profils actuels. Cela suggère que, malgré une empreinte naturelle toujours visible, des apports d'origine atmosphérique — probablement anthropiques — ont modifié les concentrations en terres rares au fil du temps. Ces changements, et notamment l'enrichissement généralisé en terres rares légères, laissent penser qu'une influence humaine, diffuse mais croissante, est venue s'ajouter à la contribution naturelle. Reste à déterminer si cette perturbation est récente ou si elle a commencé plus tôt.

En comparaison, les calcaires semblent jouer un rôle très limité. Leur faible teneur en terres rares (Bellanca et al., 1997) et leur distribution géographique réduite expliquent qu'aucune empreinte claire ne soit visible dans les profils de lichens, même à proximité de carrières.

En résumé, les profils de terres rares dans les lichens wallons traduisent une influence régionale dominée par les limons, avec une contribution croissante des schistes à mesure qu'on s'en éloigne. Les données historiques confirment ces tendances, tout en révélant une modification progressive des profils, probablement liée à des apports atmosphériques d'origine anthropique. Ces observations rejoignent les travaux de Agnan et al. (2014) et Chiarenzelli et al. (2001), qui soulignent respectivement le rôle des dépôts de longue portée et de la remobilisation régionale des matériaux dans la composition chimique des lichens.

5.3. Conséquences de l'occupation du sol

5.3.1. Mise en contexte

Les premiers résultats issus des diagrammes ternaires Forêt–Agriculture–Artificiel (Erreur ! Source du renvoi introuvable.), mettent en évidence une faible couverture forestière autour des sites échantillonnés, liée à un échantillonnage hors forêt ainsi qu'à une forte fragmentation du couvert boisé (**Figure 35**).

Cette configuration contraste avec celle observée dans les travaux de Agnan et al. (2014) et Chiarenzelli et al. (2001), où les lichens étaient prélevés en milieu essentiellement forestier, et où les auteurs retrouvaient une correspondance très nette entre les profils de TR des lichens et ceux des substrats lithologiques sous-jacents. Cette concordance, absente dans le cas wallon, soulève la question du rôle que pourrait jouer l'occupation du sol dans la modification ou la dilution de la signature lithologique.

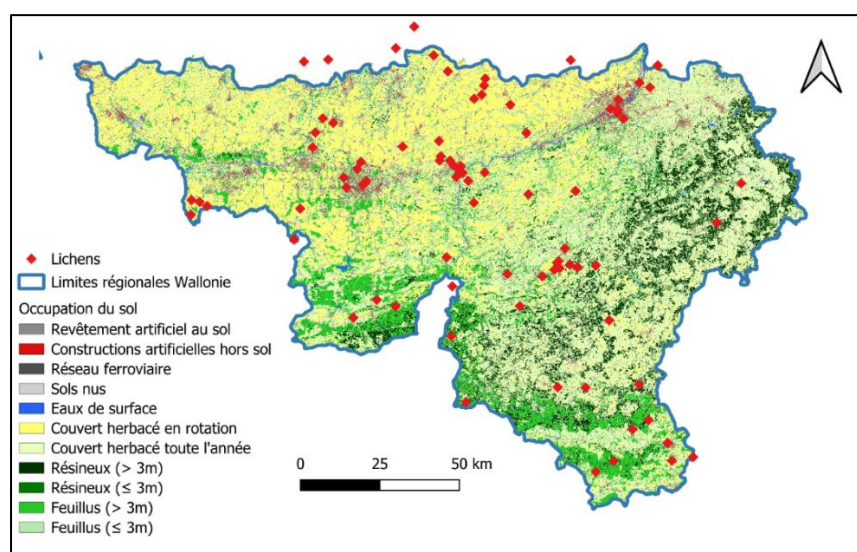


Figure 35 : Occupation du sol en Wallonie (@SPW - Aerospacelab SA)

L'analyse des diagrammes ternaires suggère une influence de l'occupation du sol sur les profils en terres rares observés dans les lichens. Les sections suivantes se concentrent spécifiquement sur les milieux artificialisés et agricoles, la couverture forestière étant trop faiblement représentée dans l'échantillonnage pour permettre une interprétation robuste.

Les rapports La/Sm et La/Yb montrent une tendance à l'augmentation en lien avec la proportion croissante de surfaces artificialisées, notamment dans le rayon de 500 mètres autour des sites d'échantillonnage ($\rho_{La/Sm} = 0,36$, $\rho_{La/Yb} = 0,39$, $p < 0.001$). Cette corrélation est moins marquée pour le rayon de 200 mètres ($\rho_{La/Sm} = 0,27$, $\rho_{La/Yb} = 0,25$, $p = 0,03$; **Figure 49**) et devient négligeable à 50 mètres ($p > 0.05$; **Figure 50**), ce qui suggère que les potentielles sources anthropiques influençant les signatures des lichens opèrent à une échelle spatiale relativement large.

5.3.2. L'impact de l'agriculture sur les profils en terres rares

Les zones agricoles peuvent recevoir des apports de matières exogènes, notamment via l'utilisation de fertilisants. Ces substances peuvent être remobilisées dans l'atmosphère lors d'activités agricoles telles que le travail du sol. Afin d'évaluer plus précisément l'empreinte potentielle de l'agriculture, les profils en terres rares des lichens ont été comparés à ceux de différents fertilisants documentés dans la littérature (Erreur ! Source du renvoi introuvable. ; Aubert et al., 2002). Cette analyse se focalise sur les échantillons prélevés sur substrat limoneux, majoritairement représentés dans les zones agricoles du nord de la Wallonie, de manière à réduire les effets liés à la variabilité du substrat. Ne sont retenus que les échantillons au sein d'une zone dominée à 70% par le couvert herbacé en rotation ou permanent. Ce choix méthodologique s'inscrit dans un contexte régional où la superficie agricole représente encore plus de 45 % du territoire wallon, bien que cette proportion tende à diminuer sous l'effet de l'urbanisation.

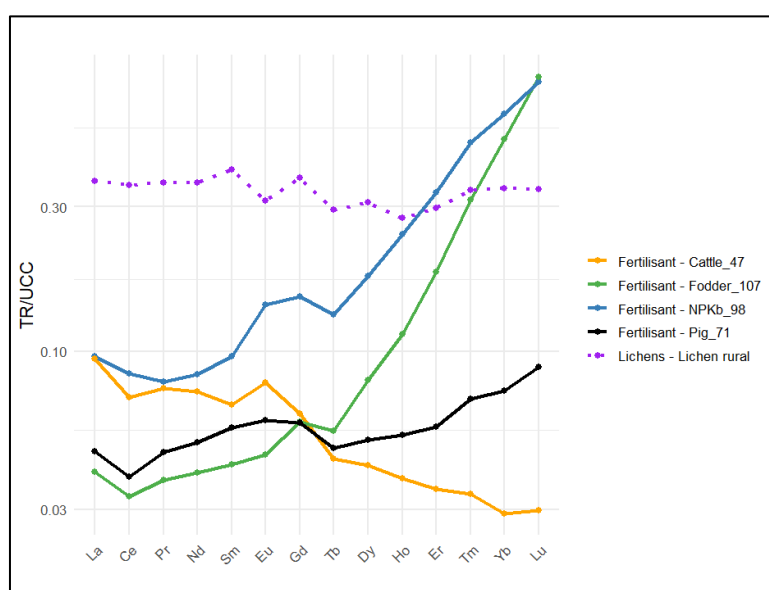


Figure 36 : Profils de TR des lichens sur limons avec un couvert de végétation de plus de 70%

Les fertilisants (issus des Pays-bas) représentent des engrais naturels issus de l'élevage porcin, du bétail et de fumier ainsi que des engrais comme les NPK (azote – phosphore – potassium) (Y. Hu et al., 1998; Taylor et al., 1983).

Le graphique de répartition des TR (**Figure 38**) ne met en évidence aucune correspondance nette entre les profils des fertilisants et ceux des lichens. Les fertilisants minéraux de type NPK ainsi que les fertilisants phosphatés, d'origine non organique, présentent un enrichissement marqué en terres rares lourdes, en contraste avec les profils observés dans les lichens. Les zones où la rotation des cultures est dominante reçoivent généralement plus de fertilisants, ce que montre légèrement la **Figure 37** ($p < 0.05$). Les rapports La/Yb tendent à diminuer dans les champs cultivés, témoins d'un apport fertilisant.

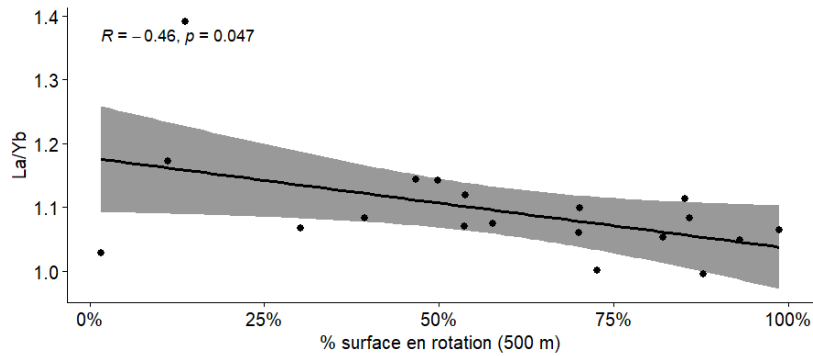


Figure 37 : La/Yb vs le % de surface en rotation au sein d'un tampon de 500m de rayon autour du site d'échantillonnage

Les fertilisants organiques, tels que le fumier ou les effluents d'origine porcine ou bovine (Y. Hu et al., 1998) présentent quant à eux des concentrations plus proches de celles des lichens, bien qu'aucune relation directe ne soit établie. Un échantillon particulier, issu d'effluents bovins (Cattle_47), montre un enrichissement significatif en terres rares légères.

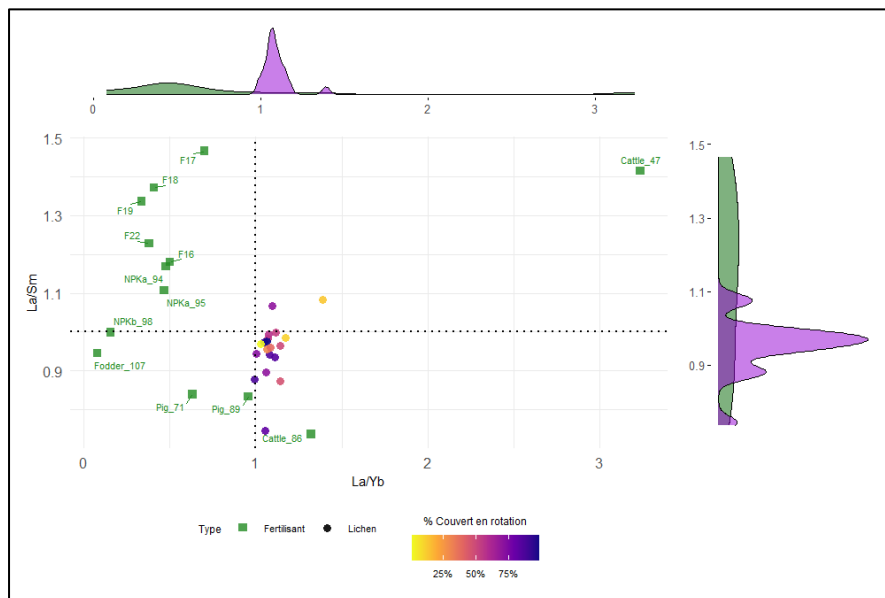


Figure 38 : La/Sm vs La/Yb des lichens limoneux agricole en fonction du % de couverture herbacée en rotation et des fertilisants (Y. Hu et al., 1998; Taylor et al., 1983)

De manière générale, la **Figure 39** ne révèle également pas de lien direct entre les profils des fertilisants et ceux des lichens. Toutefois, une légère différenciation apparaît en fonction du pourcentage de surface en rotation. Les sites présentant un faible pourcentage de culture en rotation, typiquement associés à des prairies permanentes, affichent des valeurs légèrement plus élevées en europium ($p = 0.37$, $p < 0.001$). Une potentiel source d'émission d'europium sur les prairies pourrait être les rejets des bovins, notamment via l'échantillon "Cattle_47",

enrichi en europium. Cependant, les prairies ont tendance à être des milieux plus pauvres, moins propices à l'agriculture, et donc situés dans des zones plus au sud de la Wallonie, là où l'influence du substrat schisteux est plus conséquente (**Figure 51**).

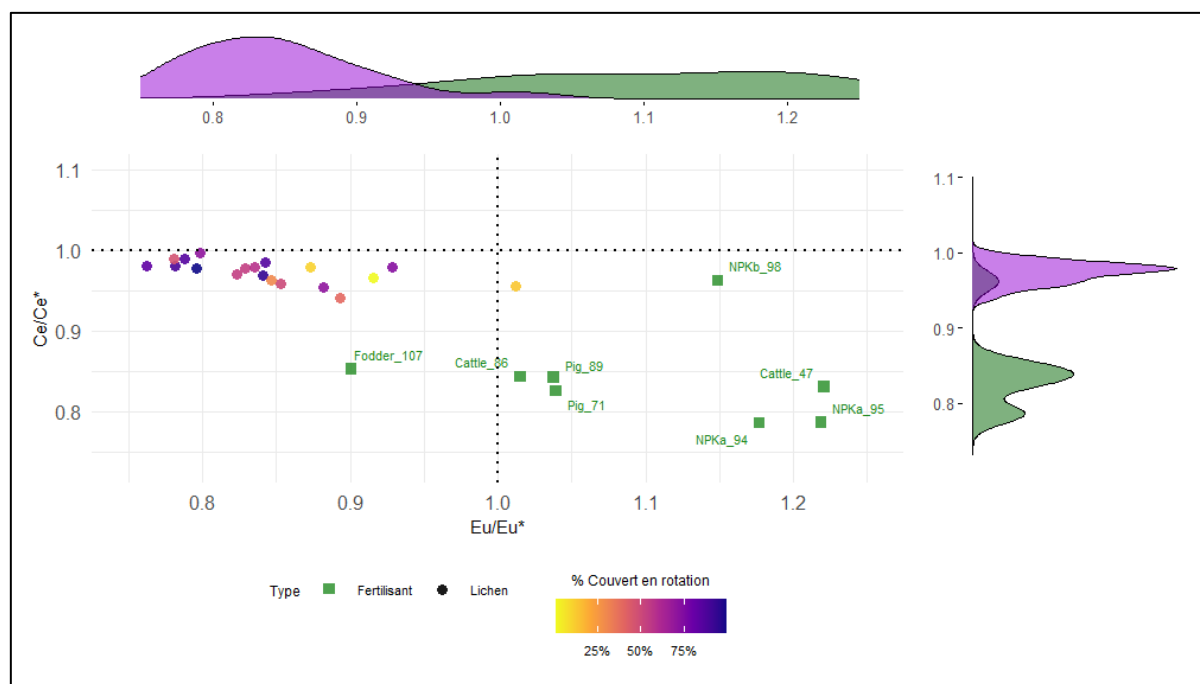


Figure 39 : Ce/Ce^* vs Eu/Eu^* des lichens limoneux agricole en fonction du % de couverture herbacée en rotation et des fertilisants (Y. Hu et al., 1998; Taylor et al., 1983)

Une dernière observation en rapport avec celles effectuées dans la section sur la lithologie montrent que les sols limoneux du nord de la Wallonie, très sensibles à la remise en suspension lors du labour (Holmén et al., 2001), génèrent plus de TR par rapport aux autres substrats. La **Figure 40** montre que la culture en rotation a tendance à émettre plus de TR, par conséquent les prairies en émettent moins probablement en raison de leur couverture végétale continue, qui protège efficacement le sol de l'érosion ($p = 0,58$, $p = 0.01$). Or, le sud de la Wallonie, moins favorable aux grandes cultures en raison de ses sols à plus faible teneur en limons, est dominé par des prairies permanentes. Cela pourrait expliquer pourquoi les signatures géochimiques y sont globalement plus faibles. La dispersion atmosphérique des particules limoneuses depuis le nord du pays où l'agriculture intensive sur sols limoneux est plus répandue (SPW - DGO3 - DRCE (CNSW), 2018), pourrait homogénéiser partiellement les dépôts sur l'ensemble du territoire. Cette dynamique contribuerait ainsi à la dominance apparente des signatures limoneuses dans les lichens.

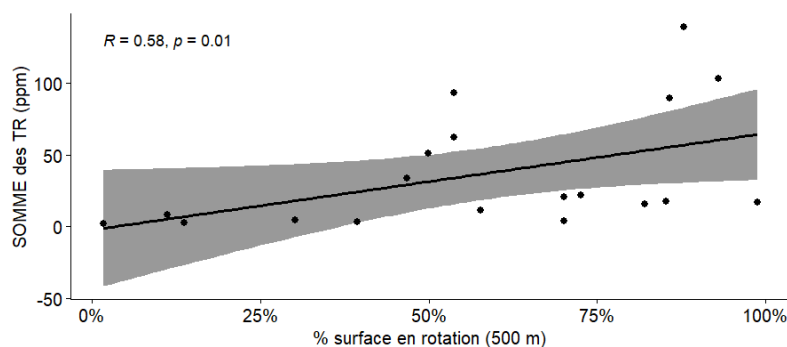


Figure 40 : Somme des TR vs le % de surface de couverture en rotation pour les lichens sur limons avec un couvert herbacé de plus de 70%

Les terres rares dans l'agriculture Wallonne

Les résultats obtenus suggèrent plusieurs pistes d'interprétation concernant l'origine et l'évolution des profils en TR observés dans les lichens en milieu agricole. L'absence de correspondance nette entre les profils des fertilisants et ceux des lichens indique que les engrais ne constituent probablement pas la source dominante des TR mesurées. Les fertilisants minéraux de type NPK ou phosphatés, riches en terres rares lourdes (Y. Hu et al., 1998; Volokh et al., 1989), présentent une signature en contraste marqué avec l'enrichissement en terres rares légères observé dans les lichens. Malgré le peu de ressemblance entre les profils, une diminution des rapports La/Yb est observé dans les zones de culture en rotation, témoins d'une légère influence atmosphérique des fertilisants.

Les fertilisants organiques, comme le fumier ou les effluents d'élevage, montrent des caractéristiques globalement plus proches de celles des lichens par rapport au fertilisant mais aucune conclusion ne peut être tirée. Contrairement à l'étude d'Aubert et al., 2002, qui observait une forte correspondance entre fertilisants et lichens, les résultats renforcent ainsi l'idée que les engrais, qu'ils soient organiques ou minéraux, ne sont pas une source majeure des TR observées dans ce contexte.

Concernant les valeurs d'euprium qui varient au sein des profils selon le type de couverture végétale : les lichens prélevés sur prairies permanentes présentent des valeurs plus élevées que ceux sur cultures en rotation. Cela pourrait être lié à la présence régulière de bovins sur ces prairies : leurs déjections, directement déposées au sol, représentent une source diffuse mais continue de TR, en particulier d'euprium en sachant que le cheptel bovin wallon a connu une croissance soutenue entre 1950 et 1995, ce qui a pu accroître la dispersion d'effluents dans l'environnement (SPW, n.d.). Néanmoins cette hypothèse reste peu probable compte tenu du fait que l'enrichissement en euprium proviendrait plutôt d'une source du substrat car les prairies sont situées majoritairement plus au sud de la Wallonie.

5.3.3. La pollution urbaine, une source de terres rares ?

Les villes Wallonnes

Dans cette section, les lichens situés au sein de quatre villes de différents contextes seront étudiés : Charleroi et Liège (grandes villes avec un passé industriel), Namur (grande ville non industrielle) et Marche-en-Famenne (ville de taille moyenne). Ces lichens font l'objet d'une étude plus approfondie en raison de leurs contact rapproché avec les émissions anthropiques notamment du trafic, des industries, etc. Leurs profils moyennés (**Figure 41**) indique des variations inter-villes malgré le contexte de substrat proche, à la frontière entre limons et schistes sauf pour Marche-en-Famenne situé en zone schisteuse/calcaire dominante. Les différents indices sont disponibles dans le **Tableau 3**.

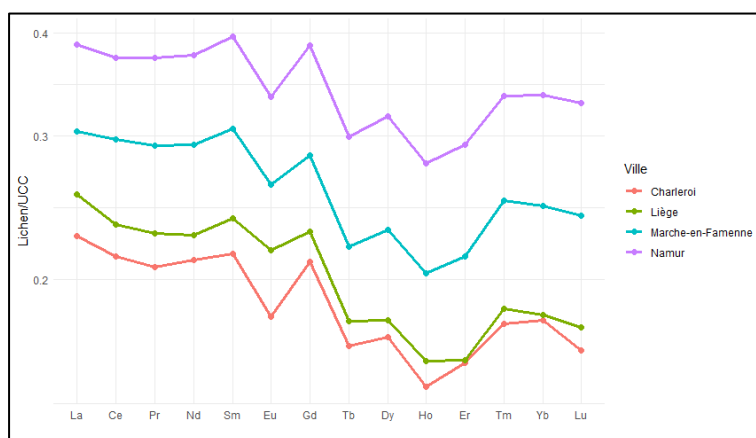


Figure 41 : Profils de TR de villes en Wallonie

Les échantillons issus de zones artificialisées présentent des concentrations plus élevées en terres rares légères, en particulier par rapport aux terres rares lourdes. La majorité des échantillons prélevés dans les zones urbaines montrent des rapports La/Yb supérieurs à 1. La ville de Liège et certaines zones de Charleroi se distinguent par des rapports La/Yb plus élevés, traduisant un enrichissement marqué en TR légères et moyennes. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette spécificité : ces deux agglomérations comptent parmi les communes des plus denses de Wallonie (2 851,8 habitants/km² à Liège et 1 984,7 habitants/km² à Charleroi contre 648,8 habitants/km² et 147,2 habitants/km² à Namur et Marche-en-Famenne ; IWEPS, 2024), ce qui implique une circulation automobile dense, et sont toutes deux dotées d'un aéroport, potentielle source additionnelle de particules fines, bien que les concentrations de terres rares autour de ces infrastructures restent peu documentées (Zhang et al., 2001). En outre, ces villes abritent plusieurs installations industrielles classées Seveso⁵, notamment dans le secteur de la sidérurgie, une activité connue pour émettre du lanthane en quantités significatives (Kitto et

⁵ Une usine Seveso est un établissement industriel soumis à une réglementation spécifique en raison de la présence ou de l'utilisation de substances dangereuses (inflammables, toxiques, explosives, etc.) susceptibles de provoquer un accident majeur pour l'homme ou l'environnement (Sapir, 1983).

al., 1992; Wang et al., 2000). La ville de Liège compte actuellement 17 sites classés Seveso, dont 10 à seuil haut. Bien qu'elle ait été un bastion de la sidérurgie, la plupart de ses grandes usines ont disparu, laissant place à quelques activités résiduelles de transformation à froid. À titre de comparaison, Charleroi ne recense que 4 établissements Seveso, dont 2 à seuil haut, notamment Industeel. La présence de l'usine Thy-Marcinelle, située à proximité, témoigne toutefois d'une activité sidérurgique encore significative, contrastant avec le déclin quasi total du secteur à Liège.

Pour identifier les sources potentielles de contamination atmosphérique, plusieurs profils de référence ont été mobilisés : poussières de trafic, matériaux de construction, cendres volantes, charbon brut (Sandeep et al., 2023; Sun et al., 2017; Zhang et al., 2001), ainsi que des données issues de la ville de Delft au Pays-bas (densité = 4500 pers/km²; Wang et al., 2000). Ces profils permettent de contextualiser les signatures élémentaires observées dans les lichens.

Certaines sources, bien que pertinentes, n'ont pas été intégrées graphiquement en raison de leurs valeurs extrêmes. C'est le cas notamment de poussières de bord d'autoroute en Italie présentant des rapports très élevés (La/Sm = 7,51 ; La/Yb = 11,43) (Varrica et al., 2003), ou encore des résidus de catalyseurs FCC utilisés dans les véhicules, dont les rapports atteignent des valeurs incompatibles avec l'échelle du graphique (La/Sm = 2,94 ; La/Yb = 57,54 ; Navarro-Ciurana et al., 2023).

Les profils des échantillons de lichens semblent s'orienter dans la direction des sources urbaines connues comme la ville de Delft, les poussières de trafic routier ou les résidus de catalyseurs FCC (**Figure 42**). Bien que ces derniers présentent des rapports bien plus élevés, notamment pour le La/Yb dans le cas des FCC, la tendance générale observée chez les lichens suggère une influence de ces sources étant donné les rapports La/Yb plus importants par rapport à deux de La/Sm.

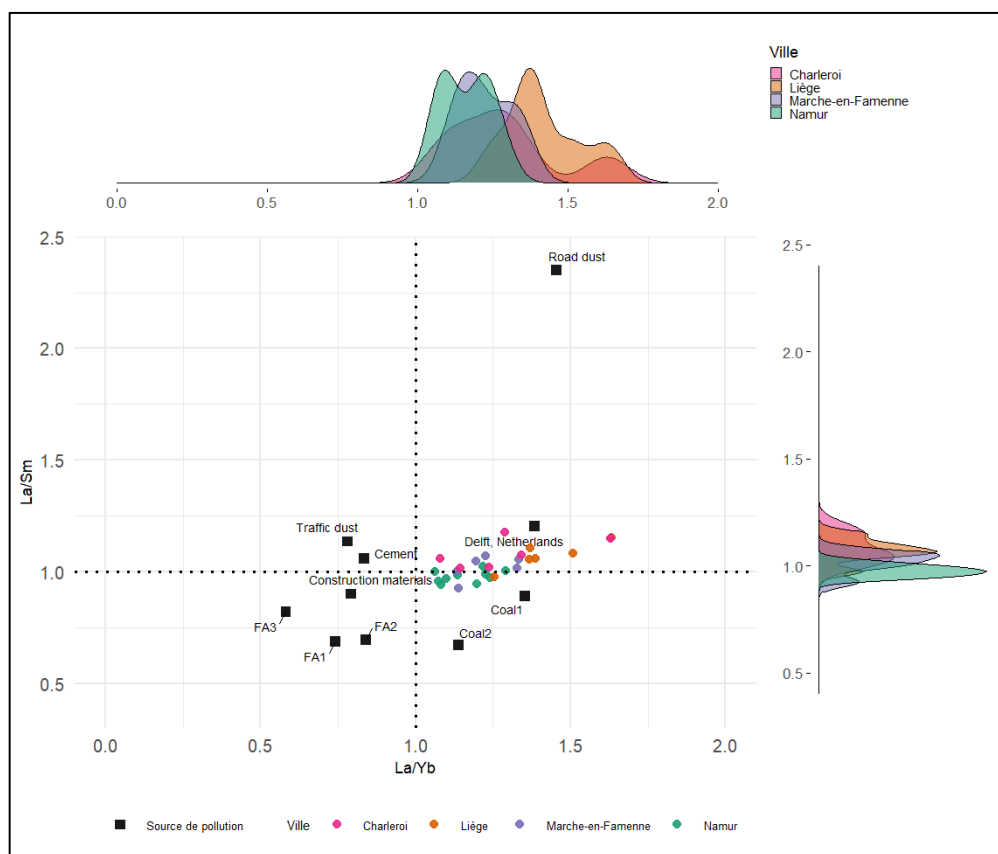


Figure 42 : La/Sm vs La/Yb des lichens des villes de Wallonie et différentes sources de pollution atmosphériques (Guo et al., 2019; Holmén et al., 2001; Kitto et al., 1992; Sandeep et al., 2023; Wang et al., 2000)

Les poussières liées au trafic présentent des valeurs très variables, car les conditions globales lors des mesures peuvent ne pas refléter fidèlement la réalité de la pollution. Malgré tout ces poussières reflètent une dynamique de libération de TR légères telles que le La, Ce et Nd via l'usure des catalyseurs automobiles (Kitto et al., 1992; Navarro-Ciurana et al., 2023).

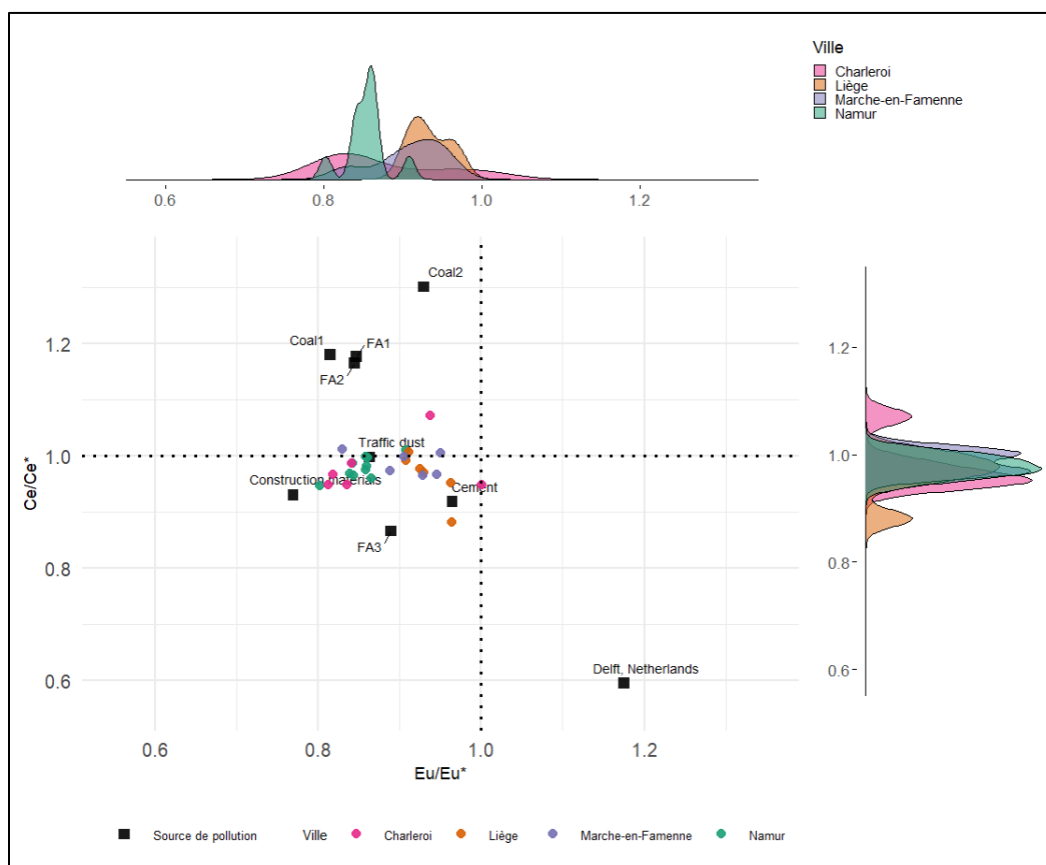


Figure 43 : Ce/Ce^* vs Eu/Eu^* des lichens des villes de Wallonie et différentes sources de pollution atmosphériques (Guo et al., 2019; Holmén et al., 2001; Kitto et al., 1992; Sandeep et al., 2023; Wang et al., 2000)

Les valeurs d'euprium montrent une divergence entre la ville de Namur par rapport à celle de Liège et Marche-en-Famenne (**Figure 43**). On observe des valeurs légèrement moins importantes en europium à Namur. Charleroi possède des valeurs distribuées en europium selon la localisation de l'échantillon. Mais ces valeurs sont trop faibles pour montrer quelconque tendance.

Empreinte temporelle des milieux urbains dans les lichens historiques

Depuis les années 1950, le contexte atmosphérique en Belgique a radicalement changé. De nombreuses normes environnementales ont été mises en place, tandis que des secteurs comme la sidérurgie ou les centrales au charbon ont fortement décliné, voire cessé totalement leurs activités. Dans ce contexte en mutation, on peut se demander si les traces de cette époque sont toujours perceptibles dans les profils en terres rares. Cette section examine les échantillons de lichens situés dans des zones présentant un taux d'urbanisation supérieur à 40 % dans un rayon de 500 mètres, ainsi que leurs correspondants historiques. L'objectif est d'évaluer l'impact de l'urbanisation sur l'évolution des TR atmosphériques.

La **Figure 44** montre que les échantillons historiques s'éloignent des signatures typiques des poussières urbaines et du trafic routier, particulièrement élevées en La/Sm et La/Yb. À l'inverse, ils se rapprochent fortement des répartitions de TR des cendres volantes issues de la combustion du charbon (FA, fly ashes), ce que vient confirmer la **Figure 45**. Dernière, cette dernière illustre des concentrations en cérium plus élevées dans les cendres de charbon une caractéristique que l'on retrouve également chez les échantillons historiques.

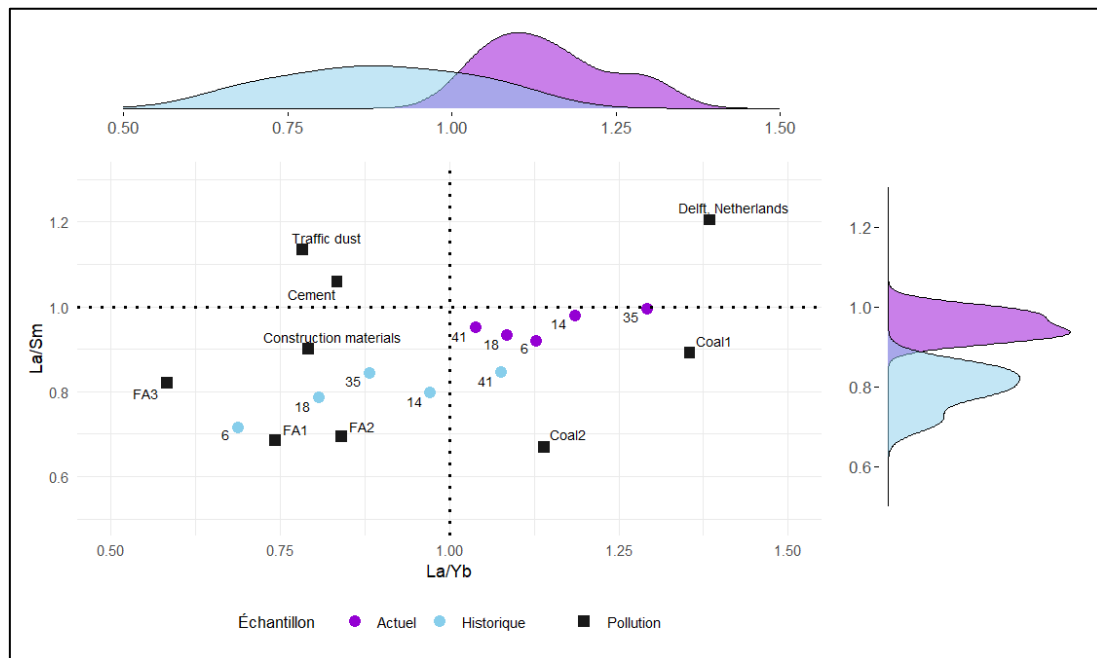


Figure 44 : Évolution des profils La/Sm et La/Yb — échantillons actuels et historiques en zone urbaine (tampon 500 m) avec sources de pollution

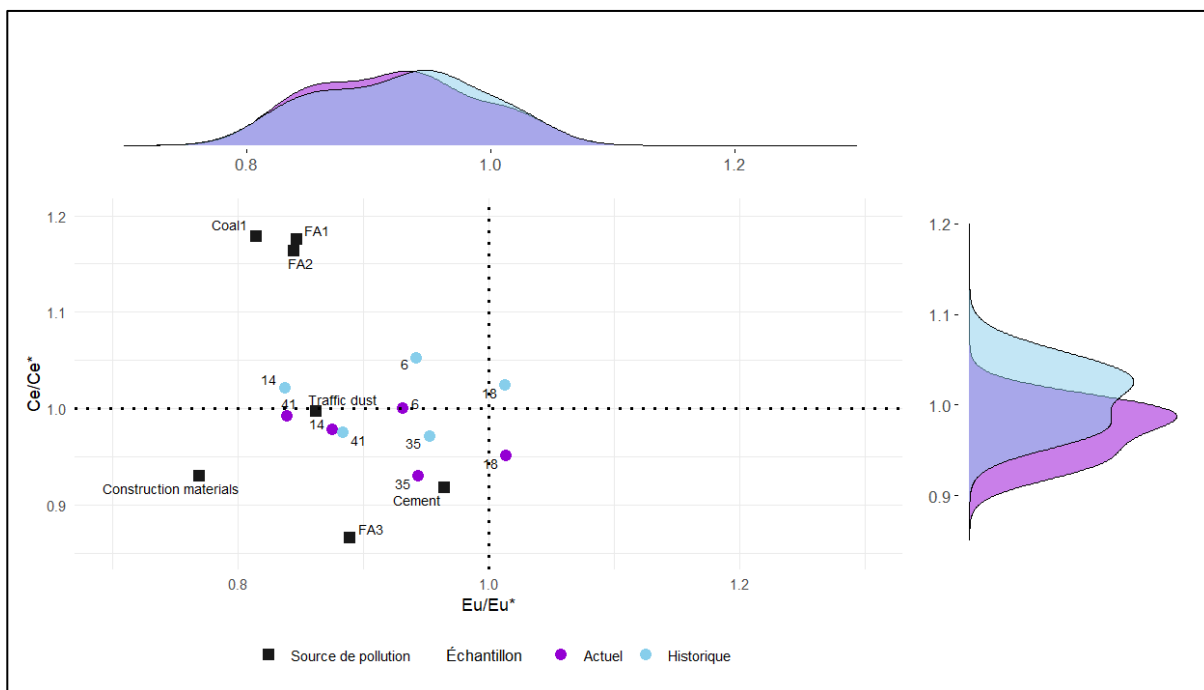


Figure 45 : Évolution des profils Ce/Ce* et Eu/Eu* — échantillons actuels et historiques en zone urbaine (tampou 500 m) avec sources de pollution

Ces éléments suggèrent que les échantillons historiques ont été influencés par les terres rares émises lors de l'exploitation et, surtout, de la combustion du charbon, une hypothèse cohérente avec le contexte industriel de la Belgique au milieu du XXe siècle. Dans les années 1950, le charbon restait une source d'énergie dominante en Wallonie, utilisé massivement pour le chauffage domestique, les activités industrielles et les transports. (Helfer, 2008; Leboutte et al., 1998 ; Vandermotten, 1998).

Cependant, malgré la baisse significative de l'usage du charbon, les concentrations en cérium dans les lichens n'ont pas diminué autant qu'attendu. Une explication plausible réside dans l'essor massif de l'automobile. Depuis les années 1950, le nombre de véhicules a fortement augmenté en Belgique, au point que le pays figure aujourd'hui parmi ceux comptant le plus de voitures par habitant en Europe (Charlier, 2013). Les émissions liées à l'usure des moteurs et aux pots catalytiques pourraient ainsi expliquer la relative stabilité de cet élément dans les dépôts atmosphériques contemporains (Navarro-Ciurana et al., 2023).

Ces résultats ne reflètent pas l'influence de l'urbanisation car la totalité des échantillons présente ces mêmes rapports (**Figure 29**) mais bien une influence régionale des émissions des centrales à charbons, reflétant ainsi une pollution atmosphériques historiques importante.

Les résultats obtenus mettent en évidence une influence claire de la pollution urbaine sur les TR atmosphériques. Les échantillons issus de zones fortement artificialisées, comme Liège ou Charleroi, présentent des rapports La/Yb, La/Sm moyens plus élevés que les autres grosses villes (**Tableau 3**), traduisant un enrichissement en terres rares légères plus conséquent. Cette signature chimique s'aligne avec celles observées dans des sources urbaines connues telles que les poussières de trafic routier ou les résidus de catalyseurs automobiles, bien que ces dernières affichent parfois des valeurs extrêmes. Plusieurs facteurs expliquent cette spécificité : une

densité de population plus élevée, une circulation automobile intense, la proximité d'aéroports, ainsi que la présence d'installations industrielles classées Seveso. Toutefois, l'analyse des échantillons historiques montre une influence marquée des anciennes émissions de cendres de charbon, notamment par un excès en cérium, typique des pollutions du milieu du XXe siècle (Sapir, 1983). Malgré le recul de ces sources, les concentrations en Ce n'ont pas diminué autant qu'attendu, probablement en raison de l'essor du trafic routier et de l'usure des pots catalytiques. Enfin, l'uniformité des rapports TR entre les sites actuels, quelle que soit leur urbanisation, suggère qu'au-delà de l'influence locale, une pollution atmosphérique plus diffuse, à l'échelle régionale, continue de façonner les dépôts en terres rares.

6. Conclusion et perspectives

Pour évaluer la pollution atmosphérique en TR en Wallonie, ce mémoire a eu recours à une approche de biosurveillance basée sur la bioaccumulation par les lichens. L'étude s'articulait autour de trois objectifs principaux : (1) identifier les sources naturelles de TR dans les lichens à travers l'influence lithologique ; (2) évaluer les apports anthropiques via l'occupation du sol et les activités humaines ; et (3) analyser l'évolution temporelle des dépôts en comparant des échantillons historiques (1955–1986) et actuels (2023–2024).

Au total, 124 échantillons de *Xanthoria parietina* ont été analysés, dont 42 disposaient d'un équivalent historique. Les concentrations de 14 éléments de la série des terres rares ont été mesurées par ICP-MS après normalisation aux valeurs de la croûte continentale supérieure (UCC), ce qui permet de comparer les échantillons entre eux et avec les profils géochimiques de référence.

Les échantillons couvraient différents contextes lithologiques (limons, schistes, calcaires) et paysagers (urbains, agricoles, forestiers). L'analyse des anomalies (Ce/Ce^* , Eu/Eu^*) et des rapports élémentaires (La/Sm , La/Yb) a permis de mettre en évidence un signal régional influencé majoritairement par les schistes et les limons, deux types de substrats largement présents en Wallonie. Cette dominance varie toutefois selon les régions : dans le sud, par exemple, les schistes prennent le dessus tandis que l'influence des limons s'atténue.

Malgré ce signal naturel, les données révèlent également des apports anthropiques notables. En milieu agricole, les profils TR dans les lichens ne correspondent pas directement aux profils connus des engrais minéraux ou organiques. En revanche, les sols limoneux apparaissent comme des vecteurs efficaces de TR en raison de leur vulnérabilité à l'érosion et à la remise en suspension des particules lors des activités agricoles. Ces particules peuvent ensuite être intégrées par les lichens situés à proximité.

Un enrichissement généralisé en terres rares légères par rapport aux substrats naturels a été observé. Cet enrichissement est particulièrement marqué en milieu urbain, notamment dans les villes de Liège et Charleroi, où les rapports La/Yb et La/Sm sont significativement plus élevés. Ces valeurs témoignent d'une influence urbaine associée à plusieurs sources potentielles : trafic automobile, usure des pots catalytiques et résidus de combustion industrielle. À l'inverse, les villes moins denses comme Namur ou Marche-en-Famenne présentent des niveaux plus faibles d'enrichissement, soulignant l'impact des infrastructures urbaines sur les dépôts atmosphériques.

La comparaison avec les échantillons historiques révèle un changement notable dans la nature des apports atmosphériques. Les profils anciens montrent une forte influence des cendres de charbon, typiques de la période d'industrialisation basée sur l'énergie fossile. Aujourd'hui, ce signal a été largement remplacé par celui issu du trafic routier, reflet d'une transformation profonde des sources de pollution. Ce glissement illustre une évolution des pressions environnementales liée aux mutations socio-économiques du territoire wallon depuis les années 1950.

Ce mémoire s'inscrit dans les débuts de l'étude des terres rares dans les lichens, et constitue à ce titre une première en Belgique. À l'échelle internationale, très peu d'études ont exploré ces éléments en tant qu'indicateurs de la pollution anthropique dans les lichens, particulièrement dans des contextes mixtes comme ceux étudiés ici. Ce travail ne représente donc qu'une introduction à un champ de recherche encore largement inexploré.

Les interprétations de ce mémoire restent limitées par les données disponibles dans la littérature, et peuvent ne pas être représentatives du contexte Wallon. À la lumière de ces résultats, plusieurs pistes de recherche apparaissent nécessaires. Il serait donc pertinent d'élargir la base de comparaison en réalisant des analyses de substrats (sols, roches) sur l'ensemble du territoire wallon, afin de mieux distinguer les apports naturels des apports anthropiques. De même, l'analyse directe de la concentration en TR dans des échantillons locaux d'engrais, de fumier ou de poussières routières et industrielles permettrait de constituer des profils de référence mieux adaptés au contexte régional.

D'autre part, la représentativité des environnements étudiés pourrait être améliorée. La majorité des échantillons ruraux étaient situés en bord de route, ce qui introduit un biais potentiel lié aux émissions routières. Il serait donc pertinent de cibler des sites clairement définis comme "forêt profonde" ou "champ ouvert", éloignés de toute influence anthropique directe, afin d'isoler plus efficacement les effets naturels.

Enfin, bien que ce mémoire se soit appuyé sur des indicateurs largement utilisés (anomalies Ce, Eu, ratios La/Sm et La/Yb), d'autres indicateurs mériteraient d'être explorés. Certains travaux suggèrent que d'autres éléments ou combinaisons pourraient mieux refléter des apports anthropiques spécifiques.

En résumé, cette étude confirme que les lichens, combinés à l'analyse des terres rares, offrent un outil potentiel et sensible pour évaluer l'influence conjointe des sources naturelles et anthropiques sur la qualité de l'air. L'approche développée ici constitue une base solide pour de futures recherches visant à affiner la biosurveillance atmosphérique dans un contexte post-industriel en mutation.

7. Références

1. Abdul-Razzak, H. (2012). *Atmospheric Aerosols: Regional Characteristics-Chemistry and Physics*. BoD—Books on Demand. <https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=Cu6dDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR11&dq=Abdul-Razzak,+2012+aerosol&ots=MLEEJlxn1w&sig=sOUYAUMI4x3OFFtFO5oYaxEOkpo>
2. Agnan, Y., Séjalon-Delmas, N., & Probst, A. (2014). Origin and distribution of rare earth elements in various lichen and moss species over the last century in France. *Science of The Total Environment*, 487, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.132>
3. Amodio, M., Catino, S., Dambruoso, P. R., de Gennaro, G., Di Gilio, A., Giungato, P., Laiola, E., Marzocca, A., Mazzone, A., Sardaro, A., & Tutino, M. (2014). Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature. *Advances in Meteorology*, 2014(1), 161730. <https://doi.org/10.1155/2014/161730>
4. Anwar, F., Chaudhry, F. N., Nazeer, S., Zaman, N., & Azam, S. (2015). Causes of ozone layer depletion and its effects on human. *Atmospheric and Climate Sciences*, 6(1), 129–134.
5. Arbalestrie, B. (2024). *Role of exogenous organic matter in the transfer of trace elements in the soil-plant system: Contribution of metal isotopes, rare earth elements, and organic matter characterization* [PhD Thesis, UCL-Université Catholique de Louvain]. <https://dial.uclouvain.be/pr/boreal/object/boreal:299346>
6. Asta, J., Erhardt, W., Ferretti, M., Fornasier, F., Kirschbaum, U., Nimis, P. L., Purvis, O. W., Pirintsos, S., Scheidegger, C., & Van Haluwyn, C. (2002). European guideline for mapping lichen diversity as an indicator of environmental stress. *British Lichen Society*, 1–19.
7. Aubert, D., Le Roux, G., Krachler, M., Cheburkin, A., Kober, B., Shotyk, W., & Stille, P. (2006). Origin and fluxes of atmospheric REE entering an ombrotrophic peat bog in Black Forest (SW Germany): Evidence from snow, lichens and mosses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(11), 2815–2826. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.020>
8. Aubert, D., Stille, P., Probst, A., Gauthier-lafaye, F., Pourcelot, L., & Del Nero, M. (2002). Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(19), 3339–3350. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00913-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00913-4)
9. Azimi, S., Ludwig, A., Thevenot, D. R., & Colin, J.-L. (2003). Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *Science of the Total Environment*, 308(1–3), 247–256.
10. Babula, P., Adam, V., Opatrilova, R., Zehnalek, J., Havel, L., & Kizek, R. (2009). Uncommon Heavy Metals, Metalloids and Their Plant Toxicity: A Review. In E. Lichtfouse (Ed.), *Organic Farming, Pest Control and Remediation of Soil Pollutants* (Vol. 1, pp. 275–317). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9654-9_14
11. Banks, D., Hall, G., Reimann, C., & Siewers, U. (1999). Distribution of rare earth elements in crystalline bedrock groundwaters: Oslo and Bergen regions, Norway. *Applied Geochemistry*, 14(1), 27–39.
12. Bargagli, R., & Nimis, P. L. (2002). Guidelines for the Use of Epiphytic Lichens as Biomonitors of Atmospheric Deposition of Trace Elements. In P. L. Nimis, C. Scheidegger, & P. A. Wolseley (Eds.), *Monitoring with Lichens—Monitoring Lichens* (pp. 295–299). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0423-7_23
13. Bellanca, A., Masetti, D., & Neri, R. (1997). Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Albian-Cenomanian Cismon section (Venetian region, northern Italy): Assessing REE sensitivity to environmental changes. *Chemical Geology*, 141(3–4), 141–152.
14. Benard, A., Meunier, L., & Defrenne, B. (n.d.). *Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable*.
15. Bernard, C. (2020). *Concentration et fractionnement des terres rares dans les complexes alcalins: Le rôle des fluides* [These de doctorat, Toulouse 3]. <https://theses.fr/2020TOU30187>

16. Berrayah, M., M'hamed, M., Mohamed, A., Oumou, D., Sidibe, A., & Hadjar, M. (2016). Biosurveillance De La Qualite De L'air D'un Milieu Urbain Par Des Mousses Et Des Lichens. Cas De La Ville De Tlemcen (Algerie). *European Scientific Journal, ESJ*, 12, 151. <https://doi.org/10.19044/esj.2016.v12n9p151>
17. Bobbink, R., Hicks, K., Galloway, J., Spranger, T., Alkemade, R., Ashmore, M., Bustamante, M., Cinderby, S., Davidson, E., Dentener, F., Emmett, B., Erisman, J.-W., Fenn, M., Gilliam, F., Nordin, A., Pardo, L., & De Vries, W. (2010). Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: A synthesis. *Ecological Applications*, 20(1), 30–59. <https://doi.org/10.1890/08-1140.1>
18. Bouwman, A. F., Boumans, L. J. M., & Batjes, N. H. (2002). Modeling global annual N₂O and NO emissions from fertilized fields. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4), 28-1-28–29. <https://doi.org/10.1029/2001GB001812>
19. Brioschi, L., Steinmann, M., Lucot, E., Pierret, M. C., Stille, P., Prunier, J., & Badot, P. M. (2013). Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: Implications for the environmental availability of anthropogenic REE. *Plant and Soil*, 366(1–2), 143–163. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1407-0>
20. Brown, P. H., Rathjen, A. H., Graham, R. D., & Tribe, D. E. (1990). Rare earth elements in biological systems. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 13, 423–452.
21. Brunialti, G., & Frati, L. (2014). Bioaccumulation with lichens: The Italian experience. *International Journal of Environmental Studies*, 71(1), 15–26. <https://doi.org/10.1080/00207233.2014.880996>
22. Cao, X., Chen, Y., Wang, X., & Deng, X. (2001). Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere*, 44(4), 655–661.
23. Catherine BLIN & Vincent BRAHY. (2007). *Les polluants acidifiants dans l'air*.
24. Chakhmouradian, A. R., & Wall, F. (2012). Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, 8(5), 333–340.
25. Charlier, J. (2013). Le Brabant Wallon Central au travers du prisme des transports. *De Aardrijkskunde*, 111–127.
26. Chiarenzelli, J., Aspler, L., Dunn, C., Cousens, B., Ozarko, D., & Powis, K. (2001). Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada. *Applied Geochemistry*, 16(2), 245–270. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00027-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00027-5)
27. Christian Seigneur. (n.d.). *Dépôts des polluants atmosphériques*.
28. Cidu, R., Antisari, L. V., Biddau, R., Buscaroli, A., Carbone, S., Da Pelo, S., Dinelli, E., Vianello, G., & Zannoni, D. (2013). Dynamics of rare earth elements in water–soil systems: The case study of the Pineta San Vitale (Ravenna, Italy). *Geoderma*, 193, 52–67.
29. Condie, K. C. (1991). Another look at rare earth elements in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(9), 2527–2531.
30. Conti, M. E., & Cecchetti, G. (2001). Biological monitoring: Lichens as bioindicators of air pollution assessment—a review. *Environmental Pollution*, 114(3), 471–492.
31. De Bruin, M., & Hackenitz, E. (1986). Trace element concentrations in epiphytic lichens and bark substrate. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 11(2), 153–160.
32. Fedele, L., Plant, J. A., De Vivo, B., & Lima, A. (2008). The rare earth element distribution over Europe: Geogenic and anthropogenic sources. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8(1), 3–18. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-150>
33. Feng, J.-L., Hu, Z.-G., Ju, J.-T., & Zhu, L.-P. (2011). Variations in trace element (including rare earth element) concentrations with grain sizes in loess and their implications for tracing the provenance of eolian deposits. *Quaternary International*, 236(1–2), 116–126.
34. Garrec, J.-P., & Delzenne-Van Haluwyn, C. (2002). *Biosurveillance végétale de la qualité de l'air: Concepts, méthodes et applications*. <https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=15471559>

35. Golloch, A. (2022). *Handbook of rare earth elements: Analytics*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG. <https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=8kR3EAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR7&dq=Handbook+of+Rare+Earth+Elements+&ots=DG2L8b5tftp&sig=GpTp2aiQZt7jSgPPd5ZJREDoCbs>
36. Golomb, D., Ryan, D., Eby, N., Underhill, J., & Zemba, S. (1997). Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay—I. Metals. *Atmospheric Environment*, 31(9), 1349–1359.
37. Guo, G., Song, Bo, Lei, Mei, & Wang, Y. (2019). Rare earth elements (REEs) in PM10 and associated health risk from the polymetallic mining region of Nandan County, China. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25(3), 672–687. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1447362>
38. Haesaerts, P., Damblon, F., Gerasimenko, N., Spagna, P., & Pirson, S. (2016). The Late Pleistocene loess-palaeosol sequence of Middle Belgium. *Quaternary International*, 411, 25–43. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2016.02.012>
39. Haskin, M. A., & Haskin, L. A. (1966). Rare Earths in European Shales: A Redetermination. *Science*, 154(3748), 507–509. <https://doi.org/10.1126/science.154.3748.507>
40. Haywood, J., & Boucher, O. (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of Geophysics*, 38(4), 513–543. <https://doi.org/10.1029/1999RG000078>
41. Helfer, M. (2008). Essor et déclin de l'exploitation du charbon dans la Grande Région SaarLorLux. *GR-Atlas—Atlas de La Grande Région SaarLorLux*, Vol. 4. <https://orbilu.uni.lu/handle/10993/50521>
42. Henderson, P. (1984). *Rare earth element geochemistry*. Elsevier.
43. Holgate, S. T., Samet, J. M., Koren, H. S., & Maynard, R. L. (1999). *Air pollution and health*. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/687063>
44. Holmén, B. A., James, T. A., Ashbaugh, L. L., & Flocchini, R. G. (2001). Lidar-assisted measurement of PM10 emissions from agricultural tilling in California's San Joaquin Valley—Part I: Lidar. *Atmospheric Environment*, 35(19), 3251–3264.
45. Hu, Y., Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R., Del Castilho, P., & Japenga, J. (1998). Determination of the aqua regia soluble content of rare earth elements in fertilizer, animal fodder phosphate and manure samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 373(1), 95–105.
46. Hu, Z., Haneklaus, S., Sparovek, G., & Schnug, E. (2006). Rare Earth Elements in Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37(9–10), 1381–1420. <https://doi.org/10.1080/00103620600628680>
47. Huang, X., Olmez, I., Aras, N. K., & Gordon, G. E. (1994). Emissions of trace elements from motor vehicles: Potential marker elements and source composition profile. *Atmospheric Environment*, 28(8), 1385–1391.
48. *IRM - Climat de la Belgique*. (n.d.). KMI. Retrieved June 10, 2025, from <https://www.meteo.be/fr/climat/climat-de-la-belgique/observations-uccle>
49. IWEPS. (2024). *SPF économie—Statbel*. <http://walstat.iweps.be/>
50. Johnson, B. T., Shine, K. P., & Forster, P. M. (2004). The semi-direct aerosol effect: Impact of absorbing aerosols on marine stratocumulus. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 130(599), 1407–1422. <https://doi.org/10.1256/qj.03.61>
51. Kitto, M. E., Anderson, D. L., Gordon, G. E., & Olmez, I. (1992). Rare earth distributions in catalysts and airborne particles. *Environmental Science & Technology*, 26(7), 1368–1375. <https://doi.org/10.1021/es00031a014>
52. Koolen, C. D., & Rothenberg, G. (2019). Air Pollution in Europe. *ChemSusChem*, 12(1), 164–172. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802292>
53. Kouadria, N., Belhoucine, F., Bouredja, N., Ait Kaci, M., Abismail, Y., & Alioua Berrebba, A. (2020). Bioaccumulation of lead by *Xanthoria Parietina* and *Hylocomium Splendens*, and its effect on some physiological parameters. *J. Mater. Environ. Sci*, 11, 247–254.
54. Larocque, A. C., & Rasmussen, P. E. (1998). An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental Geology*, 33, 85–91.

55. Laveuf, C. (2009). *Les terres rares et le zinc comme traceurs des processus pédogénétiques: Application à une séquence de sols issue de calcaires minéralisés* [PhD Thesis, Université d'Orléans]. <https://theses.hal.science/tel-00452682/>
56. Laveuf, C., & Cornu, S. (2009). A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, 154(1–2), 1–12.
57. Lawrence, C. R., & Neff, J. C. (2009). The contemporary physical and chemical flux of aeolian dust: A synthesis of direct measurements of dust deposition. *Chemical Geology*, 267(1–2), 46–63.
58. Leboutte, R., Puissant, J., & Scuto, D. (1998). Chapitre I-Du «miracle belge» au «déclin wallon». *Regards Sur l'histoire*, 195–241.
59. Loell, M., Albrecht, C., & Felix-Henningsen, P. (2011). Rare earth elements and relation between their potential bioavailability and soil properties, Nidda catchment (Central Germany). *Plant and Soil*, 349, 303–317.
60. Loppi, S., Nelli, L., Ancora, S., & Bargagli, R. (1997). Accumulation of Trace Elements in the Peripheral and Central Parts of a Foliose Lichen Thallus. *The Bryologist*, 100(2), 251–253. <https://doi.org/10.2307/3244059>
61. Maffiotti, A., Natale, P., & Piervittori, R. (1995). *Bioaccumulation in Xanthoria parietina thalli in urban areas: Transplant and analysis methods*. Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Pensacola, FL (United States). <https://www.osti.gov/biblio/225207>
62. Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A., & Bezirtzoglou, E. (2020). Environmental and health impacts of air pollution: A review. *Frontiers in Public Health*, 8, 14.
63. Marano, F., Aubier, M., Brochard, P., De Blay, F., Marthan, R., Nemery, B., Nemmar, A., & WALLAERT, B. (2004). Impacts des particules atmosphériques sur la santé: Aspects toxicologiques. *Environnement, Risques & Santé*, 3(2), 87–96.
64. Markert, B. (2007). Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 21, 77–82.
65. Matthée, Z., Agnan, Y., & Counoy, H. (2024). Distribution et évolution de la pollution en éléments traces métalliques en Wallonie. Approche par la bioaccumulation par les lichens. 2024. https://dial.uclouvain.be/downloader/downloader.php?pid=thesis%3A46368&datastream=PDF_01&cover=cover-mem
66. Menet, M.-C. (2011). Principes de la spectrométrie de masse. *Revue Francophone Des Laboratoires*, 2011(437), 41–53.
67. Mihajlovic, J., Bauriegel, A., Stärk, H.-J., Roßkopf, N., Zeitz, J., Milbert, G., & Rinklebe, J. (2019). Rare earth elements in soil profiles of various ecosystems across Germany. *Applied Geochemistry*, 102, 197–217.
68. Mihajlovic, J., Stärk, H.-J., Wennrich, R., Du Laing, G., & Rinklebe, J. (2015). Rare earth elements in two Luvisols developed from loess under arable and forest land use in Bavaria, Germany: Concentrations, stocks, and potential mobilities. *Soil Science*, 180(3), 107–123.
69. MILLOT, M. (1981). *Géochimie des Terres Rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles* [PhD Thesis, UNIVERSITE DE PARIS]. <https://inis.iaea.org/records/jn76a-7es26/files/21046272.pdf>
70. Montzka, S. A., Dlugokencky, E. J., & Butler, J. H. (2011). Non-CO₂ greenhouse gases and climate change. *Nature*, 476(7358), 43–50.
71. Mourlon, M. (1880). *Géologie de la Belgique* (Vol. 1). Savy, libraire de la Société géologique de France. https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=bhTPAAAAMAAJ&oi=fnd&pg=PR3&dq=GEOLOGIE+BELGIQUE+&ots=aCc_mOY50N&sig=c-ZXhjqV2hy7xcN-tp2MvYNV-4
72. Nash (III.), T. H., & Nash, T. H. (1996). *Lichen Biology*. Cambridge University Press.
73. Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Farré-de-Pablo, J., Corral, I., Buixadera, E., Morera-Valverde, R., & Proenza, J. A. (2023). Rare Earth Elements' particles in road dust: A mineralogical perspective for source identification. *Atmospheric Environment*, 309, 119927.

74. Nesbitt, H. W. (1979). Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279(5710), 206–210.
75. Nieboer, E., Richardson, D. H. S., & Tomassini, F. D. (1978). Mineral uptake and release by lichens: An overview. *Bryologist*, 226–246.
76. Nilsson, J. (1988). Critical Loads for Sulphur and Nitrogen. In P. Mathy (Ed.), *Air Pollution and Ecosystems* (pp. 85–91). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4003-1_11
77. OMER7A. (n.d.). *Mélange et distributions des polluants dans l'atmosphère*. Mélange et distributions des polluants dans l'atmosphère
78. Paerl, H. W., Mallin, M. A., Donahue, C. A., Go, M., & Peierls, B. L. (1995). *Nitrogen loading sources and eutrophication of the Neuse River Estuary, North Carolina: Direct and indirect roles of atmospheric deposition*. https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/46081/noaa_46081_DS1.pdf
79. Pénard-Morand, C., & Annesi-Maesano, I. (2004). Air pollution: From sources of emissions to health effects. *Breathe*, 1(2), 108–119.
80. *Pollution atmosphérique dans l'UE: Faits et chiffres*. (2025). Consilium. <https://www.consilium.europa.eu/fr/infographics/air-pollution-in-the-eu/>
81. Poncelet, L. (1956). *Climat de la Belgique...* Institut géographique militaire. <https://www.vliz.be/imisdocs/publications/56/266256.pdf>
82. Poupon, J. (2021). Spectrométrie de masse en plasma induit: Principe, appareillage et intérêt en biologie clinique. *Revue Francophone des Laboratoires*, 2021(533), 55–63. [https://doi.org/10.1016/S1773-035X\(21\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S1773-035X(21)00171-4)
83. Price, D. G. (1995). Weathering and weathering processes. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 28(3), 243–252.
84. Prussia, C. M., & Killingbeck, K. T. (1991). Concentrations of ten elements in two common foliose lichens: Leachability, seasonality, and the influence of rock and tree bark substrates. *Bryologist*, 135–142.
85. *Qualité de l'air ambiant et santé*. (2024). [https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
86. Rabinowitz, J., & Greppin, H. (1997). Effets de la pollution de l'air. *Médecine et Hygiène*, 717–722.
87. Ramos, S. J., Dinali, G. S., Oliveira, C., Martins, G. C., Moreira, C. G., Siqueira, J. O., & Guilherme, L. R. G. (2016). Rare Earth Elements in the Soil Environment. *Current Pollution Reports*, 2(1), 28–50. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>
88. *Réseaux de surveillance de la Qualité de l'Air Rapport 2022*. (n.d.). Retrieved February 1, 2025, from <https://www.wallonair.be/images/pdf/rapport2022.pdf>
89. Rétif, J., Zalouk-Vergnoux, A., Briant, N., & Poirier, L. (2023). From geochemistry to ecotoxicology of rare earth elements in aquatic environments: Diversity and uses of normalization reference materials and anomaly calculation methods. *Science of the Total Environment*, 856, 158890.
90. Roelandts, I., & Deblond, A. (1992). Rare-earth element composition of Devonian sediments from southern Belgium: Application of an inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry method. *Chemical Geology*, 95(1–2), 167–176.
91. Rusu, A.-M., Chimonides, P. D. J., Jones, G. C., Garcia-Sanchez, R., & Purvis, O. W. (2006). Multi-Element Including Rare Earth Content of Lichens, Bark, Soils, and Waste Following Industrial Closure. *Environmental Science & Technology*, 40(15), 4599–4604. <https://doi.org/10.1021/es060281w>
92. Sager, M., & Wiche, O. (2024). Rare Earth Elements (REE): Origins, dispersion, and environmental implications—a comprehensive review. *Environments*, 11(2), 24.
93. Salminen R et al. (2005). *Foregs—Geochemical Baseline Database*. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/ForegsData.php>

94. Sandeep, P., Maity, S., Mishra, S., Chaudhary, D. K., Dusane, C. B., Pillai, A. S., & Kumar, A. V. (2023). Estimation of rare earth elements in Indian coal fly ashes for recovery feasibility as a secondary source. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 10, 100257.
95. Sapir, M. (1983). APRÈS SEVESO: NÉGOCIER LES RISQUES! *Esprit* (1940-), 80/81 (8/9), 94–99.
96. Sloof, J. E. (1993). *Environmental lichenology: Biomonitoring trace-element air pollution*. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:27028519
97. SPW. (n.d.). *Cheptel bovin*. Etat de l'Agriculture Wallonne. Retrieved June 7, 2025, from https://etat-agriculture.wallonie.be/contents/indicatorsheets/EAW-A_II_c_1.html
98. SPW - DGO3 - DRCE (CNSW). (2018). *Principaux types de sols Wallon*.
99. St. Clair, S. B., St. Clair, L. L., Weber, D. J., Mangelson, N. F., & Eggett, D. L. (2002). Element accumulation patterns in foliose and fruticose lichens from rock and bark substrates in Arizona. *Bryologist*, 415–421.
100. Streit, B. (1992). Bioaccumulation processes in ecosystems. *Experientia*, 48(10), 955–970. <https://doi.org/10.1007/BF01919142>
101. Sun, G., Li, Z., Liu, T., Chen, J., Wu, T., & Feng, X. (2017). Rare earth elements in street dust and associated health risk in a municipal industrial base of central China. *Environmental Geochemistry and Health*, 39, 1469–1486.
102. Szczepaniak, K., & Biziuk, M. (2003). Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environmental Research*, 93(3), 221–230.
103. Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: Its composition and evolution*. <https://commons.library.stonybrook.edu/geo-articles/12/>
104. Taylor, S. R., McLennan, S. M., & McCulloch, M. T. (1983). Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(11), 1897–1905.
105. Telgmann, L., Lindner, U., Lingott, J., & Jakubowski, N. (2016). Analysis and Speciation of Lanthanoids by ICP-MS. *Physical Sciences Reviews*, 1(11), 20160058. <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0058>
106. Tyler, G. (2004). Rare earth elements in soil and plant systems-A review. *Plant and Soil*, 267, 191–206.
107. Unger, N., Shindell, D. T., Koch, D. M., & Streets, D. G. (2006). Cross influences of ozone and sulfate precursor emissions changes on air quality and climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(12), 4377–4380. <https://doi.org/10.1073/pnas.0508769103>
108. Vandermotten, C. (1998). Dynamiques spatiales de l'industrialisation et devenir de la Belgique. *Le Mouvement Social*, 75–100.
109. Varrica, D., Dongarra, G., Sabatino, G., & Monna, F. (2003). Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy. *Environmental Geology*, 44(2), 222–230.
110. Vindimian, E. (1999). La biosurveillance de l'environnement. 9. *Congrès International de Métrologie*, 655–658. <https://ineris.hal.science/ineris-00972179/>
111. Vitousek, P. M., Aber, J. D., Howarth, R. W., Likens, G. E., Matson, P. A., Schindler, D. W., Schlesinger, W. H., & Tilman, D. G. (1997). HUMAN ALTERATION OF THE GLOBAL NITROGEN CYCLE: SOURCES AND CONSEQUENCES. *Ecological Applications*, 7(3), 737–750. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1997\)007\[0737:HAOTGN\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(1997)007[0737:HAOTGN]2.0.CO;2)
112. Volokh, A. A., Gorbunov, A. V., Revich, B. A., Gundorina, S. F., Frontas'eva, M. V., & Chen, S. P. (1989). *The phosphorus fertilizer production as a source of rare-earth elements pollution of the environment*. Joint Inst. for Nuclear Research. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:21063395
113. Walter, A.-V., Flicoteaux, R., Parron, C., Loubet, M., & Nahon, D. (1995). Rare-earth elements and isotopes (Sr, Nd, O, C) in minerals from the Juquiá carbonatite (Brazil): Tracers of a multistage evolution. *Chemical Geology*, 120(1–2), 27–44.
114. Wang, C., Zhu, W., Wang, Z., & Guicherit, R. (2000). Rare earth elements and other metals in atmospheric particulate matter in the western part of the Netherlands. *Water, Air, and Soil Pollution*, 121, 109–118.

115. Waring, R. H., & Running, S. W. (1998). *Forest ecosystems: Analysis at multiple scales*. <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/19990600810>
116. Wolterbeek, B. (2002). Biomonitoring of trace element air pollution: Principles, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution*, 120(1), 11–21.
117. Wu, J., Gong, Z., Jin, Q., Zhang, M., & Huang, C. (2024). Enhanced enrichment of rare earth elements during pedogenesis under subtropical climate. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 24(4), geochem2024-024. <https://doi.org/10.1144/geochem2024-024>
118. Xiao, Q., Geng, G., Xue, T., Liu, S., Cai, C., He, K., & Zhang, Q. (2022). Tracking PM_{2.5} and O₃ Pollution and the Related Health Burden in China 2013–2020. *Environmental Science & Technology*, 56(11), 6922–6932. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04548>
119. Zhang, F.-S., Yamasaki, S., & Kimura, K. (2001). Rare earth element content in various waste ashes and the potential risk to Japanese soils. *Environment International*, 27(5), 393–398.

Annexes

Annexe 1 : Cartes des indices et repartitions de terres rares en Wallonie

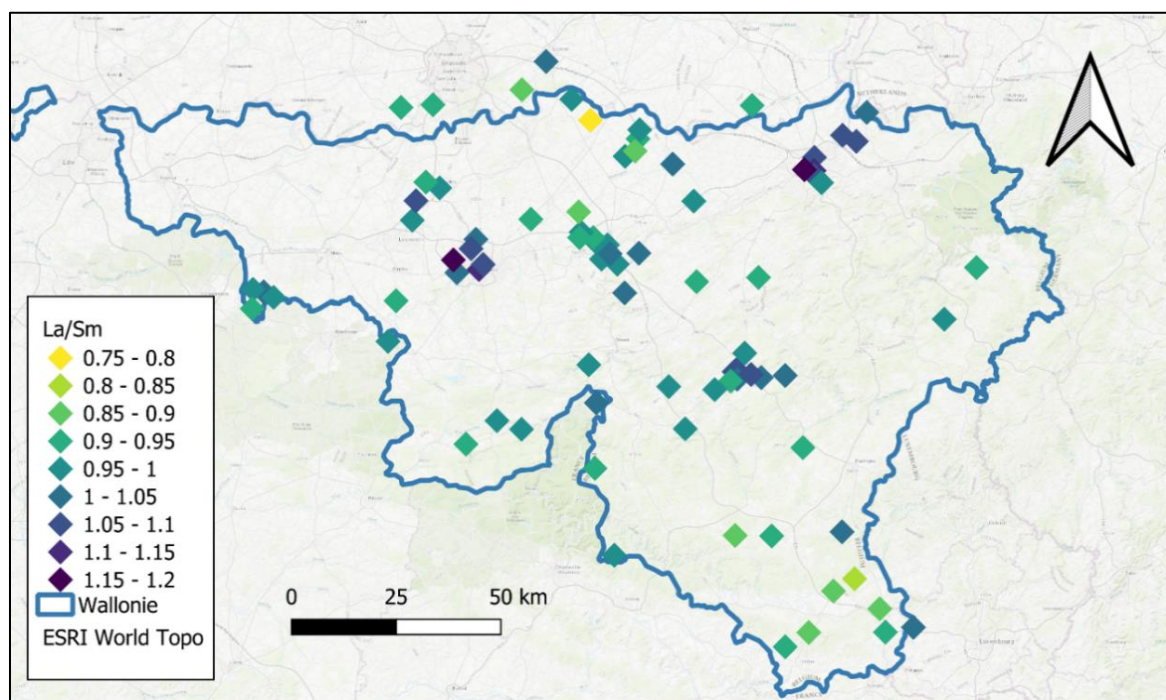


Figure 46 : Distribution intensité La/Sm en Wallonie

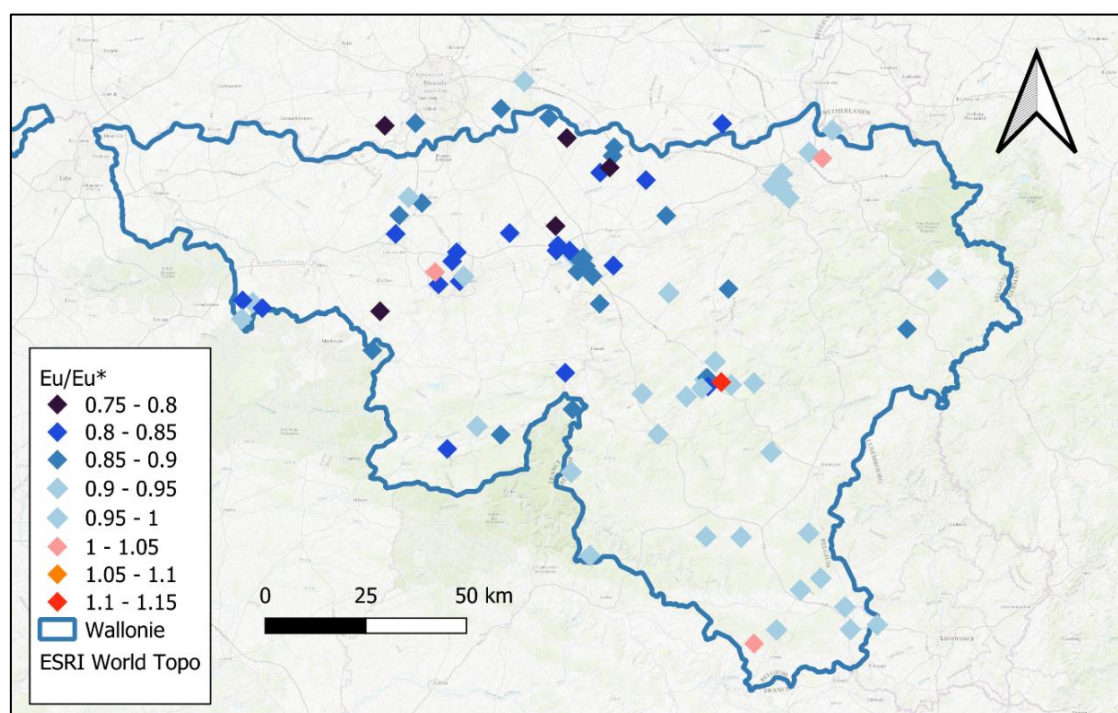


Figure 47 : Distribution intensité Eu/Eu* en Wallonie

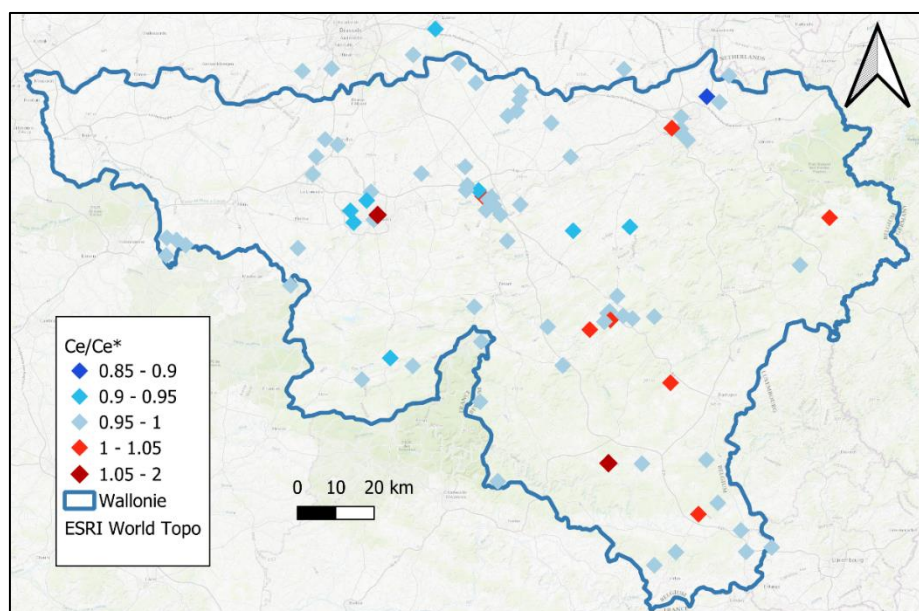


Figure 48 : Distribution intensité Ce/Ce* en Wallonie

Annexe 2 : Diagramme ternaire des indices en fonction de l'occupation du sol

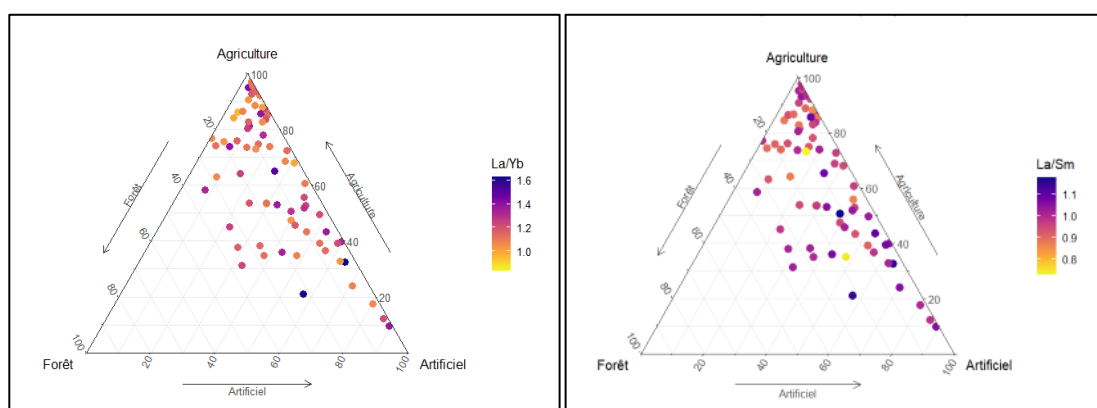


Figure 49 : La/Sm et La/Yb des échantillons de lichens selon l'occupation du sol à partir d'une zone tampon de 200m.

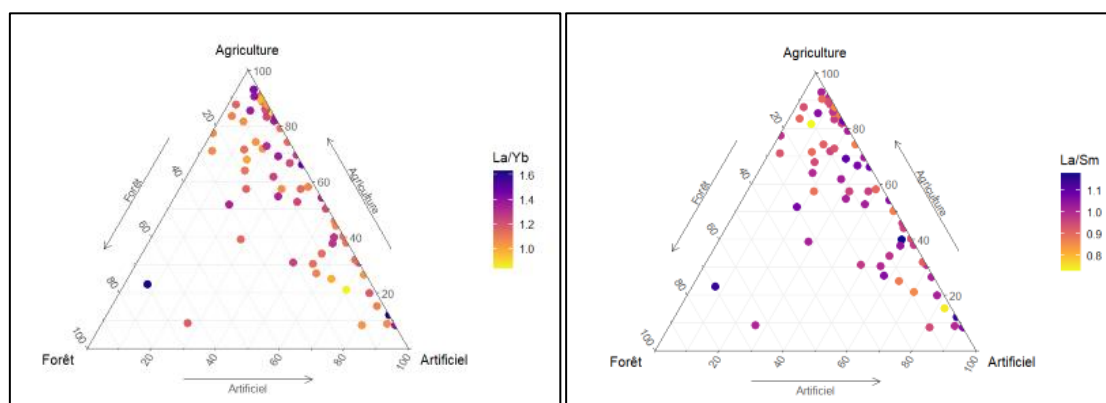


Figure 50 : La/Sm et La/Yb des échantillons de lichens selon l'occupation du sol à partir d'une zone tampon de 50m.

Annexe 3 : Indices en fonction de la répartition des substrats

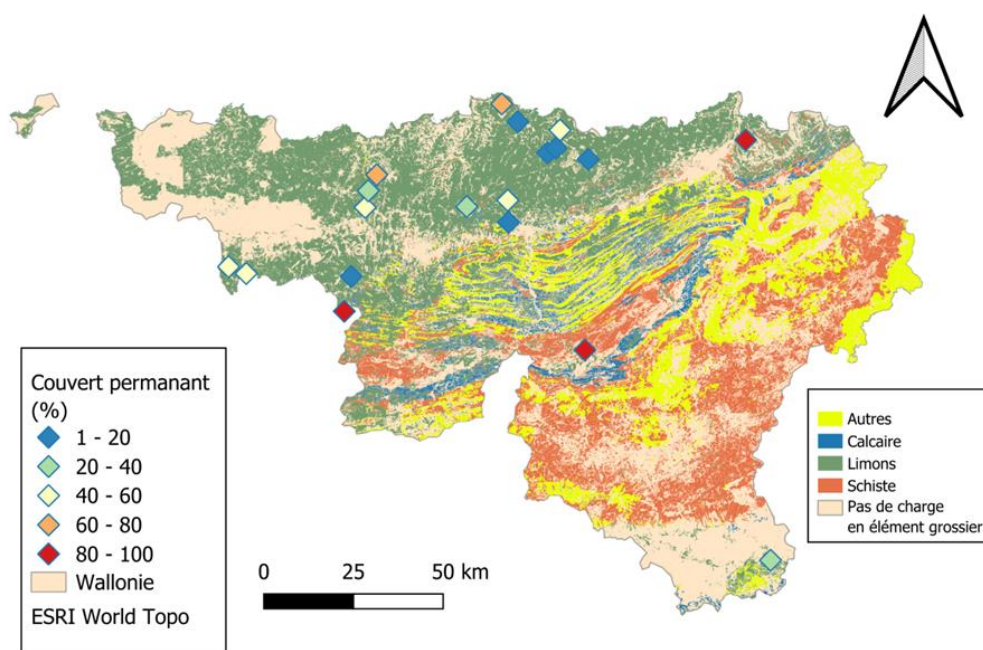


Figure 51 : Échantillons sur sol limoneux dans des zones avec 70 % de couvert herbacé, analysés en fonction du pourcentage de couvert permanent et du type de substrat.

Annexe 4 : Tableau des indices de 4 villes en Wallonie

Ville	μ_{Eu/Eu^*}	σ_{Eu/Eu^*}	μ_{Ce/Ce^*}	σ_{Ce/Ce^*}	$\mu_{\Sigma TR}$	$\sigma_{\Sigma TR}$	$\mu_{La/Yb}$	$\sigma_{La/Yb}$	$\mu_{La/Sm}$	$\sigma_{La/Sm}$
Namur	0.85	0.03	0.97	0.02	55.29	21.00	1.16	0.08	0.98	0.03
Liège	0.93	0.02	0.96	0.04	34.37	7.34	1.42	0.13	1.07	0.06
Marche-en-Famenne	0.91	0.04	0.99	0.02	43.72	24.33	1.23	0.09	1.01	0.05
Charleroi	0.87	0.08	0.98	0.05	28.65	21.03	1.29	0.19	1.08	0.07

Tableau 3 : Moyenne des indices des sites aux sein de 4 villes de Wallonie

Annexe 5 : emplacement des échantillons proches de carrières



Figure 52 : Emplacement d'un échantillon lichen proche d'une carrière de calcaire

Traçage des dépôts atmosphériques en Wallonie par l'étude des terres rares dans les lichens

Caucheteux Bastien

En Wallonie, l'étude de la pollution atmosphérique en terres rares (TR) reste peu explorée, alors même que ces éléments constituent des traceurs prometteurs de l'impact des activités humaines dans les dépôts atmosphériques. Ce mémoire s'appuie sur la bioaccumulation par les lichens, et plus précisément sur l'espèce *Xanthoria parietina*, afin d'évaluer l'origine et l'évolution temporelle des TR atmosphériques. Deux séries de données ont été mobilisées : 124 échantillons récents répartis sur l'ensemble de la Wallonie, dont 42 disposaient d'un équivalent historique collecté entre 1955 et 1986 dans les herbiers de l'ULiège et de l'UCLouvain. Les concentrations de 14 terres rares ont été mesurées par ICP-MS après normalisation aux valeurs de la croûte continentale supérieure (UCC).

Les résultats révèlent une signature géochimique influencée par la lithologie régionale (principalement schistes et limons), mais également modifiée par des apports anthropiques. En zones urbaines et fortement artificialisées, les lichens présentent des enrichissements en terres rares légères (La, Ce, Nd), notamment à Liège et Charleroi, suggérant l'influence du trafic routier, des poussières fines et des activités industrielles. En milieu agricole, les sols limoneux apparaissent comme des vecteurs majeurs de TR, probablement en raison de l'érosion liée au travail du sol. L'analyse des échantillons historiques met en évidence un changement dans les sources de pollution : les profils anciens reflètent une forte influence du charbon, tandis que les profils actuels s'orientent vers des émissions liées aux moteurs thermiques. Ce travail constitue une première application de ce type en Belgique et ouvre la voie à une meilleure compréhension des sources naturelles et anthropiques de TR dans l'atmosphère.