



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THÈSE

**Pour obtenir le grade de docteur délivré par
L'Université de Lorraine
Spécialité : Sciences agronomiques**

présentée et soutenue publiquement par
Émeline LEQUY

Le 10/12/2012

**Dépôts atmosphériques particuliers sur les écosystèmes forestiers de la
moitié nord de la France : influence sur les cycles biogéochimiques**

Directeur de thèse : Marie-Pierre TURPAULT

Jury

Mme Anna AVILA , Chercheur, CREAM, Université Autonome de Barcelone, Espagne	Rapporteur
M. Patrice CODDEVILLE , Professeur, Dpt. Chimie&Environnement, Mines de Douai	Rapporteur
M. Gilles BERGAMETTI , Directeur de recherches, LISA, Université Paris XII	Examineur
M. Olivier MASSON , Chargé de recherches, IRSN, Cadarache	Examineur
M. Manuel NICOLAS , Ingénieur responsable RENECOFOR, ONF	Examineur
M. Guillaume ECHEVARRIA , Professeur, LSE, Université de Lorraine	Examineur
M. Sébastien CONIL , Ingénieur Environnement, ANDRA	Examineur
Mme Marie-Pierre TURPAULT , Directeur de recherches, BEF, INRA Nancy	Directeur de thèse

UR 1138 – Biogéochimie des Écosystèmes Forestiers

INRA Nancy – 54280 Champenoux

What goes up must go down
(Tout ce qui monte doit redescendre)

Isaac Newton

Résumé

Quantifier la totalité des apports atmosphériques, notamment particulaires, est nécessaire pour mieux comprendre les cycles biogéochimiques en vue d'une gestion durable des écosystèmes forestiers. En effet, l'intensification des récoltes de bois-énergie induit une pression nutritive supplémentaire sur les forêts.

Le but de ce travail est de combler les lacunes concernant le dépôt atmosphérique particulaire (taux de dépôt, composition minéralogique et chimique), ainsi que d'étudier son influence sur les cycles biogéochimiques forestiers. Pour ce faire, un échantillonnage de 2 ans a été mis en place dans 4 hêtraies de la moitié Nord de la France. Un développement métrologique a été nécessaire pour concevoir les capteurs hors et sous canopée et pour séparer les particules de la phase dissoute puis compartimenter le dépôt particulaire en fonction du modèle conceptuel organo-minéral établi dans cette étude. Les résultats obtenus valident ce modèle et montrent (i) un taux de dépôt annuel de $19 \pm 3 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ de minéraux peu solubles témoignant d'origines diverses, (ii) des flux de nutriments inférieurs à ceux des dépôts dissous et de l'altération des minéraux du sol mais qui contribuent à améliorer la fertilité des forêts, (iii) un captage supplémentaire induit par la canopée et (iv) une dissolution des particules minérales lors de leur transport atmosphérique qui enrichit les précipitations en nutriments.

Un échantillonnage optimisé sur le long terme est indispensable pour confirmer et préciser les tendances observées, en particulier concernant les épisodes de très fort dépôt particulaire et le dépôt sous la canopée.

Mots clés : taux de dépôt, métrologie, compartimentation du dépôt, minéralogie, effet canopée ; flux d'éléments atmosphériques, disponibilité des nutriments ; sylviculture durable.

Atmospheric particulate deposition on forest ecosystems in the North of France: influence on their biogeochemical cycles

Abstract

Quantifying the little-known inputs of atmospheric particulate deposition (APD) is critically important for a sustainable management of forest ecosystems. Indeed, harvesting and subsequent nutrient losses are going to increase so as to meet the demand in renewable energy, including fuel-wood.

This work aims at filling this gap by (i) describing the deposition rate, mineralogical and chemical compositions of APD and (ii) evaluating the influence of APD nutrient inputs on forest biogeochemical cycles. To do so, 4 beech stands in North French forests were equipped for a 4-week sampling. After a metrological development, samplers out of and below canopy were used for a 2-year sampling, as well as methods to separate APD from atmospheric dissolved deposition. These methods were conceived to separate the organic and mineral fractions of APD according to the conceptual model designed in this work. My results validated this model and indicated (i) a quite constant deposition rate of $19 \pm 3 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{year}^{-1}$ of hardly soluble minerals over the North of France, made of various minerals suggesting heterogeneous sources of particles, (ii) nutrient inputs inferior to those of atmospheric dissolved deposition and soil weathering, but improving ecosystem fertility, (iii) an interception effect of the canopy, and (iv) the dissolution of mineral particles in the atmosphere which enriched atmospheric dissolved deposition in nutrients.

Extending and optimizing the sampling would allow confirming and clarifying these results, especially concerning high atmospheric load periods and APD below canopy.

Keywords: deposition rates, metrology, compartments of atmospheric deposition, mineralogical composition, influence of canopy, flux of atmospheric elements, nutrient bioavailability, sustainable forest management.

Aide-mémoire & Glossaire

1. Terminologie atmosphérique définie hors de cette thèse

Mécanismes de dépôt

Dépôt humide : ensemble des processus par lesquels des composés atmosphériques sont transférés à la surface terrestre à l'aide des précipitations (pluie ou neige), (i) dissolution des gaz atmosphériques dans les hydrométéores, (ii) entraînement des particules assurant la condensation de l'eau atmosphérique sous forme de nuage et (iii) entraînement des particules en suspension dans l'atmosphère lorsque ces dernières entrent en contact avec les hydrométéores à l'intérieur et en dessous du nuage (Seinfeld and Pandis, 2006).

Dépôt sec : ensemble de mécanismes physiques assurant le transfert direct de composés atmosphériques à la surface terrestre en l'absence de précipitation (Seinfeld and Pandis, 2006).

Dépôt occulte : transfert de composés atmosphériques présents dans le brouillard ou la rosée sur une surface.

Composés atmosphériques

Aérosol : ensemble de particules solides ou liquides en suspension dans un milieu gazeux et dont la vitesse de chute est négligeable

PM (PM10, PM2.5, PM1) : matière particulaire en suspension dans l'atmosphère (de l'anglais Particulate Matter). PM10, PM2.5 et PM1 correspondent à des PM de diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 10, 2,5 et 1 μm , respectivement.

2. Terminologie atmosphérique propre à cette thèse : la compartimentation du dépôt au moment de l'échantillonnage

Dans un souci d'étude écosystémique, cette thèse ne vise pas à décrire la fraction particulaire arrivant au moment de son dépôt, mais au moment de l'échantillonnage après un certain délai d'attente dans le collecteur. En outre, la limite du dépôt dissous a été fixée à 0,45 μm par convention par rapport aux analyses des eaux de pluie dans les écosystèmes forestiers.

Dépôt atmosphérique total : arrivée de tous les composés atmosphériques (éléments dissous, gaz, particules ...) par dépôt humide (pluie ou neige), sec (en absence de pluie) ou occulte (rosée ou brouillard), comprenant le dépôt atmosphérique dissous (<0,45 μm) et le dépôt atmosphérique particulaire.

Dépôt atmosphérique dissous : dépôt des composés atmosphériques inférieurs à 0,45 μm dans les prélèvements de précipitations dans les réseaux de mesures.

Dépôt atmosphérique particulaire (APD, de l'anglais Atmospheric Particulate Deposition) : dépôt des composés atmosphériques particuliers (non dissous), minéraux ou organiques.

- **APD_o :** dépôt atmosphérique particulaire hors canopée (**o, de l'anglais openfield**)
- **APD_t :** dépôt atmosphérique particulaire dans les pluviollessivats (**t, de l'anglais throughfall**)

Dépôt éolien (ADD, de l'anglais Aeolian Dust Deposition) : partie minérale du dépôt atmosphérique particulaire, issue de l'érosion de la croûte terrestre

- **Dépôt éolien soluble (S-ADD, de l'anglais Soluble Aeolian Dust Deposition) :** minéraux se dissolvant rapidement (forte constante de dissolution), en fonction des conditions biotiques et abiotiques.
- **Dépôt éolien peu soluble (H-ADD, de l'anglais Hardly soluble Aeolian Dust Deposition) :** minéraux se dissolvant lentement (faible constante de dissolution), en fonction des conditions biotiques et abiotiques.
- **ADD_c (c pour canopée ou canopy en anglais) :** éventuel supplément d'ADD dans les pluviollessivats dus au probable captage par interception de dépôts secs et occultes par la canopée.

Dépôt particulaire organique (POM, de l'anglais Particulate Organic Matter) : partie organique du dépôt atmosphérique particulaire, constitutive de la charge atmosphérique en dehors du milieu forestier (molécules organiques, micro-organismes, spores, pollen...)

Dépôt organique forestier (FOM, de l'anglais Forest Organic Matter) : enrichissement en matière organique de l'APD par interaction avec le couvert forestier (abrasion des tissus végétaux, pollutions par des micro-débris végétaux, etc).

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

NILU : institut norvégien pour la recherche sur l'air

ONF : Office National des Forêts

OPERA : Observatoire PERmanent de la RAdioactivité

RENECOFOR/CATAENAT : Réseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers/
Charge d'Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes NAturels Terrestres

SOERE : Systèmes d'Observation et d'Expérimentation, sur le long terme, pour la Recherche en
Environnement

Sommaire

Résumé	3
Abstract	4
Aide-mémoire & Glossaire.....	5
Avant propos	11
1. Introduction.....	13
1.1. Contexte du sujet d la thèse.....	13
1.1.1. Les enjeux socio-économiques des forêts françaises	13
1.1.2. L'importance de connaître et comprendre le fonctionnement des écosystèmes forestiers	13
1.2. Etat de l'art : le dépôt atmosphérique particulaire.	17
1.2.1. Terminologie & précision des termes utilisés dans cette thèse	19
1.2.2. Origines des particules atmosphériques	20
1.2.3. Composition des PM en suspension	21
1.2.4. Présentation des principaux réseaux de mesures de PM et de dépôt atmosphérique en France	22
1.2.5. Le dépôt atmosphérique total	24
2. Objectifs d'études & stratégies d'échantillonnage et d'analyse	29
2.1. Objectifs de cette thèse	29
2.2. Stratégie d'échantillonnage & d'analyse	30
2.2.1. Stratégie d'échantillonnage	31
2.2.2. Stratégie de prélèvement et de compartimentation de l'échantillon	33
3. Matériel et méthodes.....	35
3.1. Sites d'étude.....	35
3.2. Dispositifs de captage de dépôts atmosphériques particuliers	36
3.2.1. Collecteurs hors couvert.....	36
3.2.2. Collecteurs sous canopée	38
3.2.3. Synthèse du dispositif de captage dans les sites d'étude.....	40
3.2.4. Inter-comparaison des collecteurs hors et sous canopée	40
3.3. Les protocoles de traitement des échantillons	40
3.3.1. Protocole « H-ADD ».....	41
3.3.2. Protocole « APD ».....	41
3.3.3. Calcul des taux de dépôts	41
3.3.4. Validation des protocoles	43
3.4. Analyse des échantillons	43
3.4.1. Analyse du dépôt atmosphérique dissous.....	43
3.4.2. Détermination de la matière organique dans les échantillons	43
3.4.3. Caractérisation du dépôt éolien H-ADD : minéralogie et chimie	43
3.4.4. Etude exploratoire des transferts de l'APD par les feuilles	45
4. Synthèse des résultats principaux de la thèse.....	46
4.1. Compartimentation du dépôt et validation des termes du modèle conceptuel (Article II)	46
4.2. Dépôt hors couvert (Article III)	47
4.2.1. Taux de dépôt	47
4.2.2. Minéralogie	49
4.2.3. Composition chimique des APD _o des 4 sites d'étude	50
4.2.4. Apports d'éléments majeurs dans les 4 sites d'étude	51
4.3. Relations entre le dépôt dissous et le dépôt particulaire (Article IV)	52

4.3.1. Comparaison des dépôts dissous hors canopée (<0,45 µm) de ma thèse et du réseau RENECOFOR.....	52
4.3.2. Relation entre les dépôts dissous et particulaires dans les 4 sites d'étude de ma thèse	53
4.4. Variations des dépôts H-ADD entre répétitions et entre types de collecteurs.....	54
4.4.1. Variabilité entre répétitions d'un même type de collecteur	54
4.4.2. Variabilité entre entonnoirs et gouttières	56
4.5. L'influence de la canopée sur l'APD (Article V)	57
4.5.1. Comparaisons des variations des taux de dépôt H-ADD hors canopée et dans les pluviollessivats.....	57
4.5.2. Effet de la canopée sur le dépôt APD, POM et ADD	58
4.5.3. Effet de la canopée sur le dépôt ADD	59
5. Discussion.....	64
5.1. Validation du modèle de dépôt hors canopée (Article II).....	64
5.2. Métrologie : avancées & limites (Article II & V).....	65
5.2.1. Variabilité entre répétitions et entre types de collecteurs (Article V).....	65
5.2.2. Echantillonnage et préparation des échantillons (Articles II et V)	68
5.3. Origine des dépôts H-ADD et influence sur les taux de dépôts (Articles III et IV).....	69
5.3.1. Influence des émissions de particules sahariennes sur le dépôt atmosphérique particulaire dans deux sites d'étude	69
5.3.2. Le cas de l'éruption volcanique de l'Eyjafjöll en avril 2010	70
5.3.3. Les particules sont issues majoritairement de l'érosion de sol de climat tempéré.....	70
5.3.4. Origine intra-site ou origine régionale des dépôts H-ADD	71
5.4. Variations spatio-temporelles du dépôt H-ADD dans la moitié Nord de la France (Article III) ..	72
5.4.1. Variations spatiales du taux de dépôt.....	72
5.4.2. Variations temporelles.....	72
5.5. Influence de la canopée sur l'APD _t et sa compartimentation (Article V).....	73
5.5.1. Au niveau des dépôts éoliens (ADD _t)	73
5.5.2. Au niveau des dépôts organiques (POM _t)	74
5.6. Conséquences du dépôt éolien sur le sol, apports d'éléments à l'écosystème & contribution dans les cycles (Articles II, III, IV et V).....	74
5.6.1. Dépôt éolien et contribution à la formation de sol	74
5.6.2. Apports d'éléments à l'écosystème forestier	75
Conclusion et perspectives	81
References.....	85
Remerciements	90
Articles	93

Avant propos

Ce manuscrit est articulé en 2 parties indépendantes. La première partie est une synthèse en français ; le premier paragraphe du manuscrit se donne pour but de présenter le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse ainsi que de définir les notions clés abordées tout au long de ce manuscrit, en particulier le dépôt éolien (ADD, d'après l'anglais Aeolian Dust Deposition) qui a fait l'objet d'une revue (article I). Cette thèse est en effet à l'interface de deux grandes thématiques scientifiques : le fonctionnement des écosystèmes forestiers et les sciences de l'atmosphère. Les notions de base propres à ces deux thématiques seront abordées de façon synthétique, notamment les cycles biogéochimiques, pour lesquels différents ouvrages y sont spécifiquement consacrés (Pédro et al., 2007). Le paragraphe suivant présente la démarche scientifique utilisée afin de répondre aux problématiques de la thèse. Enfin, les résultats seront décrits dans un paragraphe et discutés dans le suivant.

Le lecteur pourra au besoin se référer aux articles pour des détails non précisés dans la synthèse en français.

La deuxième partie regroupe les 5 articles rédigés en anglais au cours de cette thèse, dont un a été publié en mars 2012 et 4 sont en préparation au moment de la rédaction de ce manuscrit :

- Article I : Impacts of Aeolian dust deposition on European forest sustainability: A review.
- Article II : Complementary methods to determine the organo-mineral content in atmospheric particulate deposition in forest ecosystems.
- Article III : Aeolian dust deposition rates in Northern French forests and inputs to their biogeochemical cycles.
- Article IV : Relationship between atmospheric dissolved deposition and Aeolian Dust deposition in French forests.
- Article V : Atmospheric particulate deposition influenced by tree canopy in beech forests in the North of France.

1. Introduction

1.1. Contexte du sujet d la thèse

1.1.1. Les enjeux socio-économiques des forêts françaises

Les forêts françaises occupent la 3^{ème} place des forêts européennes avec 16,3 millions d'hectares en métropole (soit un taux de boisement de 29,7% de la surface territoriale), dont les deux tiers sont des forêts feuillues (Inventaire Forestier National IFN 2011). Les écosystèmes forestiers sont généralement les moins anthropisés et ont une grande importance pour la gestion du territoire. Les principaux biens et services qu'ils fournissent sont :

- Economiques (production de bois pour les filières bois-énergie et bois-matériau comme l'ameublement, la construction, le papier...) : de la gestion forestière à la transformation de bois, la filière emploie plus de 450 000 employés. Le recours au bois-énergie, bien qu'actuellement minoritaire dans le bouquet énergétique français, devrait considérablement augmenter dans les prochaines décennies d'après la FAO (Food and Agriculture Organization) (Mantau et al., 2010) ;
- Sociaux : les forêts aménagées sont équipées de sentiers pédestres et VTT favorisant la découverte de ce milieu naturel, et accueillent les activités de chasse ;
- Environnementaux (biodiversité, qualité des eaux, des sols, de l'air, stockage du carbone...) : les forêts hébergent une multitude d'espèces végétales et animales, participent au stockage de carbone, régulent la circulation des eaux douces (atténuation des fluctuations de débits des rivières) et contribuent à leur qualité (filtration des polluants, alimentation des nappes phréatiques), ou encore protègent les sols de l'érosion par exemple.

Dans le contexte actuel de demande croissante en ces services et ressources, les forêts sont soumises à une forte pression de production. Une sylviculture durable doit permettre de répondre à la demande en bois et en services non marchands tout en assurant la pérennité de l'écosystème forestier et de son fonctionnement.

1.1.2. L'importance de connaître et comprendre le fonctionnement des écosystèmes forestiers

Les forêts sont un écosystème ambivalent, capable de produire un fort tonnage de biomasse avec des ressources dans le sol plus faibles que les cultures en champ, grâce à une très bonne gestion des nutriments dans les cycles biogéochimiques (Ranger et al., 1995). En revanche, les forêts montrent une grande fragilité sous des conditions de déficits hydriques, d'apports atmosphériques acides, de ravageurs et/ou d'intensification de la sylviculture (Pédro et al., 2007), de surcroît sur sol sensible et pauvre en éléments nutritifs (Ca ou Mg, en particulier). Cette fragilité a notamment été révélée par l'observation d'un dépérissement des forêts dans les années 1980 et 90 imputé, un peu trop rapidement, aux seules « pluies acides » (Da Lage and Arnould, 1993). Heureusement, cet état est réversible comme le montre l'amélioration actuelle de l'état des forêts.

Qui plus est, de nouvelles pressions vont s'exercer sur la forêt dans les années à venir. Outre l'effet des changements climatiques, l'intensification de la sylviculture est prévisible avec l'exportation des rémanents¹. L'utilisation croissante de rémanents à des fins de bioénergie augmente considérablement les exportations de nutriments à l'échelle de l'écosystème forestier car ils sont très concentrés en éléments minéraux par rapport au tronc (Ranger et al., 1996).

Face à ces pressions supplémentaires, il est indispensable de quantifier plus précisément les flux de nutriments entrant dans les écosystèmes forestiers et disponibles pour la production de biomasse.

Comprendre le fonctionnement des écosystèmes forestiers est une clé pour définir une sylviculture durable. En particulier, la quantité d'éléments disponibles pour la croissance des arbres doit être connue, de même que les effets de la sylviculture sur la santé des forêts. C'est pourquoi la forêt fait l'objet de multiples études, notamment concernant les cycles biogéochimiques et la nutrition des essences exploitées.

Les cycles biogéochimiques des écosystèmes forestiers décrivent la circulation permanente des éléments entre les différents compartiments de l'écosystème (Ranger et Turpault, 1999) : atmosphère, arbres, minéraux du sol, solution du sol, micro-organismes du sol, matière organique du sol (Figure 1). On distingue trois sous-cycles :

- le cycle géochimique ouvre l'écosystème forestier sur l'extérieur. Il renouvelle les stocks d'éléments par dépôts atmosphériques et altération des minéraux du sol. Ce cycle intègre aussi les pertes d'éléments par drainage ou immobilisation dans la biomasse (puis exportation après coupe). La majorité des travaux de cette thèse s'inscrit dans ce cycle.
- le cycle biologique, interne à l'écosystème, comprend le recyclage et la remise en circulation des éléments entre les arbres et le sol : prélèvement, récréation², chutes et décomposition de litière, ...
- le cycle biochimique, interne à l'arbre, regroupe les phénomènes de translocation des éléments à l'intérieur de l'arbre, généralement des organes les plus vieux vers les plus jeunes.

¹ Branches ou petit bois qui restent sur le sol après une exploitation (et sont ensuite décomposés dans la litière, contribuant au recyclage des nutriments dans le cycle biologique)

² Eléments issus de l'échange d'ion entre les ions de la pluie incidente et ceux des vacuoles des cellules végétales des feuilles de la canopée

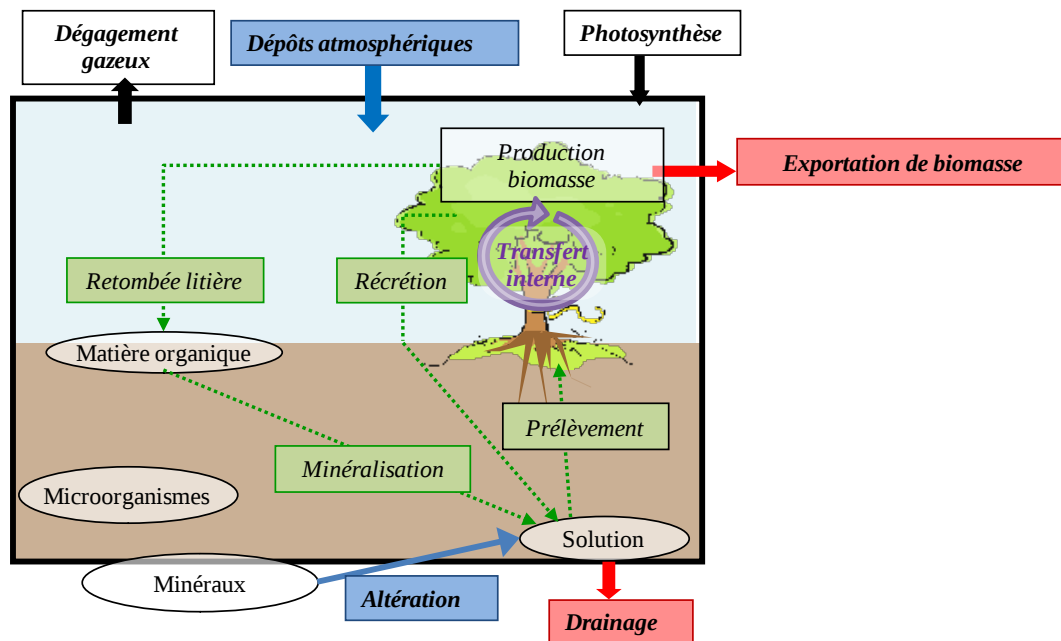


Figure 1 : Les cycles biogéochimiques dans les écosystèmes forestiers comprennent (i) le sous-cycle biochimique, c'est-à-dire les transferts internes dans les arbres (en violet), (ii) le sous-cycle biologique, c'est-à-dire la circulation d'éléments entre sol et arbre (transferts en vert) et (iii) le sous-cycle géochimique, c'est-à-dire les échanges avec l'extérieur de l'écosystème (flèches noires, rouges et bleues). Pour les nutriments Ca, Mg, K et P, les entrées sont en bleu et les sorties en rouge. Schéma adapté de Ranger et Turpault (1999).

La régulation de ces cycles est soumise à de nombreux facteurs et n'est pas encore bien connue. Ces facteurs sont naturels (climat, roche mère et sol, activité biologique et mise à disposition des nutriments) et/ou anthropiques (sylviculture, modification des équilibres du carbone, de l'azote et du soufre par pollution atmosphérique ou « pluies acides ») (Pédro et al., 2007).

Les sols forestiers sont fréquemment acides et pauvres (Badeau et al., 1999). Cette pauvreté des sols en nutriments, en particulier Ca, K, Mg et P, aboutit à des flux d'altération des minéraux du sol très faibles. De plus, pour des raisons économiques, ils ne sont qu'exceptionnellement fertilisés. De ce fait, la croissance des arbres forestiers est limitée par la rareté de ces nutriments : **toutes les sources de nutriments sont donc essentielles à la durabilité de ces écosystèmes forestiers.**

Malgré une gestion optimale des nutriments dans l'écosystème forestier, incluant leur recyclage dans les cycles biologique et biochimique, les apports atmosphériques et l'altération des minéraux du sol peuvent ne pas suffire à soutenir la fertilité de sols forestiers si l'exportation de biomasse est trop importante.

Les bilans entrées-sorties sont un outil diagnostique de la fertilité des sols adapté à la gestion forestière (Ranger and Turpault, 1999) :

Bilan = Apports atmosphériques + Altération des minéraux du sol - Exportation de biomasse - Pertes par drainage.

Une gestion durable optimale des forêts est indiquée par un bilan neutre, où les entrées sont égales aux sorties. En cas de bilan entrées-sorties négatif, une révision des pratiques sylvicoles est à envisager, par exemple l'allongement de la révolution³ ou le maintien des rémanents sur le sol.

Une littérature abondante porte sur la quantification des flux utilisés pour le bilan entrées-sorties. En particulier, l'altération des minéraux du sol est difficile à quantifier car elle dépend de paramètres abiotiques (minéralogie, granulométrie des minéraux, température...), biotiques (activité microbienne, influence de la rhizosphère) et inhérents à l'écosystème (possibilités d'interaction entre les communautés bactériennes et les minéraux du sol forestier, par exemple).

Afin de mieux comprendre les cycles biogéochimiques forestiers, la quantification précise des dépôts atmosphériques fait partie des axes de recherche à améliorer suggérés par Pédro (2007). En effet, seuls les dépôts dissous au moment du prélèvement (de diamètre inférieur à 0,45 µm) sont pris en compte dans les réseaux de suivi des écosystèmes forestiers comme RENECOFOR⁴ ou le SOERE⁵ F-ORE-T⁶. Ces dépôts atmosphériques dissous sont la somme des dépôts humides arrivés avec les précipitations, des dépôts secs et occultes (déposés sur les feuilles et branches puis lessivés par la pluie et échantillonnés sous la canopée dans le pluviollessivat). **La canopée exerce ainsi un effet d'interception sur les dépôts atmosphériques (< 0,45 µm) secs et occultes** (De Schrijver et al., 2007; Petroff et al., 2008; Staelens et al., 2008).

Les dépôts atmosphériques particuliers (APD d'après l'anglais Atmospheric Particulate Deposition), c'est-à-dire les dépôts particuliers solides supérieurs à 0,45 µm, sont actuellement un flux méconnu que ce soit en quantité, en contenu de nutriments ou en biodisponibilité (

Figure 2). Les flux de nutriments issus de l'altération des minéraux des sols et des dépôts atmosphériques sont assez faibles. Les flux de nutriments issus des dépôts particuliers pourraient donc être d'importance dans la nutrition de ces écosystèmes forestiers.

³ Nombre planifié d'années séparant la formation ou la régénération d'un peuplement forestier et le moment où ce peuplement est abattu

⁴ Réseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers

⁵ SOERE : Systèmes d'Observation et d'Expérimentation, sur le long terme, pour la Recherche en Environnement

⁶ F-ORE-T : Fonctionnement des écosystèmes forestiers

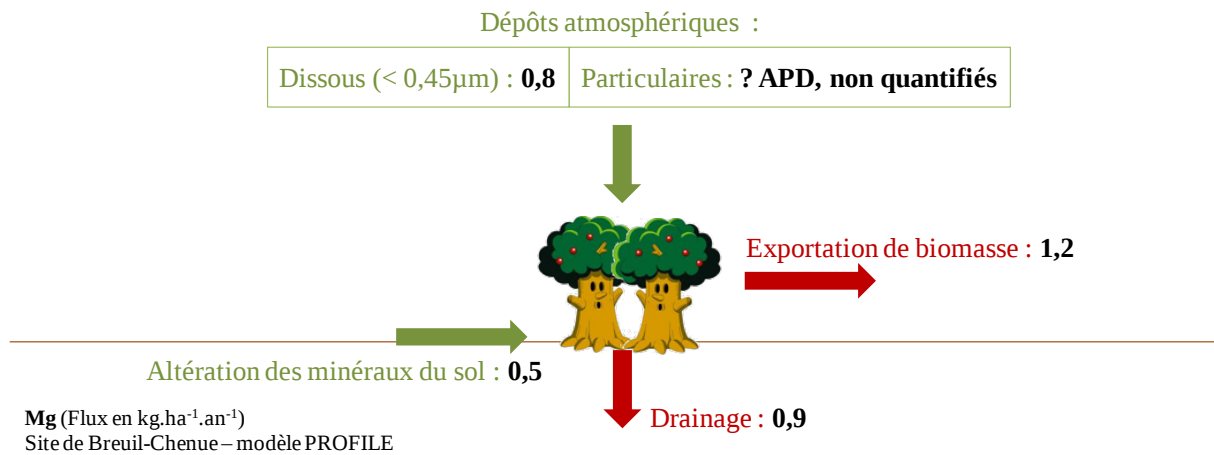


Figure 2 : Exemple des flux d'entrée et de sortie du magnésium (en $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$) pour un peuplement de 83-89 ans dans la hêtraie bourguignonne de Breuil sur Alocrisol (Alumic Cambisol; WRB FAO) d'après van der Heijden (Submitted). Le dépôt atmosphérique particulaire (APD) est le flux manquant qui va être mesuré dans cette thèse.

Cette thèse a donc pour objectif de **quantifier et caractériser le flux d'élément issus des dépôts atmosphériques particuliers (APD)**, mal connu en France en général et dans les forêts en particulier.

1.2. Etat de l'art : le dépôt atmosphérique particulaire.

Le dépôt atmosphérique trouve son origine dans la présence de composés en suspension dans l'atmosphère qui se déposent lors de conditions propices (§1.2.5.1). Les composés atmosphériques proviennent des émissions de sources multiples suivies d'un transport dans l'atmosphère (Figure 3). Ces sources sont naturelles (émissions biogéniques, embruns marins et érosion terrestre) ou anthropiques (combustion de biomasse à usage domestique et industriel, trafic, utilisation d'engrais, ...). Les espèces les plus réactives et solubles interagissent avec l'eau atmosphérique et se transforment dans l'atmosphère (dissolution 1) ou lors du dépôt (dissolution 2).

Après avoir précisé la terminologie employée dans les sciences de l'atmosphère et de l'écosystème, je préciserai les sources des composés atmosphériques et décrirai leur composition ainsi que les réseaux gérant leur étude et leur surveillance. Enfin je dresserai l'état de l'art du dépôt atmosphérique et en tirerai les problématiques associées dans les écosystèmes forestiers.

Introduction

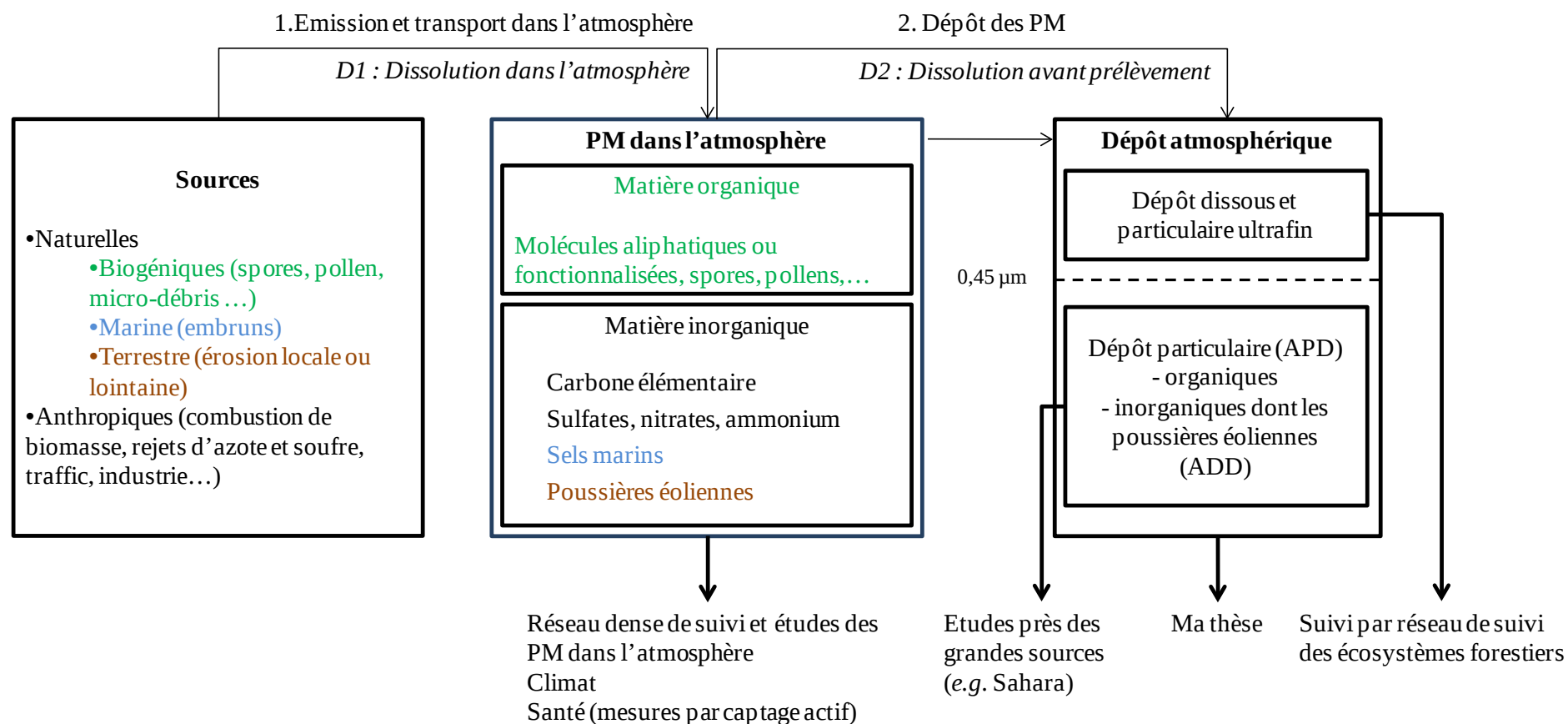


Figure 3 : (1.) Les sources d'émissions de particules atmosphériques alimentent l'atmosphère en composés en suspension de différentes natures (PM). (2.) Les PM se déposent lors de conditions propices et le dépôt atmosphérique est généralement prélevé et étudié dissous ($<0,45 \mu\text{m}$) ou particulaire ($>0,45 \mu\text{m}$). Le diamètre $0,45 \mu\text{m}$ fixe la limite, par convention, entre dépôt atmosphérique dissous et particulaire. Les flèches épaisses indiquent les études associées aux PM et au dépôt atmosphérique. D1 indique une première étape de dissolution des particules les plus solubles dans l'atmosphère et D2 indique une deuxième étape de dissolution des particules entre le moment du dépôt et celui du prélèvement.

1.2.1. Terminologie & précision des termes utilisés dans cette thèse

Cette partie a pour objectif de définir les principales notions de sciences atmosphériques utilisées dans cette thèse.

Aérosols et particules atmosphériques

L'atmosphère contient une grande diversité de composés formant un continuum granulométrique de la molécule à la centaine de micromètres, allant des gaz (78% de diazote et 21% de dioxygène) aux particules grossières, dites terrestres, issues de l'érosion de la croûte superficielle de la Terre ou des émissions volcaniques (voir 1.2.2 et Figure 3).

Le terme aérosol est largement utilisé dans la littérature atmosphérique et est défini comme « l'ensemble de particules solides ou liquides en suspension dans un milieu gazeux et dont la vitesse de chute est négligeable ». Les termes matière particulaire (PM) ou plus simplement particules, qu'elles soient minérales ou organiques, lui seront préférés dans la suite du manuscrit.

Matière particulaire PM., dépôt atmosphérique et dépôt éolien ADD

Suivant les disciplines, deux termes sont généralement utilisés pour qualifier les deux situations de ces particules solides : (i) **PM**, en suspension dans l'atmosphère ou (ii) dépôt atmosphérique particulaire (**APD**) (Figure 3).

Les sciences de l'atmosphère étudient généralement les concentrations de particules dans l'air et utilisent le terme "PM". Ces PM sont classées et étudiées selon leur diamètre aérodynamique : PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁, et font donc référence aux particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10, 2.5 et 1 µm, respectivement. Ces PM sont étudiées car elles sont impliquées dans la régulation du climat et posent des problèmes de santé publique (cf. encart suivant).

Encart : Implications majeures des PM

La matière particulaire PM en suspension dans l'atmosphère est largement étudiée car elle intervient dans des thématiques très éloignées comme le climat et la santé (humaine).

Les particules atmosphériques jouent de nombreux rôles complexes dans le système climatique. Elles affectent notamment le bilan radiatif par des effets directs de diffusion et d'absorption du rayonnement mais également par des effets indirects au travers des processus nuageux et de la formation des nuages en modifiant la fréquence d'occurrence de nuages, l'épaisseur des nuages et les quantités de précipitations (IPCC, 2007).

Au delà de leurs rôles climatiques, les particules atmosphériques ont également des impacts sur la qualité de l'air et des effets sanitaires associés.

L'inhalation de PM, en particulier des plus fines (inférieures à 2,5 µm), est reconnue dangereuse pour la santé humaine. En effet, ces PM, en particulier les plus fines, peuvent atteindre la région alvéolaire et altérer les échanges gazeux à l'intérieur des poumons. On attribue plus d'effets délétères sur la santé aux particules en suspension qu'aux autres polluants, et la liste des troubles engendrés par les PM est impressionnante : de l'accroissement de sensibilité aux allergènes aux infections respiratoires, aux cardiopathies et au cancer du poumon (Organisation Mondiale de la Santé).

Ces effets sanitaires sont un des enjeux majeurs des stratégies de contrôle de la qualité de l'air. En 2000 il a ainsi été estimé que les pollutions particulières étaient responsables de 288 000 décès

prématurés par an (EEA, 2007). Les gouvernements des pays européens ont donc développé des politiques pour assainir l'air ambiant notamment par l'abaissement des seuils de concentrations acceptables. La directive européenne 2008/50/CE a défini comme objectif pour l'horizon 2015 d'atteindre une moyenne annuelle de 30 et 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ de PM₁₀ et PM_{2.5}, respectivement, avec moins de 35 pics annuels de concentrations dépassant les 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ de PM₁₀.

Les sciences de l'écosystème étudient les dépôts d'éléments entrant dans l'écosystème. Ces éléments peuvent être (i) dissous dans les précipitations ou (ii) sous forme de particules solides, minérales ou organiques. On les nomme dépôts éoliens (**ADD**, d'après la dénomination anglaise **Aeolian Dust Deposition**). Pour cette raison, le terme ADD sera défini comme le dépôt atmosphérique de particules minérales solides, incluant celles d'origine terrestre (encore appelées poussières ou particules crustales).

Dans cette thèse, le dépôt atmosphérique particulaire (APD), comprenant une fraction minérale (ADD) et une fraction organique, sera défini à l'aide d'un modèle conceptuel présenté dans le paragraphe 1.2.5.2.

Après avoir évoqué les origines de ces particules, j'aborderai la composition de la matière particulaire (PM) en suspension dans l'atmosphère. Pour finir, je ferai une synthèse sur des dépôts atmosphériques de poussières (ADD) et leur impact sur les écosystèmes (Article I).

1.2.2. Origines des particules atmosphériques

Les PM, particules de matière en suspension dans l'air, sont d'origine marine (embruns marins), terrestre (érosion de la croûte terrestre), organique (spores, pollen, feux de forêts, ...) et anthropique (transports, industries, agriculture,...).

Les particules composant l'ADD sont terrestres et ont deux grandes origines possibles :

- les poussières issues des zones arides ou désertiques, ou encore cendres volcaniques, transportées sur de longues distances (comme ce fut le cas lors de l'éruption de l'Eyjafjöll en avril 2010) ;
- les particules de sol local remobilisées par l'érosion et les activités humaines, par exemple les travaux agricoles (notamment le labour), l'exploitation de carrières et les cimenteries ou les gros travaux de construction.

A l'heure actuelle les modèles indiquent que les flux mondiaux de poussières éoliennes sont dominés par les grandes zones désertiques d'Afrique du Nord, du Moyen-Orient et de l'Asie (Tanaka and Chiba, 2006).

Ces régions arides et non arables génèrent l'essentiel des émissions de poussières éoliennes avec une grande variation interannuelle d'émission, avec une production mondiale annuelle estimée entre 800 et 2000 millions de tonnes par an (Lawrence and Neff, 2009). **Les poussières sahariennes sont la principale source de particules atmosphériques d'origine terrestre : de 170 à 760 millions de tonnes par an (Goudie and Middleton, 2001).** Elles peuvent être transportées sur de longues

distances (Prospero et al., 1987; Swap et al., 1992) et permettent d'établir des connexions biogéochimiques entre les continents (Chadwick et al., 1999; Okin et al., 2004; Field et al., 2009).

1.2.3. Composition des PM en suspension

Les PM sont composées de matière organique et de matière minérale (Figure 3 et Figure 4).

Matière organique

La partie organique des particules atmosphériques est complexe et fait l'objet de plusieurs revues soulignant la difficulté de sa caractérisation globale. En outre, les méthodes d'analyses conditionnent les composés caractérisés : « perhaps to a larger extent than for any other component of the atmospheric aerosol, what we find in the organic fraction is to a large extent determined by how we look. » (Jacobson et al., 2000). Les particules organiques couvrent une large gamme de formes (moléculaire à organismique), de solubilité et de réactivité ; certaines peuvent se transformer dans l'atmosphère en composés organiques secondaires (Saxena and Hildemann, 1996; Jacobson et al., 2000; Seinfeld and Pankow, 2003).

D'après la thèse de Piot (2011), les molécules organiques en suspension dans l'atmosphère sont largement méconnues (à 80%), seuls quelques centaines de composés étant quantifiés. Ces molécules sont soit des longues chaînes aliphatiques, de type hydrocarbure, soit des chaînes carbonées plus petites et fonctionnalisées (acides carboxyliques, HAP, phtalates, alcools, voire sucres ou lipides), dont certains sont utilisés comme traceurs de la combustion de biomasse, comme le lévoglucosan (Simoneit et al., 1999). Les composés « biogéniques » sont les spores, pollens, bactéries et particules issues de l'abrasion des végétaux.

La quantité de matière organique atmosphérique (**OM** d'après l'anglais Organic Matter) est estimée à partir de la concentration totale de C avec un facteur correctif variable en fonction du type de composés (entre 1 et 2). Cette matière est généralement conséquente, supérieure à 30% en milieu rural espagnol, nord italien et autrichien (Yttri et al., 2007; Querol et al., 2009).

Matière inorganique

La partie inorganique des PM est aussi remarquablement hétérogène. Les PM inorganiques sont composées notamment de NO_x, de sulfates, de sels marins et de poussières éoliennes. Ces poussières éoliennes sont composées globalement des éléments Si, Al, Fe, Ca et Mg. Putaud et ses coauteurs (2004; 2010) proposent un ensemble de formules utilisant la concentration de ces éléments dans les PM₁₀ afin d'estimer la contribution de poussières éoliennes aux PM₁₀. Compte tenu des différentes techniques utilisées pour décrire cette fraction des PM₁₀, l'incertitude de ces estimations est grande.

Contribution relative des parties organiques et inorganiques au PM.

La répartition de ces éléments organiques et inorganiques varie en fonction de la taille de ces PM (Figure 4). Les mesures ou les calculs de chaque espèce chimique dans les différentes classes de PM

présentent des incertitudes (Putaud et al., 2004). Ainsi la partie indéterminée, c'est-à-dire la différence entre la masse totale de PM et la somme de ces espèces, est importante et variable en fonction de la taille des PM. La Figure 4 indique une grande variation de la matière organique, des sels marins et des poussières éoliennes entre les différentes classes de taille des PM.

La grande fraction indéterminée révèle la difficulté d'analyser la composition des PM. De plus, les PM de diamètre aérodynamique supérieur à 10 µm sont, à ma connaissance, étudiées dans une moindre mesure.

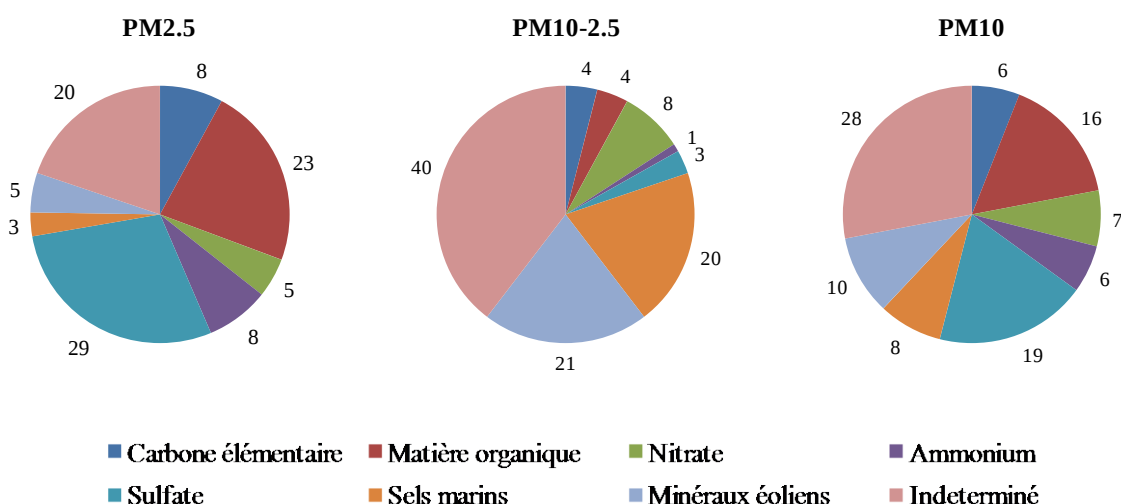


Figure 4 : contribution relative (en %) des différences espèces chimiques à la masse des PM2.5, PM10-2.5 et PM10 en milieu rural. Adapté de Putaud et al. (2004)

Les PM dans l'atmosphère sont donc composés de matériaux très divers organiques et inorganiques (des petites particules soufrées aux particules grossières d'origine terrestre, dit minéraux éoliens).

1.2.4. Présentation des principaux réseaux de mesures de PM et de dépôt atmosphérique en France

Le but n'est pas ici de dresser une liste exhaustive des différents réseaux et études de PM et dépôts atmosphériques, mais d'en donner une illustration avec quatre réseaux français importants.

1.2.4.1. Les AASQA

Du fait de l'implication des polluants atmosphériques, notamment les PM, sur la santé humaine, les pouvoirs publics français ont mis en place des réseaux de surveillance des PM en suspension dans l'atmosphère, en milieu rural et urbain. En France, cette surveillance est assurée par 26 AASQA (Agences Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air), et réunies au sein de la fédération Atmo (www.atmo-france.org).

Les AASQA assurent le suivi de différents polluants réglementés dans l'air dont les PM₁₀ et PM_{2,5}. Les résultats des mesures sont disponibles sur les sites des AASQA. Elles ont aussi la charge de déclencher les procédures d'information et d'alerter les pouvoirs publics en cas de dépassement des seuils réglementaires. Le matériel de mesure utilisé par les AASQA répond aux normes européennes. Elles participent aussi au développement des connaissances concernant la spéciation des particules fines au travers de projets de recherche et de campagnes de diagnostics.

1.2.4.2. Observatoire MERA (Mesure et Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance).

Ce réseau est la contribution française au réseau européen EMEP (European Monitoring and Evaluation Program) coordonné par le NILU (institut norvégien pour la recherche sur l'air) et mené dans le cadre de la Convention de Genève sur la pollution de l'air à longue distance et transfrontalière. Trois des 9 sites du réseau MERA, coordonné par l'Ecole des Mines de Douai, mesurent les particules en suspension dans l'air (PM₁₀ et PM_{2,5}) avec des capteurs actifs⁷ et le dépôt humide de polluants soufrés et azotés, carbone élémentaire et carbone organique, matière inorganique, HAP et métaux lourds. La logistique et la partie technique de ce réseau est gérée par les AASQA (Agences Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air), et financée par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et de l'Energie avec le concours de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie).

1.2.4.3. Réseau OPERA (Observatoire PERmanent de la RAdioactivité).

Le réseau OPERA, piloté par l'IRSN, a pour objectif de mesurer la radioactivité ambiante de fond. Il regroupe 9 stations situées en milieu rural et ouvert. Ces stations comprennent des échantillonneurs à très grand débit pour collecter les aérosols ambiants ainsi que des collecteurs de grand diamètre. Ces collecteurs de 1 m² recueillent le dépôt total à l'échelle mensuelle. Les échantillons sont évaporés, puis analysés spécifiquement pour la mesure de radioactivité. Il n'est pas dédié à l'étude du dépôt particulaire.

1.2.4.4. Réseau RENECOFOR et sous réseau CATAENAT⁸

RENECOFOR constitue la **partie française d'un ensemble de sites permanents** de suivi des écosystèmes forestiers installés dans 34 pays européens. En France, RENECOFOR regroupe, dans son sous réseau CATAENAT, 27 sites en milieu forestier et mesure les dépôts dissous (<0,45 µm) hors et sous canopée depuis 1992. Initialement prévu pour étudier les effets de la pollution atmosphérique sur les forêts, il intègre désormais l'étude de l'influence du changement climatique. RENECOFOR dispose d'une large base de données, dont nous avons utilisé la partie hors canopée pour déterminer les relations entre dépôt éolien (ADD) et dépôt dissous (Article IV).

⁷ Appareils munis d'une pompe motorisée récupérant l'air aspiré sur un filtre pour analyses

⁸ Charge d'Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes NATurels Terrestres

1.2.4.5. Bilan des 3 réseaux en milieu rural et/ou forestier

Le Tableau 1 montre qu'aucun réseau en milieu rural et/ou forestier (MERA, OPERA ou RENECOFOR) n'étudie spécifiquement le dépôt atmosphérique particulaire ni les flux d'éléments qu'il apporte dans les écosystèmes.

Réseau	MERA	OPERA	RENECOFOR
Gestion	Ecole des Mines de Douai	IRSN	ONF
Milieu	Rural	Rural	Forestier
Mesure	PM10, PM2.5, dépôt humide	Dépôt total	Dépôt total filtré à 0.45 µm= dissous et pluviométrie
Analyses	Concentration, carbone élémentaire et carbone organique, métaux lourds, HAP, matière inorganique, polluants soufrés et azotés	Radioactivité	Concentrations de Na, Cl, HCO ₃ , SO ₄ , NO ₃ , NH ₄ , Ca, Mg, K, pH, alcalinité, conductivité dans les solutions de pluie, pluviolessivats et ruissellements de tronc

Tableau 1 : synthèse des 3 réseaux de mesures de concentrations ou de dépôts de particules en milieu rural et/ou forestier.

Ma thèse doit contribuer à mieux connaître le dépôt atmosphérique particulaire en France.

Le dépôt atmosphérique particulaire (APD) est distingué des PM en suspension dans le paragraphe suivant.

1.2.5. Le dépôt atmosphérique total

1.2.5.1. Mécanismes de dépôt

Les composés atmosphériques se déposent par trois mécanismes (Figure 5) :

- le dépôt humide, défini dans le glossaire (p. 5), et présenté ici sous forme simplifiée : c'est le lessivage de l'atmosphère par les précipitations (pluie ou neige), comprenant les composés du nuage et entraînant une très large partie des composés atmosphériques ;
- le dépôt sec, regroupant l'ensemble de mécanismes physiques (sédimentation, mouvement Brownien...) assurant le dépôt de composés atmosphériques en l'absence de pluie ;
- le dépôt occulte, où les composés dans les gouttes de brouillard ou la rosée sont transférés sur une surface.

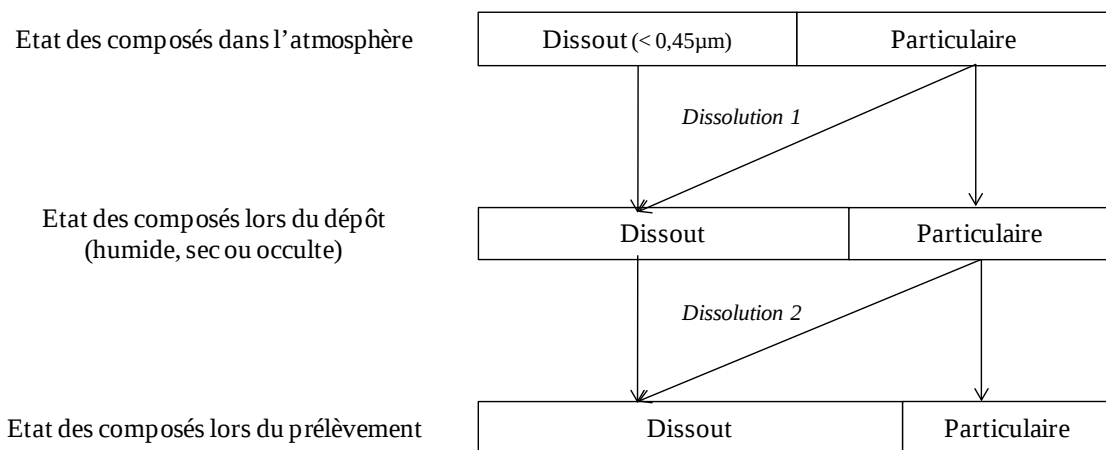


Figure 5 : Schéma de l'état dissous (< 0,45 µm) ou particulaire des composés dans l'atmosphère, au moment de leur dépôt (humide par les précipitations, sec en l'absence de précipitation et occulte par transfert des gouttelettes de rosée ou de brouillard sur une surface) et au moment du prélèvement. Des composés particuliers non dissous dans l'atmosphère (Dissolution 1) au moment du dépôt par voie humide, sèche ou occulte peuvent se dissoudre entre leur dépôt et leur prélèvement (Dissolution 2) et enrichir la fraction dissoute du prélèvement.

Le dépôt humide et le dépôt sec contribuent à l'APD. En effet les particules atmosphériques peuvent se déposer par des processus de sédimentation (diffusion, gravitation) et par des processus de lessivage dans les nuages ou sous les nuages en présence d'eau atmosphérique.

Deux étapes successives de dissolution des PM peuvent intervenir : dans l'atmosphère (en cas de dépôt humide) puis dans le collecteur de dépôts. Par conséquent, une partie du dépôt atmosphérique initialement particulaire se trouve sous forme dissoute (< 0,45 µm) lors du prélèvement.

En outre, la canopée exerce un effet de filtre sur la charge atmosphérique qui la traverse, en particulier par temps sec. La canopée induit donc un captage supplémentaire généralement pris en compte dans la fraction inférieure à 0,45 µm lors de l'établissement des bilans entrées-sorties de nutriments (Ulrich, 1983). L'effet de la canopée sur les particules grossières n'a pas fait l'objet d'une abondante littérature.

1.2.5.2. Modèle de compartimentation du dépôt dans cette thèse

Afin de compartimenter le dépôt tel qu'il est échantillonné, nous définissons le dépôt total et le dépôt atmosphérique particulaire (APD) comme suit.

Dépôt total

Le dépôt total est défini comme la somme des dépôts dissous et des dépôts atmosphériques particuliers. Cette définition repose sur l'état dissous ou particulaire solide suivant lequel l'échantillon est prélevé puis préparé. La limite de cette compartimentation est fixée à 0,45 µm.

	Dépôt dissous (<0,45 µm)	Dépôt atmosphérique particulaire (APD)
Organique	Composés carbonés solubles	Particules de Matière Organique (POM) : bactéries, spores, pollen, débris végétaux...
Minéral	Espèces ioniques (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- ...) d'origine marine, terrestre ou anthropique dissoutes dans la pluie, lors du dépôt ou postérieurement	Poussières éoliennes minérales (ADD), issues de l'érosion ou du volcanisme, et particules minérales anthropiques (cimenterie, carrières, activités agricoles ...)

Tableau 2 : Compartimentation du dépôt atmosphérique total échantillonné

Le dépôt atmosphérique total (Tableau 2) regroupe tous les constituants de l'atmosphère, quelle que soit leur origine (Figure 3), leur nature (espèces ioniques et particules, organiques et inorganiques), et leur mode de dépôt (humide, sec ou occulte). Le dépôt atmosphérique dissous (c'est-à-dire, le dépôt total filtré à 0,45 µm) est analysé en routine en milieu forestier par RENECOFOR ou le SOERE F-ORE-T. Une subtilité très importante réside dans le fait qu'on considère comme dissous ce qui l'est au moment de l'échantillonnage et pas au moment du dépôt (comme schématisé par la dissolution 2 sur la Figure 3 et la Figure 5). Dans la suite du manuscrit, le dépôt atmosphérique particulaire est donc défini comme la fraction sous forme particulaire et non dissoute au moment de l'échantillonnage.

Modèle conceptuel pour le dépôt atmosphérique particulaire (APD)

En dehors de la canopée, l'APD_o (o d'après l'anglais openfield) est donc défini comme l'ensemble des dépôts de matière organique particulaire (POM_o) et de matière minérale, généralement de poussières éoliennes issues de l'érosion terrestre (ADD_o) (Figure 6). L'ADD_o est subdivisé en partie minérale composée de minéraux peu solubles (H-ADD_o, d'après la dénomination anglo-saxonne « Hardly soluble Aeolian Dust Deposition ») et solubles (S-ADD_o, pour « Soluble Aeolian Dust Deposition »). La limite entre ces deux fractions est arbitraire car les minéraux de l'ADD_o présentent des solubilités très diverses. Cette limite est fonction du protocole d'extraction choisi.

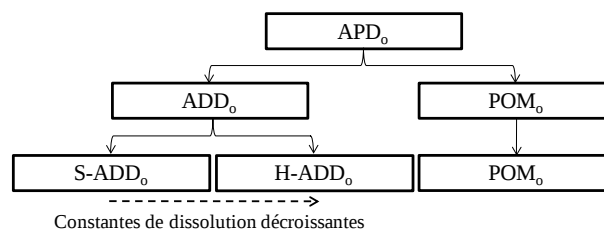


Figure 6 : Modèle conceptuel de la composition du dépôt atmosphérique particulaire en dehors de la canopée (APD_o), avec (1) une partie minérale (ADD_o) composée de minéraux à forte solubilité (S-ADD_o) et à faible solubilité (H-ADD_o), et (2) une partie organique (POM_o) composée du dépôt des PM organiques en suspension dans l'atmosphère.

Sous la canopée (Figure 7), l' ADD_t (t d'après l'anglais throughfall) comprend le transfert de l' ADD_o à travers la canopée, auquel s'ajoute l'éventuel captage supplémentaire de la canopée par l'interaction avec les dépôts secs et occultes (ADD_c). ADD_o et ADD_c sont aussi subdivisés en S-ADD et H-ADD. La partie organique POM_t est composée du transfert de POM_o hors canopée auquel s'ajoute l'éventuel captage supplémentaire de la canopée (POM_c). Sous la canopée, l'interaction de la pluie avec la canopée génère la fraction organique supplémentaire FOM (F pour forest), comprenant (i) des micro-débris végétaux résultant de l'abrasion des feuilles et branches, et (ii) éventuellement l'interaction de la récrétion avec le dépôt particulaire.

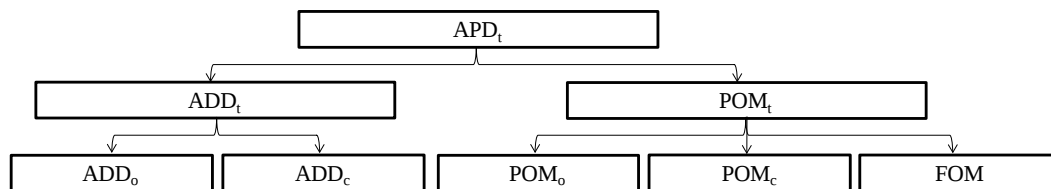


Figure 7 : Modèle conceptuel de la composition du dépôt atmosphérique particulaire dans les pluiolessivats (APD_t), avec (1) une partie minérale (ADD_t) composée des mêmes minéraux hors canopée (ADD_o) ainsi que le probable captage supplémentaire par la canopée (ADD_c), et (2) une partie organique (POM) composée (i) du POM_o hors canopée, (ii) du captage supplémentaire par la canopée (POM_c) et (iii) de FOM, la contamination de l'échantillon par les micro-débris végétaux.

1.2.5.3. Dépôt éolien (ADD) et problématiques de la thèse

Afin de mieux comprendre leur importance dans ces écosystèmes, les dépôts atmosphériques éoliens (Aeolian Dust en anglais, ou poussières éoliennes ou crustales) ont été mesurés dans plusieurs sites d'études et modélisés à l'échelle planétaire. Leurs compositions minéralogique et chimique, ainsi que leur granulométrie ont fait l'objet de travaux de caractérisation. La littérature montre que les dépôts éoliens (ADD) contribuent à la nutrition microbienne dans les océans (Jickells et al., 2005) ainsi qu'à la nutrition des arbres en Espagne (Avila et al., 1998), en Afrique du Sud (Soderberg and Compton, 2007), à Porto Rico (Pett-Ridge et al., 2009) et dans le bassin Amazonien (Swap et al., 1992). **Actuellement, leur influence dans les forêts tempérées européennes n'est pas encore quantifiée.**

Les connaissances actuelles sur l'ADD en Europe ont été regroupées dans la revue de synthèse (Article I). Les principales informations issues de cette synthèse sont présentées dans le paragraphe suivant.

Les taux de dépôt éolien mondiaux modélisés (Zender et al., 2003; Jickells et al., 2005) varient en Europe du Nord au Sud de 41 à 129 kg.ha⁻¹.an⁻¹ mais aussi en fonction des modèles, le dépôt étant un terme mal contraint des modèles.

La minéralogie de l'ADD, essentiellement déterminée en Espagne, est dominée par les silicates (les phyllosilicates représentant 48±18% et les autres silicates 30±13%), les carbonates (de moins de 2% à plus de 40%), et divers autres minéraux comme les oxydes, hydroxydes, sulfates, phosphates et halites (Avila et al., 1997; Alastuey et al., 2005; Fiol et al., 2005; Kandler et al., 2007; Diaz-Hernandez and Parraga, 2008; Diaz-Hernandez et al., 2011).

Ces minéraux sont porteurs de nutriments (Franzen et al., 1994; Avila et al., 1998; Hladil et al., 2008; Vanderstraeten et al., 2008), et peuvent libérer ces nutriments s'ils sont placés dans un milieu acide à forte activité biologique tel que la litière. Les flux de Ca, K, et Mg ont été calculés dans cette revue à

partir des taux de dépôts modélisés, multiplié par la concentration de chaque nutriment mesurée pour les dépôts dans le Sud de l'Europe. En France, ils pourraient atteindre 1,7, 0,9, 1 et 0,6 kg.ha⁻¹.an⁻¹ de Ca, Mg, K et P, respectivement. Ils contribueraient jusqu'à 30% des entrées atmosphériques dans les écosystèmes les plus pauvres. Les flux de nutriments libérés par les ADD pourraient ainsi maintenir une fertilité de l'écosystème favorable au développement des arbres, en particulier pour les latitudes en dessous de 52°N.

Enfin, l'influence des ADD sur les écosystèmes forestiers de Porto-Rico a été étudiée par traçage isotopique naturel du strontium. Cet élément, analogue du Ca, est un traceur des processus biogéochimiques (Capo et al., 1998). Les analyses de Ca, de P et des rapports isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dans les compartiments de l'écosystème forestier (roche-mère, sol, pluie, feuilles...) montrent une contribution des dépôts éoliens comme source de nutriments des arbres ainsi que l'importance des ADD dans le renouvellement du phosphore dans cet écosystème (Pett-Ridge, 2009).

L'état de l'art présenté dans ce chapitre et l'Article I soulèvent les problématiques suivantes :

- **Quelles sont les quantités réelles de dépôt éolien (ADD) et de dépôt atmosphérique particulaire (APD) dans les forêts françaises métropolitaines ?**
- **Quelles sont leurs propriétés chimiques et minéralogiques en particulier dans la moitié nord de la France?**
- **La canopée exerce-t-elle un effet d'interception des particules atmosphériques et dans quelle mesure cette interception augmente-t-elle le dépôt atmosphérique particulaire sous la canopée ?**
- **Quelle est la contribution de ces flux sur les bilans entrées-sorties des écosystèmes forestiers par rapport aux autres entrées de nutriments ?**
- **Quelles sont les relations entre les dépôts atmosphériques particuliers et dissous (< 0,45 µm) au moment de l'échantillonnage ?**

2. Objectifs d'études & stratégies d'échantillonnage et d'analyse

2.1. Objectifs de cette thèse

L'objectif de ma thèse est de répondre à la problématique scientifique exposée dans le paragraphe précédent et en particulier de quantifier les flux de nutriments apportés par les dépôts atmosphériques particuliers. Pour ce faire il est nécessaire d'échantillonner et de caractériser les dépôts atmosphériques particuliers (APD) en milieu forestier français tempéré. L'étude se limite à la moitié nord de la France (au dessus de la latitude 46°N) où les dépôts atmosphériques particuliers n'ont pas été quantifiés. Notamment, ma thèse vise à déterminer les taux de dépôt, leur composition chimique et minéralogique, et leur compartimentation en masse et en éléments, hors et sous canopée.

Afin de répondre à cette problématique, la démarche mise en œuvre repose sur 4 axes de recherche, 4 présentés sur la Figure 8 :

- Axe 1 : développer la métrologie nécessaire à la quantification et à la caractérisation du dépôt atmosphérique particulière en milieu forestier, hors et sous canopée :
 - o développement de moyens d'échantillonnage de ce dépôt
 - o développement de protocoles de traitement et d'analyse de ce dépôt
- Axe 2 : étudier ce dépôt atmosphérique particulière hors canopée :
 - o quantifier et caractériser l'APD : compartimentation ADD/POM, minéralogie et chimie de l'ADD
 - o évaluer la contribution des épisodes de forte charge atmosphérique d'origine saharienne au taux de dépôt atmosphérique particulière
 - o calculer les flux d'éléments issus de l'APD et évaluer leur contribution dans les cycles biogéochimiques au regard des dépôts dissous et de l'altération des minéraux du sol
 - o étudier les variations spatio-temporelles du dépôt atmosphérique particulière
- Axe 3 : établir les relations entre le dépôt particulière et le dépôt dissous au moment de l'échantillonnage afin d'envisager une mesure indirecte du dépôt atmosphérique particulière
- Axe 4 : quantifier les voies de dépôt particulière sous la canopée et déterminer l'effet d'interception de la canopée sur le dépôt atmosphérique particulière solide.

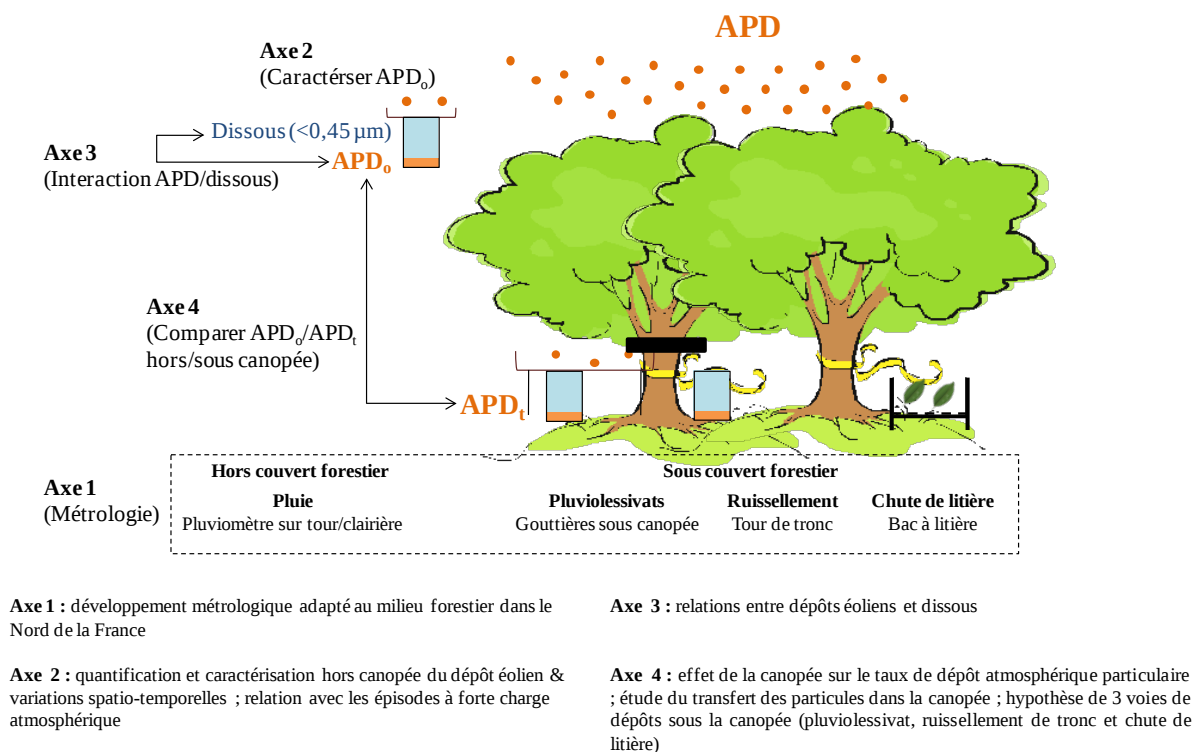


Figure 8 : Les 4 axes de recherche de ma thèse

2.2. Stratégie d'échantillonnage & d'analyse

Le seul réseau opérationnel collectant les dépôts particuliers, en milieu découvert, est OPERA, dont l'objectif est la mesure de la radioactivité et non la caractérisation du dépôt atmosphérique particulaire. Le dépôt atmosphérique particulaire n'est pas étudié en milieu forestier français. La priorité de cette thèse a donc été la mise en place d'un réseau de mesure sur le Nord de la France ainsi que le développement de dispositifs et de méthodes permettant la mesure et l'analyse du dépôt atmosphérique particulaire. Il est vite apparu que collecter, extraire puis analyser ce dépôt atmosphérique n'est pas simple.

Afin de répondre aux objectifs de la thèse et d'étudier l'APD selon le modèle conceptuel présenté en introduction, une stratégie a été mise en place et des choix ont été faits concernant :

- 1- la sélection de plusieurs sites d'étude,
- 2- la mise au point d'échantillonnage hors couvert et sous couvert, en continu et lors d'épisodes de forte charge atmosphérique,
- 3- le développement des collecteurs, basé sur les données de la littérature et les réseaux existants,
- 4- le développement et la validation du traitement des échantillons après prélèvements.

2.2.1. Stratégie d'échantillonnage

2.2.1.1. Les sites d'études

L'un de mes objectifs est d'étudier les variations spatio-temporelles de l'APD dans différents sites d'étude en milieu forestier répartis dans la moitié Nord de la France. Or, les forêts françaises sont diverses. En effet de nombreuses essences sont plantées en fonction de la région et du sylviculteur : feuillus (principalement hêtre, chêne, châtaigner) ou résineux (notamment pins maritime et sylvestre, épicéa, sapin). Il était inconcevable de prendre en compte cette diversité dans ma thèse. En outre, pour assurer la cohérence de mes résultats, nous nous sommes limités à un type d'écosystème. Nous nous sommes donc focalisés sur les écosystèmes forestiers acides, les plus limités en éléments nutritifs, et nous avons ciblé une seule essence forestière. Etant donnée l'importance du hêtre parmi les essences exploitées et l'impact potentiel des dépôts atmosphériques sur les écosystèmes forestiers pauvres en nutriments, nous avons choisi d'étudier des hêtraies sur sol acide situées dans la moitié Nord de la France. En conséquence, les sites d'études sélectionnés pour ma thèse doivent répondre aux critères suivants :

- avoir un peuplement composé majoritairement de hêtres ;
- être sur un sol à tendance acide;
- couvrir le Nord de la France d'Ouest en Est ;
- être équipé d'une tour pour le captage hors couvert, ou à défaut une clairière d'accès facile.
- appartenir à un réseau d'observation afin de bénéficier de tout l'acquis antérieur sur ces sites.

2.2.1.2. Echantillonnage hors et sous canopée

Afin de répondre aux objectifs 2 et 4 (Figure 8), et en supposant que les dépôts éoliens peuvent dépendre de la remontée vers le Nord de masses d'air chargées de particules issues du Sahara (cf. introduction), notre stratégie a été de développer un échantillonnage à deux échelles temporelles.

L'échantillonnage principal doit s'effectuer en continu, afin de quantifier et caractériser l'APD à l'échelle mensuelle et annuelle à la fois hors et sous canopée. Sous canopée, nous avons fait l'hypothèse que trois voies de transfert du dépôt particulaire sont possibles (Figure 8) :

- les pluvioléssivats, c'est-à-dire la pluie passant au travers des feuillages et des branches ;
- les ruissellements le long des troncs d'arbre ; en effet plus de 10% de la pluie tombant au sol sous canopée passe par le tronc ;
- les chutes de feuilles en automne ; en effet, si la feuille a intercepté des particules, elle peut les déposer dans la litière lors de sa chute.

Le deuxième échantillonnage répond au besoin de quantifier les apports d'épisodes à forte charge atmosphérique particulaire, notamment d'origine saharienne. Cet échantillonnage est donc temporaire et de fréquence indéterminée. Le dispositif doit donc être amovible et peu contraignant à installer. Nous nous limitons à un échantillonnage hors canopée. Prévoir de tels épisodes est possible grâce à l'utilisation de modèles de charge atmosphérique, tels que Chimère DUST (Menut et al., 2009) et DREAM (Nickovic et al., 2001). La veille sur la prévision des épisodes sahariens pouvant atteindre la France est également réalisée par Olivier Masson de l'IRSN à l'aide des mêmes prévisions.

2.2.1.3. Conception du dispositif d'échantillonnage

Hors canopée

Notre stratégie est de nous inspirer des dispositifs existants de collecte du dépôt atmosphérique dissous ou particulaire. Pour cela, une revue des dispositifs décrits dans la littérature a été entreprise. Elle est brièvement présentée ci-dessous. Cette revue a souligné la simplicité des dispositifs de captage passif du dépôt atmosphérique particulaire hors couvert : un collecteur généralement de type entonnoir relié le plus souvent par un tuyau à un bidon de collecte et muni d'un filtre (0,5 mm) afin d'éviter la pollution de l'échantillon par des débris végétaux et des insectes. Ces collecteurs sont placés à une hauteur d'au moins 1,5 m du sol (Avila, 1996; Mattsson and Nihlen, 1996), pour éviter la contamination par le sol environnant directement le collecteur. L'entonnoir est doté d'un rebord afin d'éviter les éclaboussures de l'eau contenant les particules. Le collecteur OPERA est en inox électropoli pour limiter les phénomènes de rétention sur les parois du collecteur **Notre collecteur sera donc basé sur ce modèle commun, répétable et relativement peu onéreux.**

Cependant les surfaces des entonnoirs revus sont (i) très petites, entre 0,02 et 0,07 m² (Avila, 1996; Stoorvogel et al., 1997) ou (ii) beaucoup plus grandes (1 m² pour OPERA). Or, notre objectif est de collecter suffisamment de matière afin de caractériser l'APD. Comme les taux d'ADD modélisés au Nord de la France sont compris entre 8 et 18 kg.ha⁻¹.an⁻¹ (Zender et al., 2003; Jickells et al., 2005). **Notre collecteur doit donc avoir une surface intermédiaire.** Cependant, l'échantillonnage des dépôts particuliers dans le Nord de la France est très peu connu. Afin de prendre en compte la variabilité possible de captage des dépôts par les collecteurs, il semble indispensable d'étudier la variabilité de collecte des capteurs choisis pour ma thèse.

Sous canopée

L'échantillonnage des pluvioléssivats nécessite une surface de collecte adaptée à l'intégration de la variation de la canopée. En effet, de fortes variations de densité foliaire existent au sein de la canopée, avec des trouées ou au contraire de nombreuses strates de branches et de feuilles (Figure 9). Dans les sites de suivi des écosystèmes forestiers RENECOFOR et SOERE F-ORE-T, les pluvioléssivats sont collectés dans des gouttières disposées radialement autour des troncs, ce qui permet d'intégrer la variation de la canopée. **Il nous a semblé indispensable de capter les pluvioléssivats dans des collecteurs de type gouttière. Afin de comparer ces prélèvements avec ceux collectés hors canopée collectés par des entonnoirs, une comparaison de la collecte des dépôts particuliers des gouttières par rapport aux entonnoirs est nécessaire.**



Figure 9 : Variations de la densité foliaire de la canopée de la hêtraie de Montiers-sur-Saulx présentant des trouées (à gauche) et une forte densité (à droite)

Les ruissellements de troncs sont classiquement collectés grâce à des tuyaux plastiques enroulés le long des troncs des arbres et reliés à un bidon de 120 L. Notre collecteur à ruissellement de tronc suivra donc ce modèle.

Les chutes de litière sont prélevées grâce à des bacs à litières, traditionnellement utilisés dans les réseaux de suivi et les études des écosystèmes forestiers.

2.2.2. Stratégie de prélèvement et de compartimentation de l'échantillon

Nous avons proposé en introduction un modèle de compartimentation organo-minérale de l'APD. Afin d'étudier l'APD selon ce modèle (Figure 10), il est nécessaire de rechercher des méthodes permettant de :

- séparer le dépôt dissous du dépôt particulaire
- déterminer la quantité de matière organique (POM) par rapport à la matière minérale (ADD)
- séparer physiquement la matière organique de la matière minérale afin de caractériser cette dernière
- estimer la vitesse de dissolution de l'ADD dans l'humus et la solution du sol.

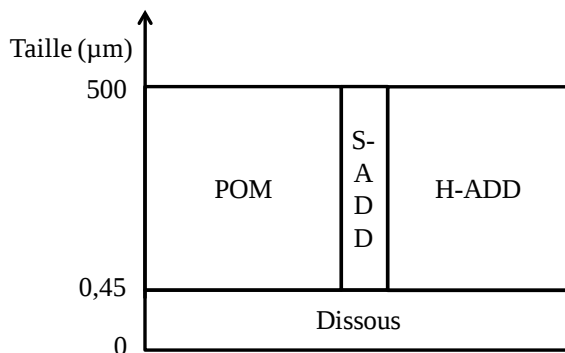


Figure 10 : Compartimentation du dépôt total en dépôt dissous ($<0,45 \mu\text{m}$) et particulaire (entre $0,45$ et $500 \mu\text{m}$) organique (POM) et minéral (S-ADD+H-ADD)

Séparation du dissous

Le dépôt dissous (solution filtrée à 0,45 μm) et le dépôt particulaire (supérieur à 0,45 μm) sont simultanés mais ils doivent être analysés séparément (Figure 10). Nous devons donc élaborer une stratégie pour (i) collecter une faible quantité de particules dans des grands volumes d'eau, (ii) sans perdre de particules et (iii) en évitant toute pollution de l'échantillon au cours de sa récupération dans le bidon de collecte.

Afin de choisir une méthode de séparation dissous/particulaire, nous avons entrepris une revue de la littérature. Cet état de l'art des traitements d'échantillons d'APD est présenté dans l'Article II. Globalement, la seule méthode qui a été utilisée est la filtration à 0,45 μm (Loye-Pilot and Martin, 1996; Avila et al., 1998). Cependant, la proximité des sites d'échantillonnage de ces dépôts particuliers avec le Sahara et la grande quantité de dépôt particulaire minéral induit vraisemblablement une dominance de la fraction minérale par rapport à la matière organique. Cette méthode par filtration devra être testée pour voir si elle convient à nos échantillons. Une autre option est le siphonage de la partie liquide de l'échantillon.

Tester et comparer la faisabilité de ces méthodes permettront de définir le protocole de ma thèse. En outre, le rapport entre le grand volume d'eau et la faible quantité de particules peut jouer sur la récupération des particules. Il paraît donc indispensable de tester le rendement de récupération des particules avec la méthode de séparation des dépôts dissous/particulaire.

Le réseau OPERA, en évaporant le dépôt atmosphérique total, quantifie en même temps le dépôt dissous et particulaire, ce qui ne correspond pas à notre objectif. La tentative de comparaison des échantillons d'OPERA et de ceux obtenus dans cette thèse n'a pas été fructueuse car l'évaporation de l'échantillon entraîne manifestement des précipitations de minéraux.

Quantification de la matière organique

Comme utilisé classiquement en agronomie pour quantifier la matière organique dans les sols, le dosage du C dans les échantillons d'APD servira pour quantifier la matière organique dans les sols. Ce dosage de C total inclut le C issu de la MO mais aussi des carbonates et du C élémentaire. Il faudra donc déterminer la quantité de carbonates et de carbone élémentaire afin de ne pas biaiser les résultats.

Compartimentation organo-minérale de l'APD et estimation de la vitesse de dissolution de l'ADD dans la litière

Nous avons envisagé différentes méthodes afin d'étudier la compartimentation organo-minérale de l'APD. Ces méthodes peuvent être une séparation physique des fractions organique et minérale, ou calculatoire à partir de la quantification de la matière organique. En science du sol, la séparation physique de ces fractions est possible par utilisation d'eau oxygénée. Ce protocole a été choisi par Küfmann (2006) pour quantifier la MO des APD dans les Alpes allemandes. Nous avons donc choisi de tester cette méthode. Cependant, l'eau oxygénée est un oxydant puissant qui peut aussi solubiliser les minéraux les plus solubles contenus dans S-ADD.

3. Matériel et méthodes

3.1. Sites d'étude

Les sites de Breuil-Chenue, Hesse, Fougères et Montiers-sur-Saulx satisfont aux critères de sélection présentés dans le §2.2.1.1 et ont été retenus comme sites d'étude de ma thèse (Figure 11).

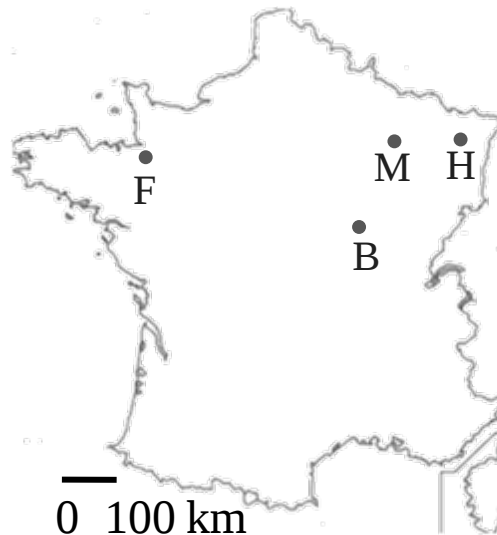


Figure 11 : Localisation des sites de prélèvement de la thèse d'Ouest en Est (F : Fougères, B : Breuil-Chenue, M : Montiers-sur-Saulx et H : Hesse).

Ces hêtraies sont d'âge moyen (entre 30 et 55 ans) et développées sur des sols acides issus de roches mères moyennement à très acides.

Les caractéristiques principales de ces sites, d'Ouest en Est, sont données dans le Tableau 3.

Site	Température (°C)	Pluviométrie annuelle (mm)	Roche mère	pH _{eau} du sol (0-5 cm)
Fougères	11,2	900	Limon éolien sur granite	3,8
Breuil	6	1400	Granite	4,3
Montiers	12,6	1100	Sédiment détritique	5,1
Hesse	9,5	885	Grès	5,0

Tableau 3 : Caractéristiques climatiques, roche-mère et acidité (pH_{eau}) du sol superficiel (0-5 cm) des 4 sites d'étude de la thèse

Ces sites appartiennent à des projets à plus grande échelle spatio-temporelle, déjà pourvus de dispositifs d'étude des cycles biogéochimiques, ou en voie de l'être au cours de la thèse, et pour lesquels des données sont déjà disponibles (apports atmosphériques dissous, météorologie, minéralogie du sol, flux biogéochimiques) :

- le site de Montiers-sur-Saulx appartient aux SOERE (i) OPE⁹ de Meuse et Haute Marne et (ii) F-ORE-T. Il a été équipé au cours de ma thèse d'une tour à flux pour le suivi des échanges gazeux végétation-atmosphère ;
- les sites de Breuil-Chenue, Fougères et Hesse appartiennent au SOERE F-ORE-T. Ces sites étaient déjà équipés pour le suivi des cycles biogéochimiques au début de ma thèse et possèdent des données sur différents paramètres depuis plusieurs années (minéralogie, chimie des sols, dépôts atmosphériques dissous).

3.2. Dispositifs de captage de dépôts atmosphériques particuliers

Afin de répondre à nos objectifs, nous avons développé un système de captage en dehors et sous la canopée satisfaisant aux critères établis dans le chapitre précédent.

Echantillonner les dépôts particuliers atmosphériques (APD) en milieu forestier au cours de cette thèse constitue une première en France. Préalablement à ma thèse, des premiers tests de faisabilité, d'avril à septembre 2009 à Hesse, Montiers et Champenoux avec le soutien financier du GIP-ECOFOR, avaient déjà montré que le dispositif d'échantillonnage hors canopée était fonctionnel.

La durée d'échantillonnage en continu hors et sous canopée est de 4 semaines.

3.2.1. Collecteurs hors couvert

Hors canopée continu

Le collecteur hors canopée répond aux caractéristiques énoncées précédemment (§2.2.1.3). L'entonnoir, en polyéthylène (PE), a une surface de 0.22 m². Il est relié directement au bidon pour éviter toute manipulation en hauteur sur le terrain (Figure 12). La protection contre la lumière, nécessaire pour éviter la pollution algale, est assurée par un bidon opaque sombre dans lequel est placé le bidon de collecte. Celui-ci est translucide blanc afin de voir les dépôts lors du nettoyage du bidon au laboratoire. La surface de 0.22 m² permet de collecter une quantité de particules suffisante pour les différentes analyses tout en permettant la manipulation du matériel sur le terrain, en particulier sur une tour de 45 m de haut.

Ces capteurs ont été placés de préférence sur une tour à flux, comme à Fougères, Hesse et Montiers (de décembre 2011 à mars 2012), et par défaut dans des clairières faciles d'accès à Breuil et Montiers (d'octobre 2009 à novembre 2011). Ils étaient placés à l'intérieur des forêts, à 12 km dans le massif forestier de Breuil-Chenue, et à environ 1 km à Fougères, Montiers et Hesse.

Afin de pouvoir étudier la variabilité spatiale de l'APD tout en limitant la durée de traitement des échantillons, les sites principaux de Breuil et Montiers ont été équipés de 4 collecteurs tandis que les sites de Fougères et Hesse ont été équipés d'un seul collecteur. De plus, placer 4 collecteurs dans les 2 sites principaux a permis de collecter les APD sur une surface de 0,88 m².

⁹ OPE : Observatoire Pérenne de l'Environnement



Figure 12 : Entonnoir en polyéthylène d'une surface de $0,22 \text{ m}^2$ (à gauche) et capteur hors canopée complet en clairière (à droite)

Hors canopée lors d'épisodes de forte charge atmosphérique (EFCA)

Comme prévu dans le paragraphe 2.2.1.3, cet échantillonnage est effectué au moyen d'un capteur amovible mis en place au moment du passage de la forte charge atmosphérique particulaire dans les sites Breuil et Montiers.

Ce dispositif épisodique consiste en 4 entonnoirs, pourvus de filtres, reliés à un bidon de collecte de 20 L (Figure 13).



Figure 13 : Dispositif d'échantillonnage des périodes à forte charge atmosphérique entre janvier 2010 et mars 2011.

Cet échantillonnage est basé sur deux modèles prévoyant quelques jours à l'avance les charges particulaires atmosphériques d'origine saharienne. Ces deux modèles sont disponibles en ligne et ont été consultés quotidiennement pour surveiller l'occurrence de telles charges : Chimere-DUST (Menut et al., 2009) et DREAM (Nickovic et al., 2001). Après observation des années 2006 à 2009, nous avons fixé un seuil prévisionnel de charge atmosphérique à 1 g.m^{-2} sur une modélisation de 24 h pour déclencher l'échantillonnage temporel. Etant donnée la charge logistique de cet échantillonnage, il ne pourra être réalisé que dans les sites les plus proches.

Au nord de la France, ces épisodes sont rares. Ils ont été collectés en clairière à Breuil et Montiers entre janvier 2010 et mars 2011 à 3 et 6 occasions, respectivement, pour des raisons logistiques (Article III).

3.2.2. Collecteurs sous canopée

Les sites de Breuil et Montiers ont été équipés de collecteurs sous canopée, pour les pluviolessivats, les ruissellements de tronc et les chutes de litière.

Dans ces deux sites, la collecte des dépôts via les pluviolessivats s'est effectuée grâce à cinq gouttières de 0,17 m² en PE reliées directement (sans tuyau) à des bidons en polyéthylène haute densité de 20 L, pourvu d'un filtre en nylon (Figure 14, à gauche et à droite).

Les ruissellements de tronc ont été mesurés sur 5 arbres par site. Les dispositifs sont des colliers en mousse recouverts de silicone fixés tout autour du tronc de l'arbre (à environ 2 mètres de hauteur), et reliés par un tube en silicone jusqu'à un bidon de collecte de 120 L en polyéthylène (Figure 14, au milieu).



Figure 14 : collecteurs à pluviolessivat (à gauche et à droite) et ruissellement de tronc (au milieu)

Afin que la collecte de l'APD prenne en compte la structure du peuplement ??, une placette de hêtre a été inventoriée sur une surface forestière de 362 m² (19 m par 19 m). En particulier, les diamètres du tronc à 1,3 m du sol (C130) ont été mesurés et la population de hêtre a été divisée en 5 classes de C130. Dans chaque classe de C130, un arbre a été choisi et s'est vu attribuer un collecteur de pluviolessivats, de ruissellement de tronc et de litière (Figure 15).

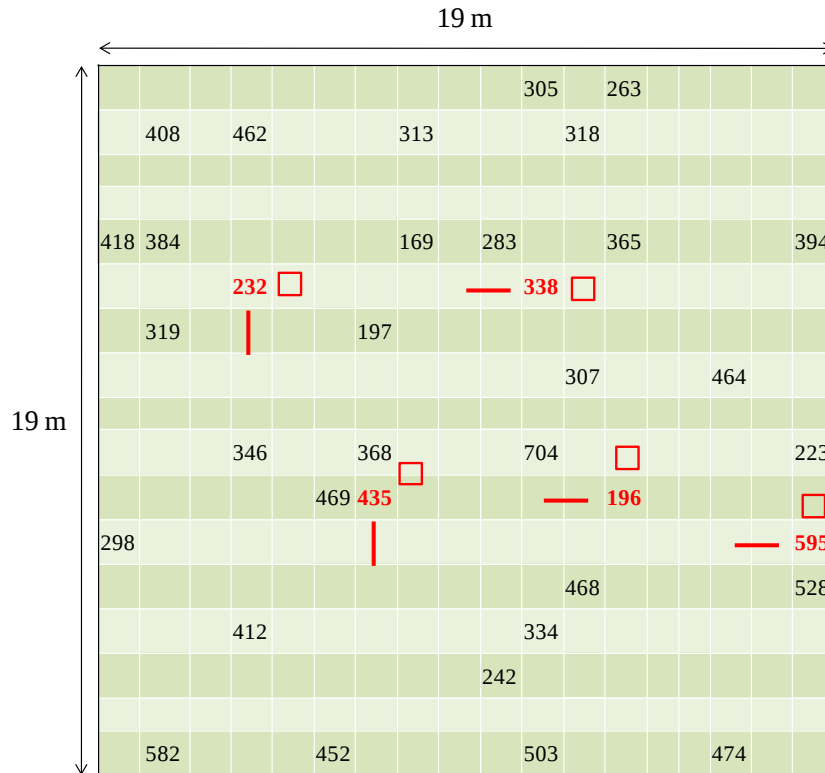


Figure 15 : Organisation du dispositif expérimental sous canopée du site de Breuil-Chenue. Les numéros correspondent aux hêtres inventoriés sur le site et plantés par lignes en 1976. Les arbres rouges correspondent aux 5 arbres retenus pour être équipés de collecteurs de ruissellement de tronc, de collecteurs de pluviollessivats disposés radialement autour du tronc (traits rouges) et de bacs à litière (carrés rouges).

Les chutes de litière ont été échantillonnées dans 5 bacs à litière de 1 m² par site (Figure 16). L'échantillonnage a eu lieu au mois de janvier 2011 pour la première année de prélèvement, puis lors des mois de novembre 2011, décembre 2011 et janvier 2012 à Montiers.

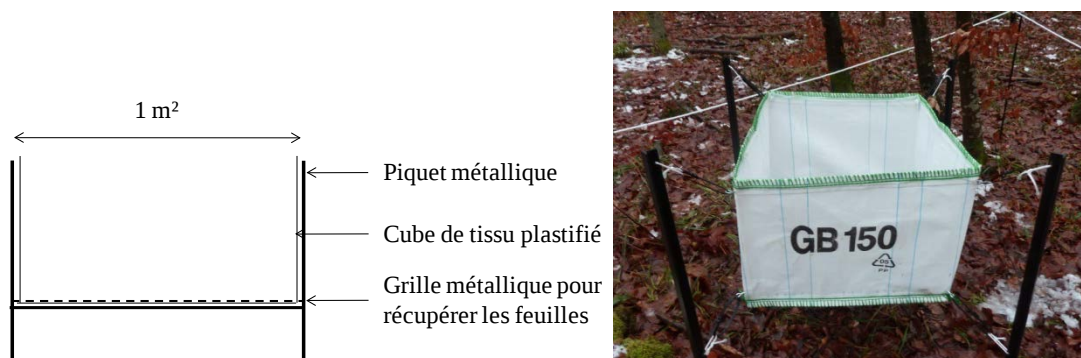


Figure 16 : Schéma et photographie du dispositif de bac à litière, composé de quatre piquets enfoncés dans le sol auquel est accroché un cube de tissu plastifié conférant une surface de dépôt de 1 m², et muni d'une grille métallique dans le fond afin de faciliter la récupération des chutes de litière.

3.2.3. Synthèse du dispositif de captage dans les sites d'étude

Les sites de Montiers et de Breuil sont les sites principaux de ma thèse. Ils ont donc été dotés d'un dispositif complet hors et sous canopée avec répétitions (4 collecteurs hors canopée, 5 collecteurs à pluviolessivats et 5 collecteurs à ruissellements de tronc), tandis que Hesse et Fougères ont été équipés d'un collecteur hors canopée sur tour. Les échantillons de Montiers sont traités en indépendant alors que les capteurs de Breuil sont regroupés par type d'échantillonnage. Lorsque la tour de Montiers fut prête à accueillir du matériel, les collecteurs hors canopée ont été installés sur celle-ci après vérification de l'absence de biais de captage entre les capteurs sur la tour et dans la clairière. Le traitement des collecteurs en indépendant à Montiers a permis de déterminer la variabilité intra-capteurs.

Site	Tour/Clairière	Nombre de collecteurs	Traitement individuel/regroupement
Montiers	Clairière	Hors canopée : 4 Pluviolessivats : 5 Ruissellements de tronc : 5	Traitement individuel sauf périodes hivernales décembre 2010-mars 2011 et décembre 2011-mars 2012
Breuil	Clairière	idem Montiers	Regroupement par type de collecteurs
Fougères	Tour	Hors canopée : 1	-
Hesse	Tour	Hors canopée : 1	-

Tableau 4 : Dispositif de captage mis en place pour le suivi continu durant la thèse.

3.2.4. Inter-comparaison des collecteurs hors et sous canopée

L'emploi de capteurs différents hors et sous canopée est motivé par l'option de calquer le dispositif de collecte de ma thèse sur les sites de mesures RENECOFOR et SOERE F-ORE-T, mais pose le problème de l'effet du type de capteur sur l'échantillonnage. Afin d'évaluer cet effet, 4 nouvelles gouttières ont été placées dans la clairière d'échantillonnage des dépôts hors canopée entre juin et novembre 2011, à proximité de l'emplacement des entonnoirs. Cette inter-comparaison a aussi inclus les prélèvements hivernaux, en l'absence de canopée au dessus des collecteurs à pluviolessivats (de décembre 2010 à mars 2011 et de décembre 2011 à mars 2012).

3.3. Les protocoles de traitement des échantillons

Afin d'étudier la compartimentation organo-minérale de l'APD, en particulier analyser la minéralogie de l'ADD, deux protocoles ont été développés au cours de ma thèse. Les 2 protocoles commencent par le prélèvement puis le siphonage de la solution de pluie afin d'analyser le dépôt dissous ($< 0,45 \mu\text{m}$) et de l'éliminer en grande majorité pour faciliter la récupération des particules dans le bidon de collecte (Figure 17).

Le protocole « APD » ne sépare pas les particules organiques et minérales. Il a été appliqué de septembre 2011 à mars 2012. Le protocole « H-ADD » caractérise l'ADD après dissolution de S-ADD+POM (analysés chimiquement) et récupération de l'H-ADD sous forme solide. Il permet entre autre d'étudier la minéralogie du dépôt ADD. Ce protocole a été appliqué d'octobre 2009 à mars 2012.

3.3.1. Protocole « H-ADD »

Ce protocole est décrit dans l'article II. En résumé, ce protocole d'isolation du dépôt éolien peu soluble (H-ADD) s'effectue par (i) récupération des particules dans la solution de pluie restante et centrifugation pour éliminer le dépôt atmosphérique dissous, (ii) traitement à H₂O₂ tiède (35°C) pour détruire la matière organique et (iii) échantillonnage et analyse du surnageant (à partir d'avril 2011) puis rinçage du bécher à l'eau déminéralisée, centrifugation et séchage à 35°C, puis pesée de l'échantillon sec (Figure 17).

Ce protocole a été appliqué à tous les échantillons depuis octobre 2009. Les principes de ce protocole n'ont pas changé au cours de la thèse. En revanche, des ajustements techniques entre octobre 2009 et septembre 2010 ont permis d'optimiser le temps de traitement nécessaire à l'acquisition des échantillons, pouvant aller jusqu'à un an dans le cas des échantillons de ruissellement de tronc très chargés en MO.

3.3.2. Protocole « APD »

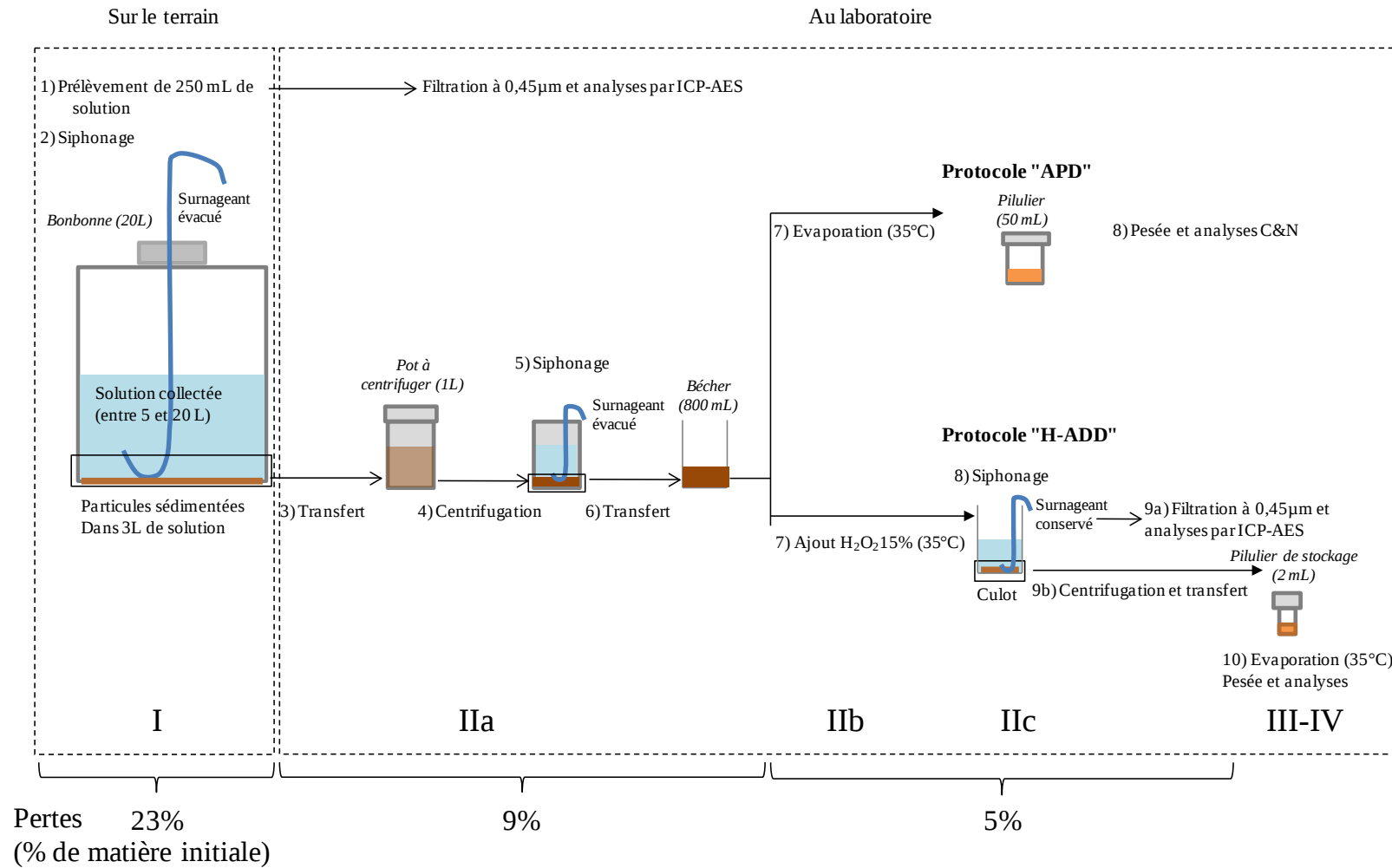
Ce protocole consiste en l'étape (i) du protocole « H-ADD » suivi d'un simple séchage à 35°C et d'une pesée des échantillons. Les échantillons APD conservent l'intégralité des particules organiques et minérales. Il est aussi décrit en détails dans l'article II. Ce protocole a été appliqué dans les 2 sites principaux, Breuil et Montiers, entre septembre 2011 et mars 2012.

3.3.3. Calcul des taux de dépôts

Les taux de dépôts ont été calculés à partir des masses séchées à 35°C. Les taux de dépôts sont tous normalisés à 1 m². Les calculs des taux de dépôt continu à l'échelle du mois et de l'année et des taux de dépôts EFCA sont détaillés dans l'Article III.

Matériel & Méthodes

Figure 17 : Les différentes étapes des protocoles « APD » et « H-ADD ». Les chiffres arabes correspondent à la description précise des étapes. Les grandes étapes en chiffres romains font référence à l'Article II. Les pertes de matière correspondent aux valeurs données dans ce même article.



3.3.4. Validation des protocoles

La validation des protocoles est détaillée dans l'Article II. Brièvement, les pertes induites par les deux protocoles sont quantifiées par des tests avec un assemblage de silicates de la fraction argilo-limoneuse ($< 20 \mu\text{m}$) issu du sol de Fougères et pesé après 24 h de séchage en étuve ventilée à 35°C .

L'effet d' H_2O_2 dilué à 15 % à 35°C a été quantifié sur 3 minéraux purs pendant 6 semaines, ce qui correspond au temps minimal de traitement des échantillons. Les minéraux testés sont la calcite (CaCO_3), la biotite ($(\text{Si}_3\text{Al}) (\text{Fe}^{3+}_{0.12}\text{Fe}^{2+}_{0.61}\text{Mg}_{2.06}\text{Mn}_{0.02}\text{Ti}_{0.13})$) et $\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.06}\text{O}_{10}(\text{OH}_{0.98}\text{F}_{1.02})$ (Calvaruso et al., 2006) et le labrador ($\text{Si}_{2.49}\text{Al}_{1.49}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_{0.52}\text{Na}_{0.45}\text{O}_8$) (Augusto et al., 2000). Ces minéraux présentent des constantes de dissolutions contrastées, la calcite étant un carbonate alors que la biotite et le labrador sont deux silicates peu solubles.

3.4. Analyse des échantillons

3.4.1. Analyse du dépôt atmosphérique dissous

Les échantillons de solution de pluie, pluviollessivats et ruissellement de tronc sont analysés au laboratoire depuis janvier et avril 2010, après filtration à $0,45 \mu\text{m}$, par ICP AES (par Jobin Yvon 180 Ultrace entre janvier 2010 et février 2012, puis par Agilent Technologies 700 series ICP-OES). Les éléments Ca, K, Mg, Na et P sont prioritaires. Depuis février 2012, les éléments Al, Fe, S et Si ont aussi été dosés.

3.4.2. Détermination de la matière organique dans les échantillons

Après séchage à 35°C en étuve ventilée, les teneurs en azote et carbone des échantillons traités par le protocole « APD » sont déterminées simultanément à l'aide d'un analyseur élémentaire CHN « Thermo Quest » Type NCS 2500 (laboratoire EEF, INRA de Nancy). La masse de matière organique est estimée comme étant le double de la masse de carbone de l'échantillon. Comme indiqué dans l'article II, cette hypothèse peut induire une surestimation du taux de matière organique dans l'échantillon, car le C total mesuré inclut d'éventuels carbonates.

3.4.3. Caractérisation du dépôt éolien H-ADD : minéralogie et chimie

Déterminer la composition chimique est essentiel pour quantifier les entrées d'éléments dans les écosystèmes forestiers par dépôt éolien. Des techniques peu consommatrices de matière existent, comme la fluorescence X, mais sont moins précises. Nous avons donc fait le choix d'une analyse plus précise mais plus coûteuse en matière : l'ICP-AES. C'est une technique destructive, qui nécessite une quantité minimale de 20 mg.

Cette analyse destructrice et gourmande en matière doit conclure la chaîne d'analyses, car les échantillons analysés par ICP-AES, après fusion dans LiBO_3 puis dissolution dans HNO_3 , sont bien évidemment définitivement perdus. En outre, la masse minimale de 20 mg impose des regroupements d'échantillons. Ces derniers ont été faits en fonction des masses récoltées après le protocole « H-ADD ».

Les analyses sont effectuées en partie au sein de l'INRA Nancy et dans d'autres laboratoires (Tableau 5).

Analyse	Matériel	Laboratoire	Quantité de matière requise (mg)
Minéralogie	MEB : Hitachi S-4800	SCMEM-UHP Nancy/Vandoeuvre (54)	Moins de 1 (non récupérable)
	DRX : Siemens	INRA Nancy, laboratoire BEF (54)	5 (récupérable)
Chimie	ICP-AES	CRPG/CNRS-Nancy (54)	Au moins 20 (non récupérable)

Tableau 5 : Matériel, laboratoires et quantité de matière nécessaires pour les analyses de la composition minéralogique et chimique des échantillons H-ADD. MEB : microscopie électronique à balayage. DRX : diffraction aux rayons X.

3.4.3.1. Minéralogie

La minéralogie a été abordée à l'aide de deux techniques complémentaires : (i) la microscopie électronique à balayage (MEB) qui permet l'observation des minéraux et leur analyse chimique semi-quantitative grâce à la sonde EDS et (ii) la diffraction aux rayons X (DRX) qui permet la reconnaissance des minéraux par cristallographie.

Le MEB apporte une visualisation des particules et un complément de l'analyse granulométrique (notamment la forme et l'état de dégradation des particules), ainsi qu'une analyse chimique semi-quantitative. L'interface du MEB et la sonde EDS¹⁰ permettent en effet l'analyse chimique d'une fenêtre plus ou moins large que détermine l'opérateur du MEB. Le logiciel fournit la composition chimique de n'importe quelle surface plane suffisamment grande d'un cristal. Cette composition s'exprime soit en éléments bruts soit en oxydes. Les minéraux ont une composition en oxydes spécifique disponible dans les abaques de la littérature, ce qui permet de reconnaître les minéraux observés au MEB. Les particules analysées au MEB ne sont pas réutilisables car elles sont métallisées au carbone graphite.

La DRX est une technique non destructive, dont les échantillons utilisés sont récupérables facilement. Classiquement, deux types de préparation sont possibles, avec ou sans broyage préalable :

- un passage sous forme de poudre après broyage (ensemble des raies h,k,l des cristaux) ;
- un passage sous forme de dépôt orienté.

Ces deux préparations nécessitent des masses d'échantillon beaucoup plus importantes que celles des échantillons de H-ADD échantillonnées pendant ma thèse : généralement, quelques grammes pour les poudres et quelques centaines de milligrammes pour les dépôts orientés. Un développement méthodologique a permis de diminuer considérablement les masses d'échantillons permettant d'analyser la minéralogie des échantillons H-ADD.

La première préparation n'est pas adaptée aux échantillons H-ADD pour deux raisons dues au broyage : (i) il fait perdre énormément de matière sur les parois des ustensiles et (ii) un broyage poussé peut entraîner une amorphisation partielle des minéraux.

¹⁰ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Nous avons donc essayé d'analyser les dépôts tels quels avec un peu d'eau sur une lame de verre, sur laquelle les dépôts seront fixés après séchage à 35°C. Les résultats ont été concluants. La minéralogie des échantillons a donc été déterminée en routine avec ce type de préparation sans broyage.

3.4.3.2. Chimie des éléments majeurs

La composition chimique des échantillons H-ADD en éléments majeurs a été déterminée dans la solution de traitement de la matière organique et dans le résidu solide. La solution de traitement est analysée par ICP-AES (Agilent Technologies 700 series ICP-OES) au laboratoire BEF avec une incertitude de 10%. Les analyses chimiques des échantillons solides sont les plus consommatrices en matière : la chimie totale nécessite au moins 20 mg de matière, et l'isotopie au moins 150 mg. Comme elles sont destructives, elles interviennent en fin de chaîne d'analyse. Les échantillons de tous les sites ont été regroupés annuellement pour les 4 sites pour les périodes 2010 (de janvier à décembre) et 2011 (idem). De plus, pour la période 2010, les échantillons de Breuil et Montiers ont été analysés par saison (janvier à mars, avril à juin, juillet à septembre et octobre à décembre), et par mois à Montiers. La composition chimique totale des échantillons est analysée au CRPG de Nancy par ICP-AES, après fusion au LiBO_2 et dissolution par HNO_3 des échantillons séchés à 110°C. La perte au feu a aussi été déterminée, à 1000°C.

3.4.4. Etude exploratoire des transferts de l'APD par les feuilles

Afin d'analyser la voie de dépôt atmosphérique particulaire par la chute de litière, et l'effet d'interception de la canopée par les feuilles vivantes, des prélèvements ont eu lieu à 2 niveaux : (i) les feuilles fraîches de la canopée et (ii) les feuilles mortes dans les chutes de litière.

A Montiers, des feuilles de hêtre des étages haut, moyen et bas de la canopée ont été tirées au fusil en juillet 2010. Elles ont été observées par microscopie électronique à balayage au laboratoire EEF de l'INRA de Nancy, en étude exploratoire, pour mettre en évidence la présence ou l'absence de minéraux à la surface des feuilles fraîches.

L'étude des feuilles mortes échantillonnées dans les bacs à litière a été limitée à la recherche de dépôts ADD à leur surface. Pour ce faire, leur surface a été nettoyée à l'aide d'ultrasons (EMS minipiezon) dans une lame d'eau déminéralisée. Le résultat de cette abrasion de surface foliaire a été séché à 35°C, et sa minéralogie a été analysée par DRX suivant le protocole décrit en 3.4.3.1. Un échantillon de feuille morte a aussi été analysé au MEB.

4. Synthèse des résultats principaux de la thèse

Les résultats principaux de ma thèse sont présentés dans ce chapitre, dans l'ordre des articles, et seront discutés dans le chapitre suivant.

4.1. Compartimentation du dépôt et validation des termes du modèle conceptuel (Article II)

A partir des mesures de dépôt atmosphérique particulaire (APD) réalisées à Breuil et Montiers et des analyses de C, en estimant que $\%POM = 1,72 \times \%C$, les calculs indiquent que l'APD_o (hors canopée), l'APD_i (pluviolessivats) et l'APD_s (ruissellement de tronc) sont composés à 49 ± 10 , 66 ± 6 et $87 \pm 6\%$ de matière organique particulaire POM (Figure 18), respectivement.

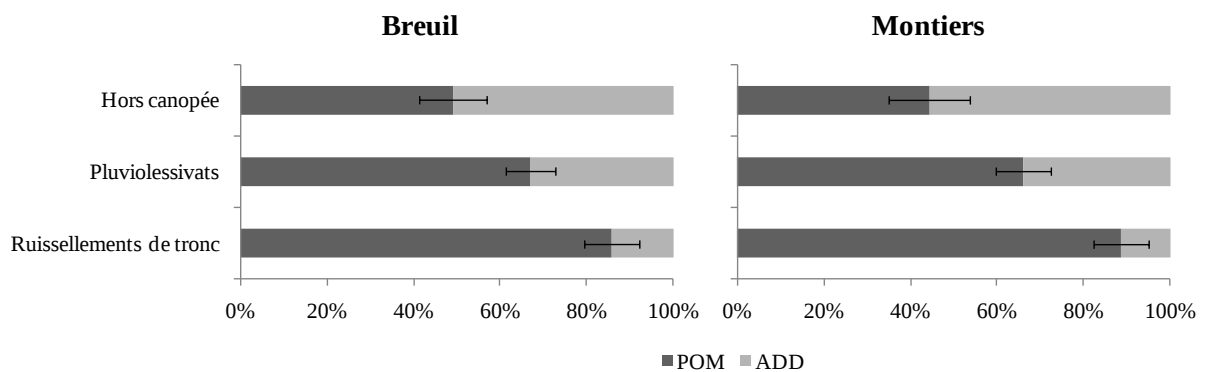


Figure 18 : Répartition entre POM et ADD dans les APD hors couvert, pluviolessivats et ruissellements de tronc. Les résultats sont exprimés en % moyen de la masse totale sèche à 35°C à Breuil et Montiers sur 7 et 15 échantillons hors canopée, respectivement, 7 dans les pluviolessivats et 7 dans les ruissellements de tronc. Les barres représentent les écart-types de ces moyennes.

Les dépôts mesurés de H-ADD et les dépôts calculés d'ADD hors canopée à Montiers sont bien corrélés ($R^2 > 0.8$) (Figure 19). La pente de cette régression linéaire indique que le dépôt H-ADD contribue à environ 80% du dépôt ADD hors canopée. Le S-ADD est donc de l'ordre de 20% du dépôt ADD. Par ailleurs, le fait que le H-ADD soit inférieur et bien corrélé à l'ADD calculé à partir des deux sous-échantillons traités avec des protocoles différents, indique une robustesse de l'échantillonnage, du traitement et du modèle conceptuel.

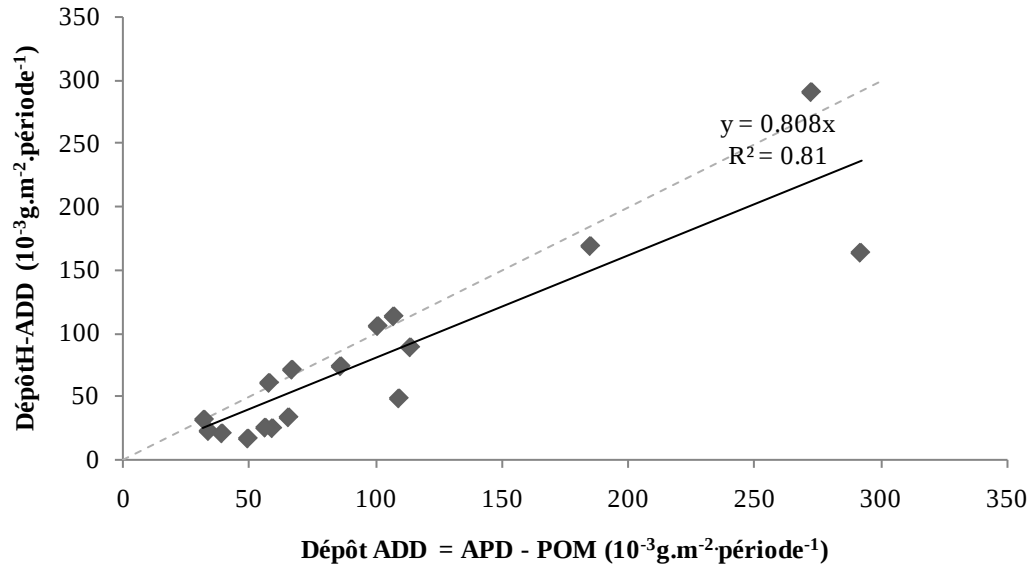


Figure 19 : Contribution de la fraction peu soluble du dépôt éolien terrestre (H-ADD) au dépôt éolien terrestre total (ADD) dans les échantillons hors canopée à Montiers entre septembre 2011 et mars 2012. La ligne en pointillés représente la première bissectrice.

Le traitement « APD » montre que le C contribue à $28 \pm 6\%$ et $38 \pm 3\%$ à l'APD hors canopée et à l'APD de pluviollessivats, respectivement, et que le N représente $3 \pm 1\%$ de ces deux dépôts. A partir de ces données, il a été possible de calculer les quantités de C et N dans l'APD hors canopée ($3 \pm 1 \text{ kg.ha}^{-1}$ de C et $0,5 \text{ kg.ha}^{-1}$ de N) et dans l'APD des pluviollessivats ($14 \pm 2 \text{ kg.ha}^{-1}$ de C et 1 kg.ha^{-1} de N) de septembre 2011 à mars 2012.

4.2. Dépôt hors couvert (Article III)

4.2.1. Taux de dépôt

Les dépôts H-ADD hors canopée varient peu entre les 4 sites sur les 2 ans de mesures, atteignant en moyenne $19 \pm 3 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$. De plus, ces H-ADD présentent des variations temporelles similaires sur les 4 sites (Figure 20) : en hiver le taux d'H-ADD est minimal, augmente progressivement pendant le printemps jusqu'à atteindre un maximum en été, variable selon le site. Le taux maximal a été observé à Breuil en juillet 2010, avec environ $18 \cdot 10^{-2} \text{ kg.ha}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ d'H-ADD.

Résultats

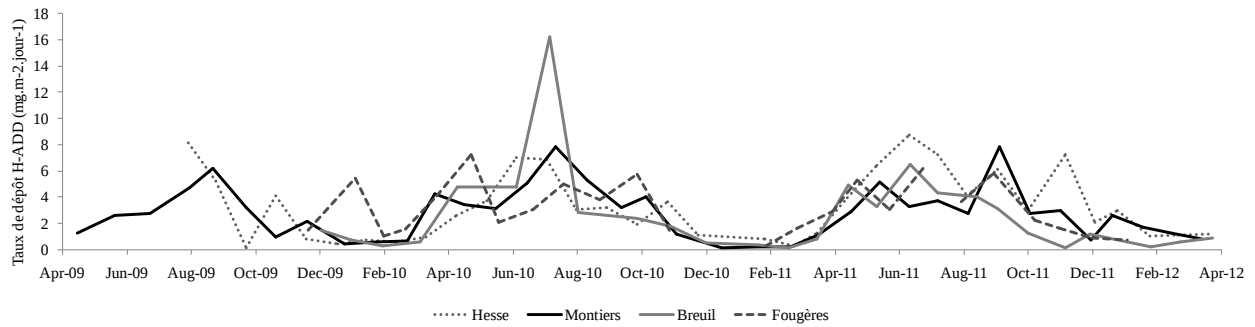


Figure 20 : Taux de dépôt H-ADD mensuel ($\text{mg.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$) dans les 4 sites d'étude de la thèse entre avril 2009 et avril 2012. La période avril 2009-septembre 2009 est la période très exploratoire de métrologie et n'est donnée qu'à titre indicatif.

L'échantillonnage d'épisodes à forte charge atmosphérique (EFCA), originaire du Sahara et d'une éruption volcanique d'Islande (volcan Eyjafjöll en avril 2010), montre que le taux de dépôt H-ADD pendant ces périodes n'est pas toujours différent du taux moyen mensuel de dépôt. Les détails du calcul de ces taux est disponible dans l'Article III.

Ainsi, à Montiers, les dépôts EFCA des mois de janvier, mai et juin 2010 et mars 2011 sont supérieurs aux taux de dépôts pendant le reste de la période d'échantillonnage (Figure 21). Cependant, les mois de janvier 2010 et mars 2011 ont un taux H-ADD très faible, de moins de $1 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ (Figure 20). En outre la valeur de mars 2011 intègre 2 prélèvements de dépôts EFCA, pour une durée de 2,5 semaines. Ceci indique que les dépôts d'origine probablement saharienne de janvier 2010 et mars 2011 n'ont pas contribué significativement au dépôt annuel. Seul l'événement d'origine saharienne du mois de juin 2010, avec un taux de dépôt de plus de $10 \text{ mg.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$, semble avoir contribué de façon importante au dépôt d'H-ADD mensuel.

A Breuil, les taux de dépôt H-ADD lors des EFCA sont supérieurs à ceux du reste de la période d'échantillonnage en avril 2010 (cendres volcaniques) et mars 2012 (panache saharien). Les dépôts mensuels de ces deux périodes sont également faibles (Figure 20), indiquant une faible contribution de ces EFCA au taux de dépôt H-ADD annuel.

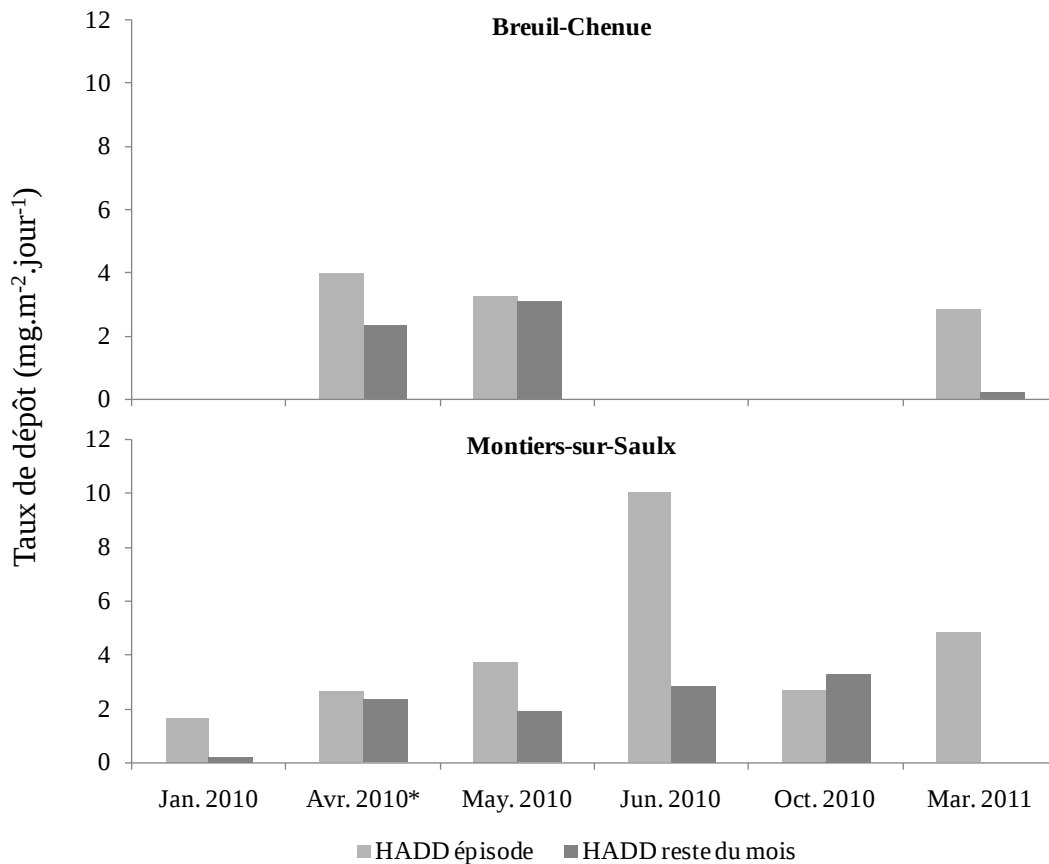


Figure 21 : Taux de dépôt H-ADD lors de la période de forte charge atmosphérique (en gris clair) et en dehors de cet épisode (en gris foncé) pendant la même période de 4 semaines d'échantillonnage, à Breuil-Chenue (en haut) et à Montiers-sur-Saulx (en bas).*: éruption volcanique du volcan Eyjafjöll en Islande. Les valeurs pour mars 2011 ont été obtenues par deux prélèvements consécutifs d'une semaine et une semaine et demie. Les détails des calculs sont disponibles dans l'article III.

4.2.2. Minéralogie

Les analyses de diffraction de rayons X (les détails des analyses et de la méthode d'identification des minéraux sont dans l'Article III) ont permis d'identifier, pour chaque site, les minéraux présents et leur fréquence dans les dépôts mensuels, ainsi que leur proportion relative au travers de l'intensité des pics.

Certains minéraux silicatés sont toujours présents et en grande quantité : quartz, phyllosilicates (minéraux à 1,4 nm, micas et kaolinite), et feldspaths. Les phyllosilicates interstratifiés et pyroxènes sont également toujours présents mais en plus faibles quantités. Cependant, une grande diversité de minéraux (oxydes de fer, sulfates, amphibole et talc, gibbsite et carbonates) apparaissent de manière non systématique. Parmi ceux-ci, certains minéraux sont spécifiques à des sites ; par exemple les carbonates n'ont été observés qu'à Montiers et Hesse.

Minéraux	Quantité	Types de minéraux	Fréquence par site			
		Site	Breuil	Fougères	Hesse	Montiers
		N	7	6	8	8
Commun	Forte	Quartz	100%	100%	100%	100%
		Phyllosilicates à 1,4 nm	100%	100%	100%	100%
		Micas	100%	100%	100%	100%
		Kaolinite	100%	100%	100%	100%
		Feldspaths	100%	100%	100%	100%
	Faible	Phyllosilicates interstratifiés	100%	100%	100%	100%
		Pyroxènes	100%	100%	100%	100%
Minéraux non systématiques	Faible	Oxydes de fer	86%	83%	63%	100%
		Sulfates	100%	83%	50%	75%
		Amphibole	71%	50%	75%	75%
		Talc	57%	17%	25%	63%
		Gibbsite	14%	0%	63%	38%
		Carbonates	0%	0%	75%	75%

Tableau 6 : Composition minéralogique, quantité relative et fréquence d'apparition des minéraux dans les dépôts H-ADD des les 4 sites entre mars et octobre 2011. N=nombre d'échantillons analysés.

4.2.3. Composition chimique des APD₀ des 4 sites d'étude

La composition chimique moyenne annuelle des échantillons H-ADD (en oxydes) sur les 2 ans de mesures est très similaire entre les sites (Tableau 7). De même, les compositions chimiques saisonnières et mensuelles à Breuil et Montiers (détails dans l'Article III) sont également très proches. Cette similarité est liée à l'homogénéité de la composition minéralogique des minéraux les plus fréquents (quartz, phyllosilicates et feldspaths). Le total ne boucle pas à 100%, révélant des éléments non analysés par ICP-AES, tels que le soufre et le chlore non volatilisés à 1000°C, et les éléments traces. La perte au feu entre 110 et 1000 °C traduit la perte de masse au cours de ce chauffage due à l'évaporation de l'eau de constitution des minéraux hydratés, de la carbonisation de la matière organique résiduelle et de la décomposition de certains minéraux comme les carbonates. Elle est de l'ordre de grandeur de 10%. Les éléments dits crustaux, SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃, dominent largement la composition chimique des échantillons H-ADD et représentent environ 80% de la masse totale. Les autres éléments dosés représentent ensemble de l'ordre de 10% de la masse. Les concentrations en K₂O, MgO, P₂O₅ et CaO (principaux nutriments) sont respectivement de l'ordre de 2,5, 1,5, 0,7 et 0,6 %. Le phosphore est le plus variable des éléments à la fois entre sites et entre les échantillons.

% de masse N=2	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	Total
Breuil	60,0 (0,9)	16,2 (0,8)	6,8 (0,5)	0,1 (0,0)	1,7 (0,0)	0,6 (0,0)	1,0 (0,1)	2,7 (0,2)	1,1 (0,1)	0,9 (0,0)	7,8 (0,3)	98,8 (0,2)
Montiers	60,2 (3,9)	12,9 (0,6)	7,0 (0,2)	0,1 (0,0)	1,3 (0,1)	0,6 (0,1)	0,9 (0,1)	2,4 (0,2)	1,0 (0,0)	0,7 (0,2)	10,9 (0,9)	97,8 (2,0)
Hesse	59,9 (4,1)	12,1 (0,9)	6,2 (0,0)	0,1 (0,0)	1,4 (0,1)	0,5 (0,0)	0,9 (0,1)	2,5 (0,3)	0,9 (0,2)	0,6 (0,1)	11,8 (4,6)	97,1 (1,3)
Fougères	64,7 (1,9)	12,0 (0,2)	6,0 (1,2)	0,1 (0,0)	1,2 (0,0)	0,5 (0,2)	1,4 (0,2)	2,3 (0,1)	0,8 (0,0)	0,4 (0,3)	8,2 (0,0)	97,6 (2,5)

Tableau 7 : Moyenne et écart-type (en italique entre parenthèse) de la composition chimique des dépôts H-ADD dans les 4 sites pour les 2 ans d'étude 2010 et 2011 (N=2) en oxydes et en % du poids total (PF : perte au feu déterminée à 1000°C).

4.2.4. Apports d'éléments majeurs dans les 4 sites d'étude

En plus de la contribution chimique de H-ADD présenté ci-dessus, l'analyse de la solution d'extraction de la matière organique a permis de quantifier les éléments contenu dans la fraction S-ADD+ POM. La somme des éléments de H-ADD et de S-ADD+POM représente les flux d'éléments dans le dépôt atmosphérique particulaire APD (Tableau 8). Les apports principaux sont ceux de l'élément Si, avec en ordre de grandeur 5 kg.ha⁻¹.an⁻¹. Les flux des autres éléments, en particulier les nutriments Ca, K, Mg et P sont chacun inférieur à 1 kg.ha⁻¹.an⁻¹. Les apports en Ca, K et P sont supérieurs dans les sites de Hesse et Montiers, et représentent plus du double de ceux mesurés à Breuil et Fougères pour Ca et P.

kg.ha ⁻¹ .year ⁻¹	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
Breuil	3,75	1,07	0,58	0,02	0,20	0,19	0,21	0,46	0,27
Fougères	4,85	1,05	0,77	0,01	0,18	0,19	0,43	0,50	0,10
Hesse	6,31	1,45	0,94	0,02	0,32	0,54	0,37	0,82	0,43
Montiers	5,02	1,11	0,83	0,03	0,25	0,46	0,35	0,68	0,39
% dans H-ADD	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
Moyenne (E.T.)	98 (1)	97 (1)	98 (1)	52 (25)	61 (7)	21 (8)	39 (9)	57 (9)	14 (4)

Tableau 8 : Apports d'éléments par le APD, c'est-à-dire la somme des éléments apportés par H-ADD et S-ADD+POM entre avril 2011 et mars 2012, et contribution du H-ADD moyen (écart-type entre parenthèse) en % de la masse de l'élément.

Les éléments crustaux Si, Al et Fe sont majoritairement dans la fraction peu soluble H-ADD (à plus de 95%). Les nutriments Ca et P sont majoritairement dans la fraction S-ADD+POM (environ 80%). Les autres éléments sont intermédiaires : Na, K et Mg sont contenus entre 40 et 60% dans H-ADD (Tableau 8).

4.3. Relations entre le dépôt dissous et le dépôt particulaire (Article IV)

4.3.1. Comparaison des dépôts dissous hors canopée (<0,45 µm) de ma thèse et du réseau RENECOFOR

Les dépôts dissous des 4 sites d'étude ont été calculés pour l'année 2011. Les taux de dépôts dissous sont le produit des concentrations ioniques dans les précipitations par la pluviométrie. Je me suis référée, pour avoir plus de recul temporel, aux mesures du réseau RENECOFOR sur des sites situés dans le même département : les sites DOU 71, CHS 35, SP 57 et HET 54 sont comparés aux sites de Breuil-Chenue, Fougères, Hesse et Montiers, respectivement (Figure 22). Les dépôts dissous de Ca, K, Mg et Na sont généralement du même ordre de grandeur dans ces 4 couples de sites. Des variations existent cependant, en particulier à Breuil où les dépôts de Ca, Mg et Na sont plus faibles dans les dépôts de 2011 durant ma thèse que dans le site DOU71 entre 1993 et 2010. A Hesse, le dépôt de Mg est nettement supérieur à celui du site SP57.

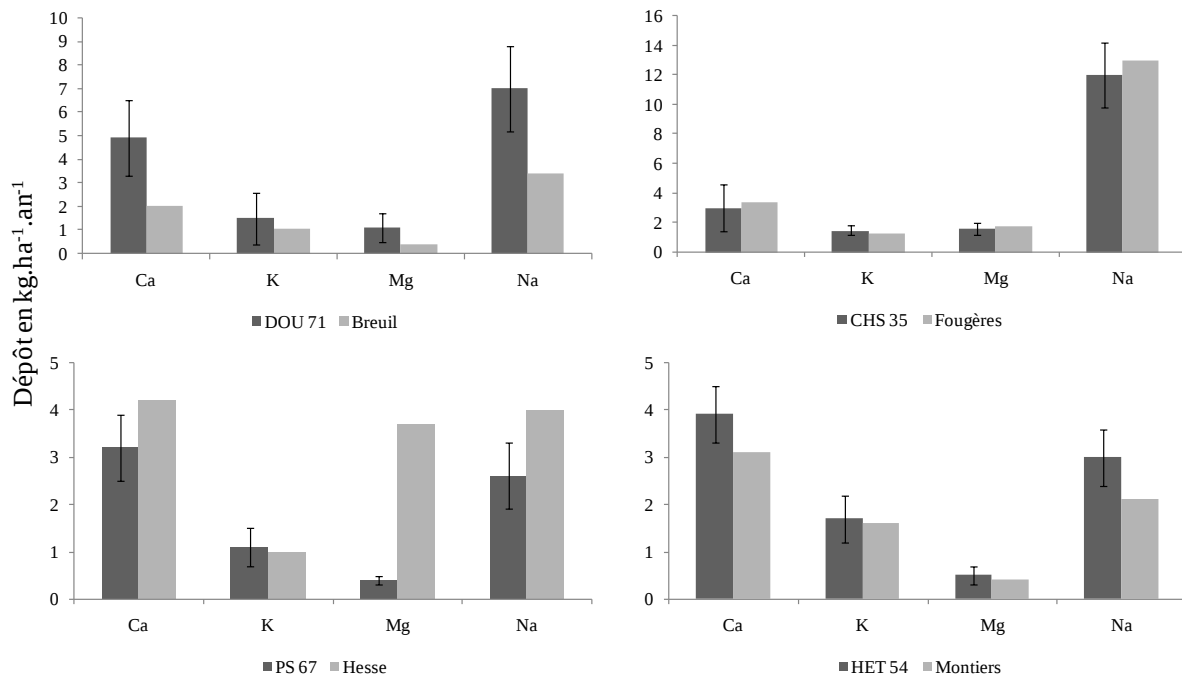


Figure 22 : Bilan des dépôts dissous (<0.45µm) des éléments Ca, K, Mg et Na dans les 4 sites de la thèse (gris clair) et comparaison avec la moyenne des dépôts de ces éléments dans 4 stations du réseau RENECOFOR proches des 4 sites d'étude de la thèse, entre 1992 et 2010 (gris foncé). Les barres représentent les écarts-types des dépôts dissous de cette période.

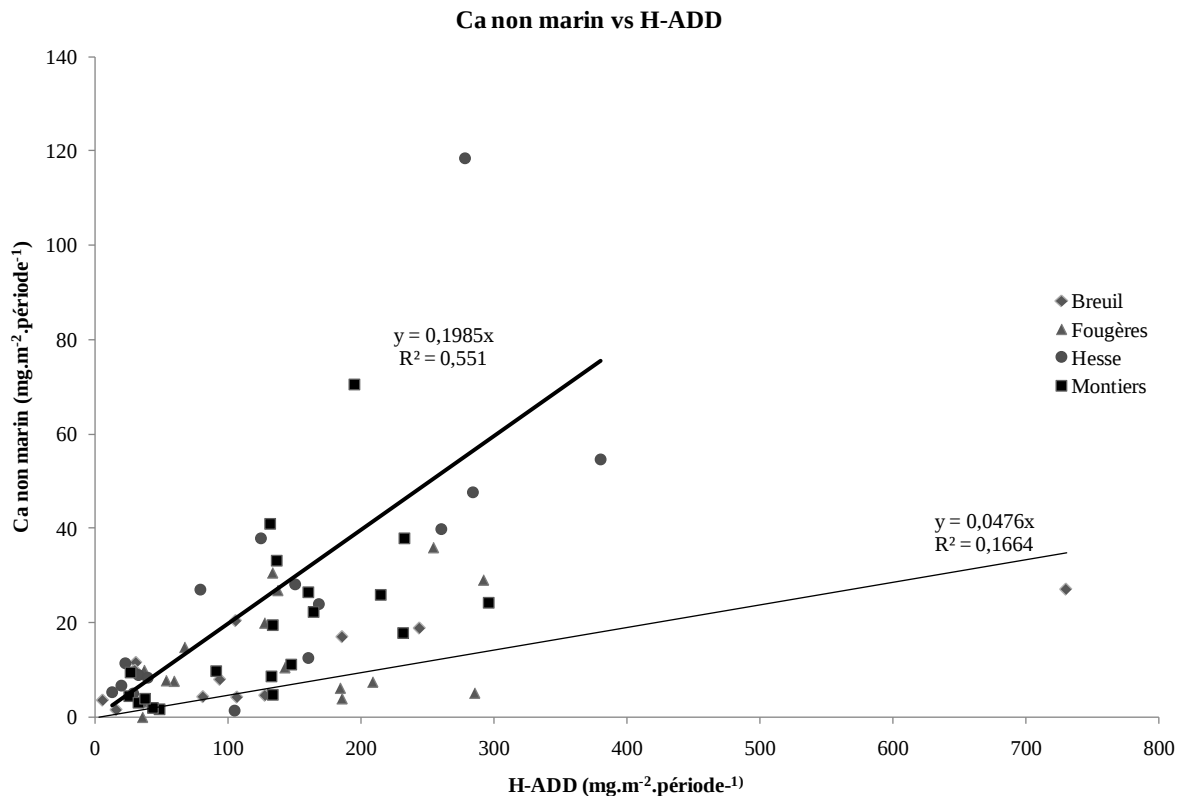
4.3.2. Relation entre les dépôts dissous et particulaires dans les 4 sites d'étude de ma thèse

L'analyse des résultats de la base de données RENECOFOR dans 27 sites pendant 18 ans m'a permis (i) de valider l'origine marine de Na et Cl et (ii) d'extraire les valeurs marines de Na et des autres espèces chimiques (Ca, HCO_3 , K, Mg et SO_4) dans les sites littoraux de RENECOFOR afin d'en déterminer les contributions non marines dans ce réseau et dans les 4 sites d'étude de la thèse.

Pour chaque espèce X, la contribution marine a été calculée à partir du taux de dépôt de Na et du ratio (X:Na) marin de ces espèces (les détails sont précisés dans l'Article IV).

Dans les sites RENECOFOR, le calcul des taux de dépôts non marin de Ca, HCO_3 et la mise en relation avec les périodes de dépôt de particules appelées « sable » par les opérateurs RENECOFOR suggère de fortes corrélations entre dépôt dissous et la présence de ces « sables » observés lors du prélèvement. En outre, sur l'épisode de fort dépôt de Ca non marin de mai-juin 2008, l'enrichissement des dépôts dissous sur la majorité des sites RENECOFOR est dû à la dissolution atmosphérique de particules d'origine vraisemblablement saharienne, très probablement de la calcite.

Afin de quantifier les corrélations entre dépôt dissous et dépôt particulaire, les taux de dépôts dissous de Ca et de Mg ont été corrélés avec le taux de dépôt H-ADD sur les 4 sites d'étude de ma thèse. La contribution non marine de Ca et Mg est plutôt bien corrélée avec le dépôt H-ADD dans les sites d'études de Breuil et de Hesse (Figure 23). La pente de la régression linéaire de Hesse est plus forte qu'à Breuil pour les 2 éléments, et le coefficient de corrélation est faible pour le Ca à Breuil ($R^2 \approx 0.2$), indiquant une corrélation plus faible qu'à Hesse. Les régressions linéaires du Mg avec l'H-ADD sont bonnes dans les 2 sites ($R^2 > 0.5$), en particulier à Breuil grâce à une forte valeur d'H-ADD.



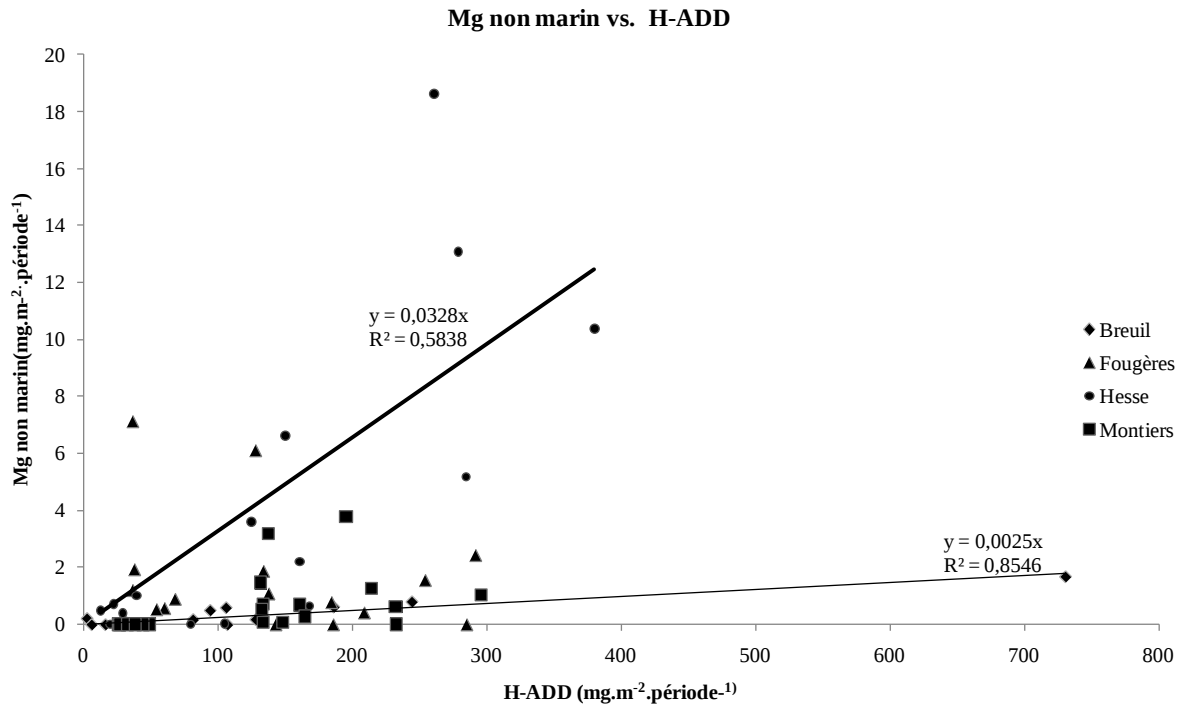


Figure 23 : Relations entre le dépôt particulaire éolien peu soluble (H-ADD) et le dépôt dissous (<0.45 µm) (en mg.m⁻².période⁻¹) de Ca non marin et Mg non marin dans les 4 sites d'études de la thèse en 2011. Les droites fine et épaisse sont les régressions linéaires entre H-ADD et dépôt dissous à Breuil et à Hesse, respectivement.

4.4. Variations des dépôts H-ADD entre répétitions et entre types de collecteurs

4.4.1. Variabilité entre répétitions d'un même type de collecteur

Cette variabilité a été testée sur le site de Montiers, avec 4 capteurs hors couvert et 5 gouttières à pluviolessivats, en dehors des périodes hivernales où les échantillons étaient regroupés.

Dépôts particuliers

La Figure 24 montre que les 2 types de capteurs suivent les variations saisonnières de façon très cohérente. On peut observer une certaine variabilité entre les 4 capteurs hors canopée et les 5 gouttières à pluviolessivats. Cette variabilité concerne surtout les dépôts de février, juillet, août et octobre 2010 hors canopée, et avril, juillet, août et novembre 2010 dans les pluviolessivats. Au cours de ces périodes, les CV des taux de dépôts sont supérieurs à 25%. Au cours des périodes avril et juin 2010 hors canopée et avril et mai 2011 dans les pluviolessivats, les taux de dépôts intra-collecteurs varient beaucoup moins, les CV étant inférieurs à 11%.

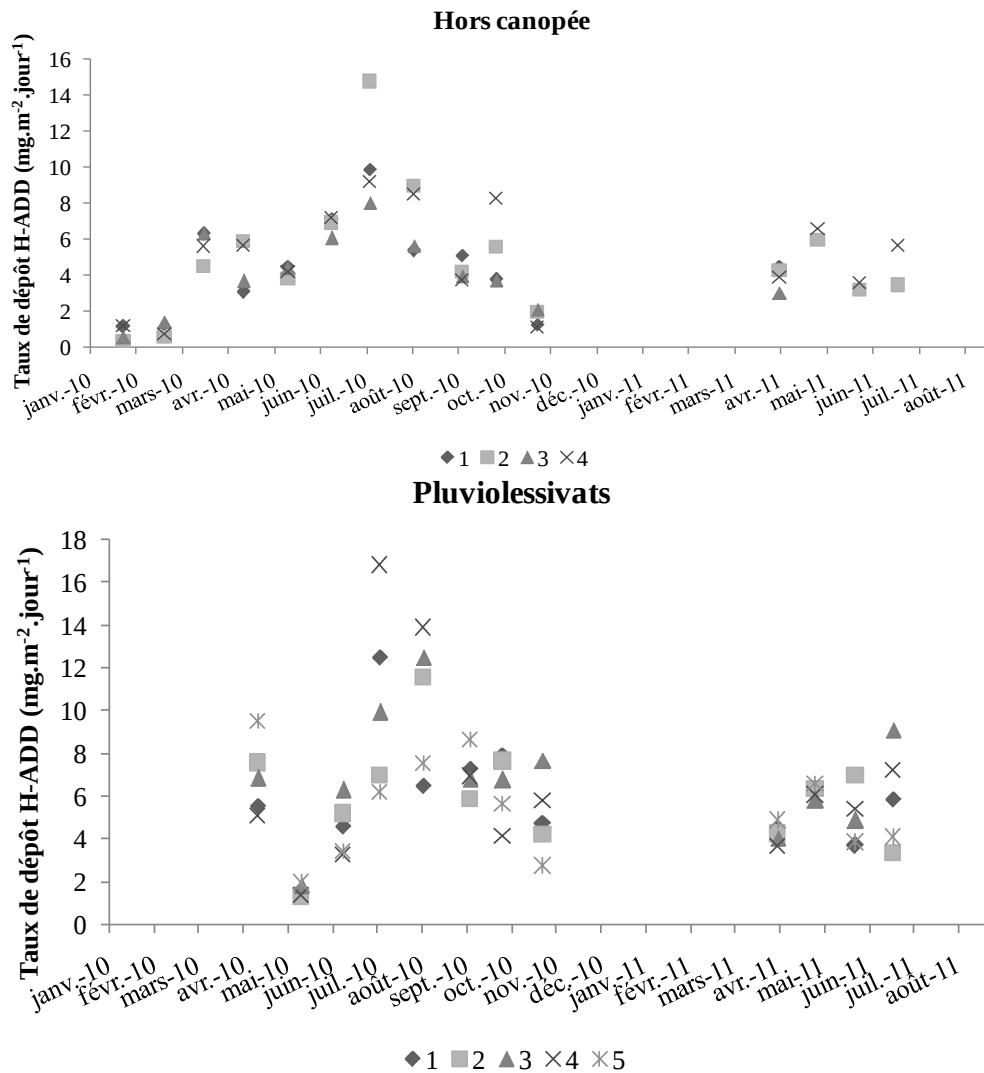


Figure 24 : Variabilité des taux de dépôts H-ADD ($\text{mg.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$) obtenus par les 4 collecteurs hors canopée (en haut) et dans les pluviollessivats (en bas) à Montiers entre février et novembre 2010 puis entre avril et juillet 2011.

Dépôts dissous ($<0,45 \mu\text{m}$)

Cette variabilité entre collecteurs s'observe aussi sur la composition chimique de la solution dissoute, en particulier le dépôt de Ca dissous (Figure 25). Globalement, les variations saisonnières de dépôts dissous suivent celles de l'H-ADD, comme cela avait été mis en évidence avec la corrélation dépôts dissous/particulaires (Article IV).

Résultats

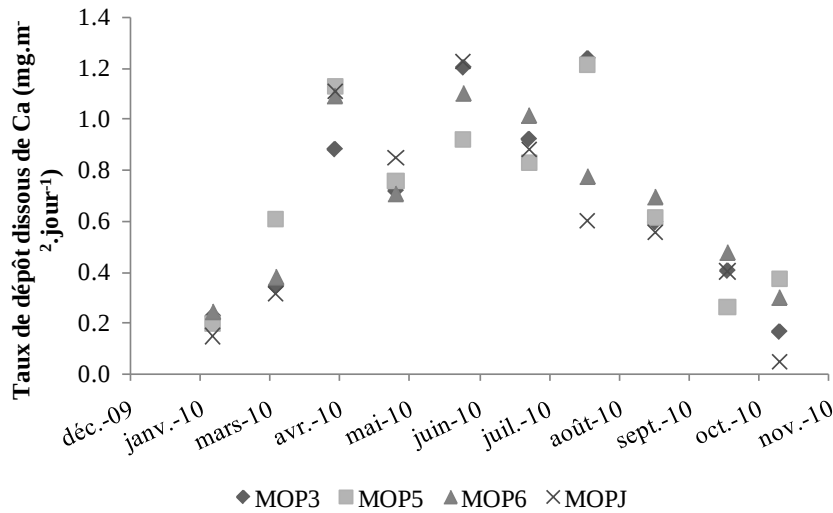


Figure 25 : Variations des taux de dépôt de Ca dissous ($< 0,45 \mu\text{m}$, en $\text{mg.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$) entre janvier et octobre 2010 à Montiers dans 4 collecteurs hors canopée. L'erreur analytique est de 10% de la mesure.

4.4.2. Variabilité entre entonnoirs et gouttières

Les pluvioléssivats ont été prélevés avec des gouttières. Les capteurs de type gouttière et de type entonnoir ont été comparés en plaçant 4 nouvelles gouttières en situation hors canopée à Montiers, à proximité des entonnoirs dans la clairière. Cette comparaison a eu lieu entre juin et novembre 2011. Nous avons aussi inclus dans cette inter-calibration les valeurs hivernales des dépôts H-ADD hors et sous canopée, en l'absence de feuilles. Les dépôts collectés dans les entonnoirs et les gouttières sont bien corrélés (Figure 26). Les gouttières captent plus d'H-ADD avec un facteur $1,3 \pm 0,2$ (et $R^2=0,77$).

Ce facteur correctif de 1,3 est donc appliqué aux dépôts H-ADD_t et APD_t dans les pluvioléssivats à Montiers et à Breuil.

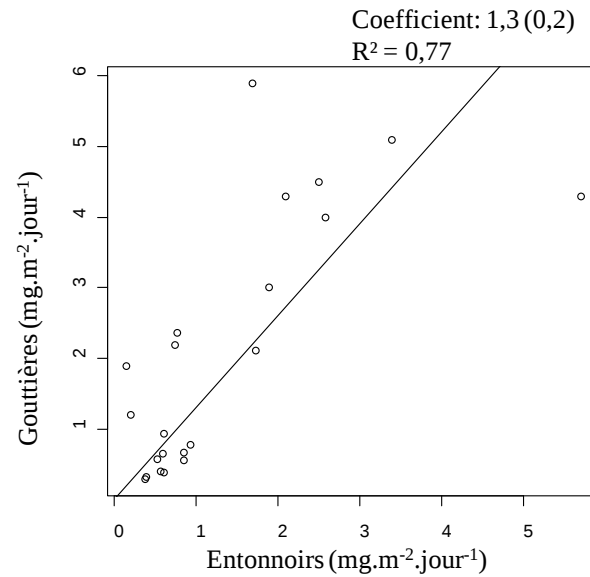


Figure 26 : Inter-comparaison des 2 types de collecteurs, entonnoirs et gouttières, à partir des taux de dépôts H-ADD en mg.m⁻².jour⁻¹ dans le site de Montiers entre décembre 2010 et mars 2011, et juin 2011 et mars 2012.

4.5. L'influence de la canopée sur l'APD (Article V)

4.5.1. Comparaisons des variations des taux de dépôt H-ADD hors canopée et dans les pluvioléssivats

Les variations des taux de dépôt H-ADD hors et sous canopée sont très synchrones dans les sites de Breuil et de Montiers pour les 2 ans de mesures d'avril 2010 à mars 2012 (Figure 27).

Résultats

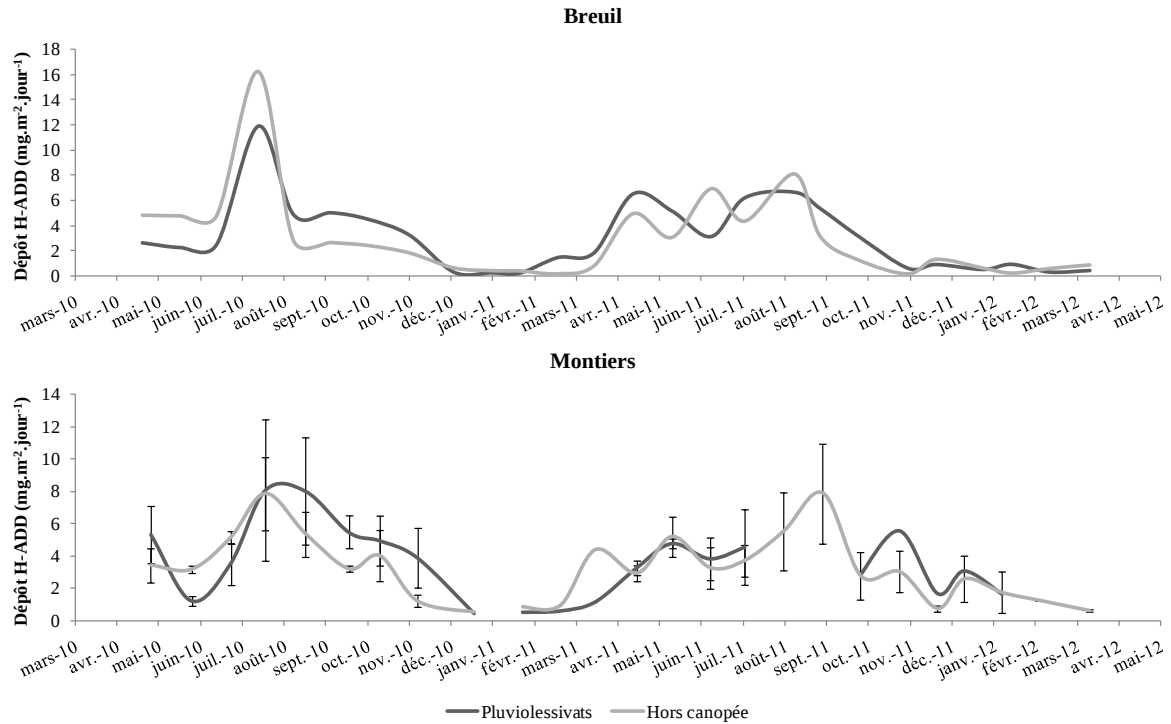


Figure 27 : Variation du taux de dépôt H-ADD moyen ($\text{mg.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$) à Breuil et à Montiers hors canopée (gris clair) et dans les pluviolessivats (gris foncé). Les barres représentent les écarts-type de ces moyennes pour les 4 collecteurs hors canopée et les 5 gouttières à pluviolessivats à Montiers, entre avril 2010 et mars 2012. Les valeurs correspondant aux prélèvements des mois d'août et de septembre 2011 ne sont pas représentées, car la construction du site de Montiers a pollué les échantillons collectés pendant cette période.

4.5.2. Effet de la canopée sur le dépôt APD, POM et ADD

Cette partie renvoie aux articles II et V : la quantification de POM hors et sous canopée indique une plus forte part organique dans les échantillons sous canopée par rapport à l'APD hors canopée (Figure 18). C'est encore plus visible en quantifiant le dépôt d'APD, de POM et d'ADD sur les deux sites principaux (Figure 28). Les dépôts de POM et d'ADD sont en moyenne $5,3 \pm 1,3$ et $2,1 \pm 0,6$ fois supérieurs dans les pluviolessivats que hors couvert.

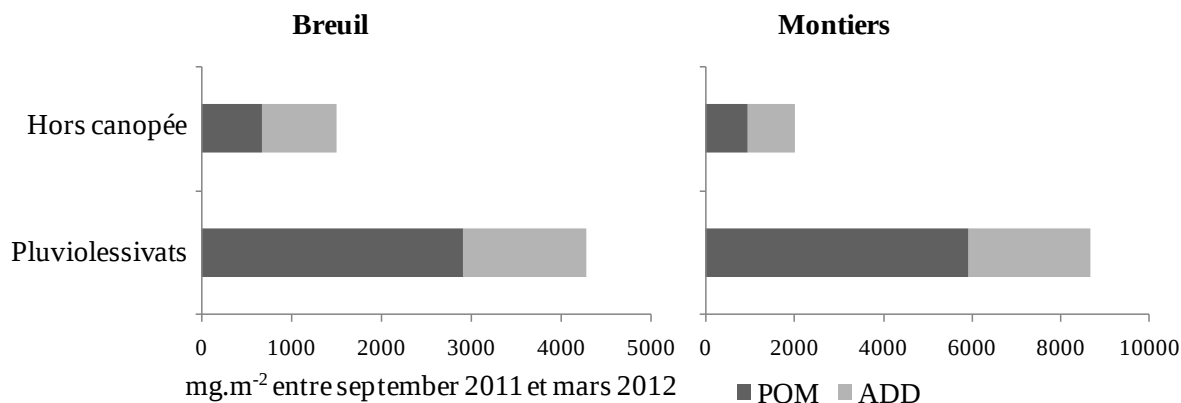


Figure 28 : Comparaison des dépôts de POM (gris foncé) et d'ADD (gris clair) à Breuil et Montiers entre septembre 2011 et mars 2012 (en mg.m^{-2})

Ceci montre une forte contribution de la canopée à POM, par ajout de FOM et de POMc représentant 68% des dépôts atmosphériques particulaires dans les pluviolessivats dans les 2 sites d'étude Breuil et Montiers.

4.5.3. Effet de la canopée sur le dépôt ADD

4.5.3.1. Dépôt par ruissellements de tronc

Les mesures d'H-ADD sous canopée indiquent un taux de dépôt H-ADD par ruissellement de tronc très inférieur aux pluviolessivats, de l'ordre de 2% (Figure 29).

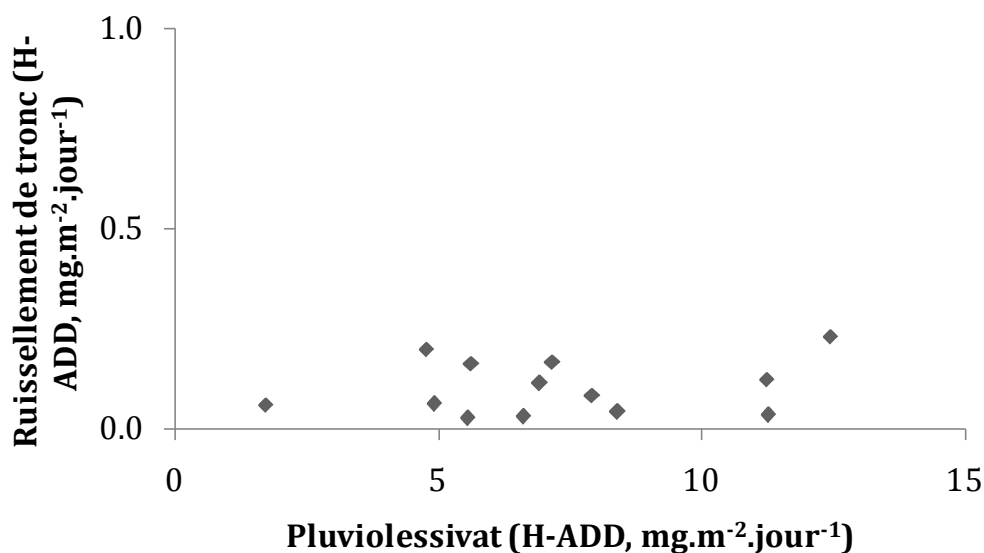


Figure 29 : Comparaison des taux de dépôts H-ADD des pluviolessivats et des ruissellements de tronc ($\text{mg.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$) dans le site de Montiers entre mai 2010 et novembre 2011.

Les dépôts par ruissellement de tronc sont donc largement minoritaires sous la canopée, à l'inverse des très grands volumes d'eau mis en jeu par le ruissellement de tronc, d'au moins 5 L en été et souvent supérieurs à 50 L.

4.5.3.2. Dépôt par les pluvioléssivats

Le taux de dépôt par pluvioléssivat calculé (H-ADDt) pendant les 2 ans de mesures (d'avril à mars) dans les sites de Montiers et de Breuil est en moyenne de $16 \pm 2 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$, alors que le taux de dépôt H-ADDo (hors canopée) est de $15 \pm 3 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pendant la période d'échantillonnage correspondante.

Les dépôts d'H-ADD sont très bien corrélés hors canopée et dans les pluvioléssivats (Figure 30).

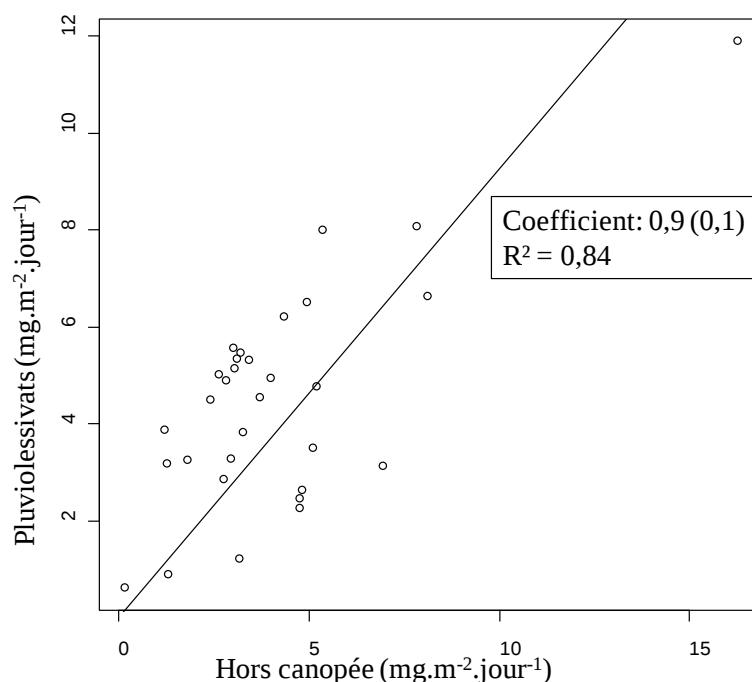


Figure 30 : Relation entre le taux de dépôt H-ADD (mg.m⁻².jour⁻¹) sous et hors canopée pour les sites de Breuil et de Montiers entre avril 2010 et novembre 2010 et avril 2011 et novembre 2011.

Le protocole « APD » m'a permis de calculer les taux de dépôt ADD par retrait de POM calculé à partir du %C total dans les échantillons. Les taux d'ADD hors canopée et pluvioléssivats sont bien corrélés à Montiers ($R^2 > 0.7$) (Figure 31).

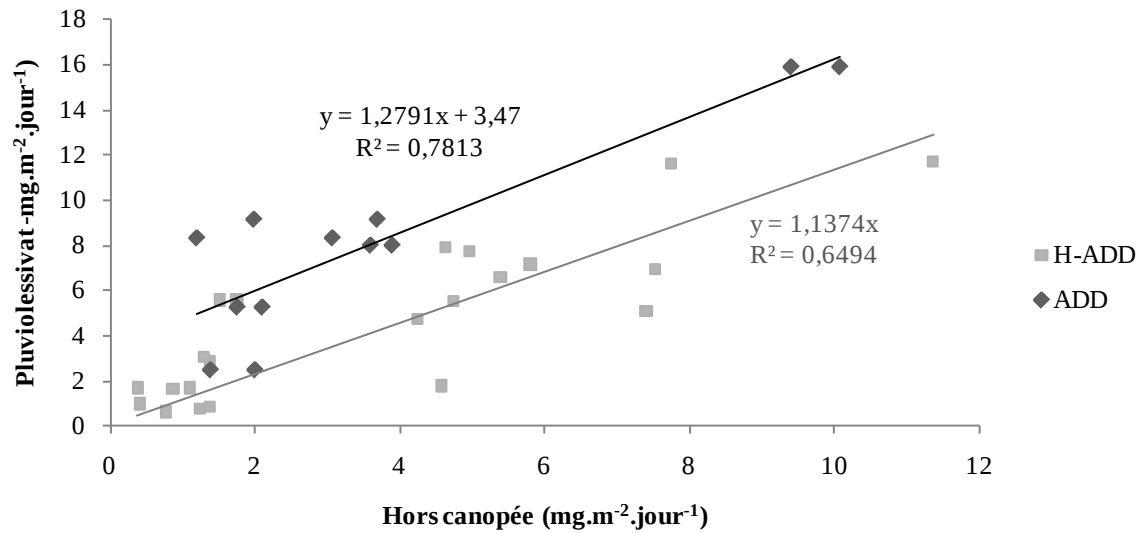


Figure 31 : Taux de dépôt hors canopée et dans les pluviollessivats H-ADD (gris clair) et ADD (en gris foncé, calculé à partir des taux de dépôts APD et du %C total dans les échantillons) à Montiers-sur-Saulx en $\text{mg.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$. Les périodes d'échantillonnage sont avril 2010-mars 2012 pour le H-ADD et septembre 2011-mars 2012 pour l'ADD. Les droites gris clair et gris foncé correspondent aux corrélations entre dépôt hors canopée et pluviollessivat d'après les protocoles « H-ADD » et « APD », respectivement.

La pente de cette corrélation (1.7) est similaire à la pente de la corrélation hors canopée/pluviollessivat en H-ADD (1.5). La corrélation hors canopée/pluviollessivats en ADD comporte une ordonnée à l'origine non négligeable (3,5, soit le cinquième de la valeur maximale d'ADD dans les pluviollessivats).

4.5.3.3. Interaction de la canopée avec les dépôts H-ADD en saison de végétation et à la chute des feuilles

Durant cette thèse, le mode de dépôt via les feuilles n'a pas pu être complètement étudié à Breuil et à Montiers. Seules quelques observations ont été réalisées sur le site de Montiers (i) sur des feuilles fraîches, afin de valider l'interception de poussières éoliennes dans la canopée, et (ii) sur des chutes de litière en début d'hiver afin de valider ce mode de dépôt atmosphérique particulaire, en particulier ADD.

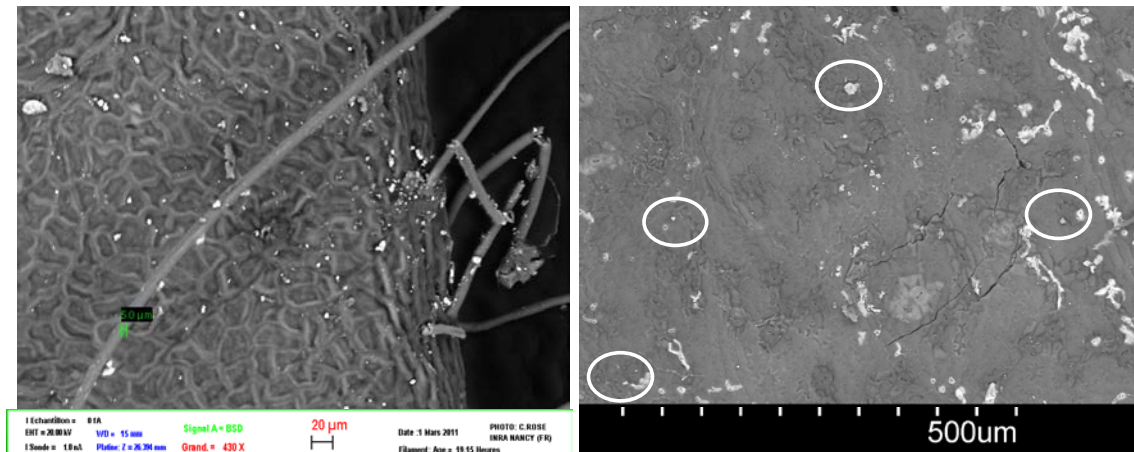


Figure 32 : Observations au microscope électronique à balayage d'une feuille de hêtre vivante (à gauche) et morte dans la chute de litière (à droite).

Les observations en microscopie électronique à balayage des feuilles fraîches, cueillies à l'été 2010, révèlent la présence de quelques minéraux silicatés (associés à de l'Al et d'autres éléments comme le Ca) à la surface des feuilles (Figure 32). Ces particules semblent beaucoup moins nombreuses à la surface des feuilles tombées à l'automne suivant. Cependant, cette étude exploratoire ne donne pas une information quantitative car l'observation des feuilles n'a pu être effectuée automatiquement sur toute la surface foliaire.

La surface des feuilles tombées à l'automne a été analysée par diffraction de rayons X (Figure 33). Des micro-débris de feuilles ont inévitablement pollué l'échantillon analysé et induit un fort bruit de fond lié à l'organique sur le diffractogramme. Néanmoins, différents pics sont repérables et permettent d'identifier des minéraux, silicatés : quartz, feldspaths et divers phyllosilicates (micas et interstratifiés).

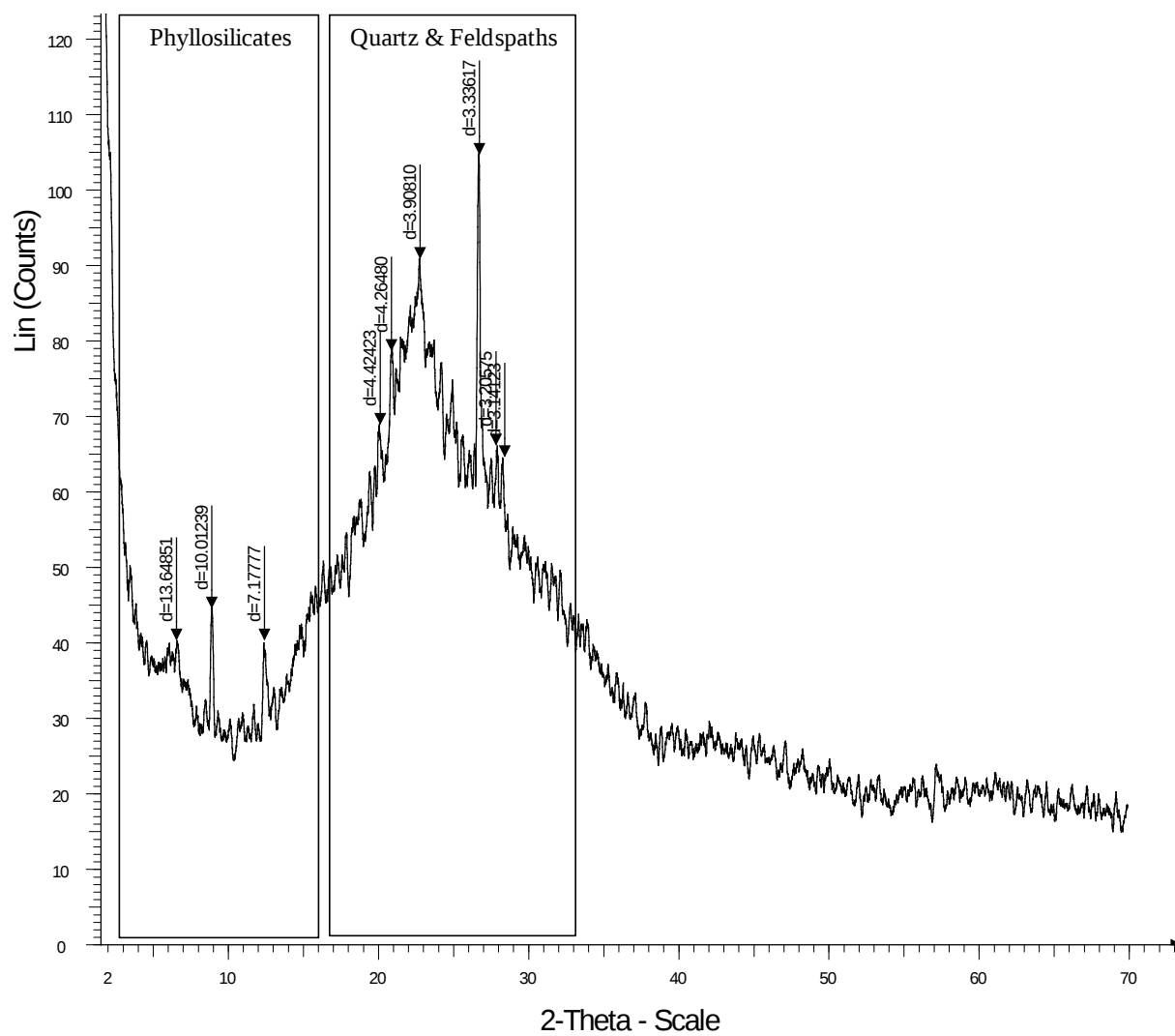


Figure 33 : Diffractogramme des composés prélevés à la surface des feuilles mortes de chute de litière et prélevées dans les bacs à litière à l'automne 2010 à Montiers-sur-Saulx.

5. Discussion

Les différents résultats obtenus au cours de ma thèse montrent qu'il est tout à fait possible d'échantillonner le dépôt atmosphérique particulaire dans le Nord de la France. Leur étude s'est cependant confrontée à des limites méthodologiques qui influencent l'interprétation de mes résultats. Ce point sera donc traité en premier dans la discussion, avant de discuter des origines possibles des ADD dans le nord de la France, de leurs variations spatio-temporelles et des conséquences de l'APD sur les écosystèmes forestiers, en particulier sur le sol et les cycles biogéochimiques. Enfin, les interactions entre dépôts atmosphériques et canopée seront discutées dans la partie finale.

5.1. Validation du modèle de dépôt hors canopée (Article II)

Mes travaux de thèse avaient notamment pour objectif de tester le modèle conceptuel présenté en introduction. Ce modèle, hors canopée, est basé sur une compartimentation du dépôt (particules organiques, minérales solubles, minérales peu solubles). L'origine de cette compartimentation réside dans la composition des PM en suspension dans l'atmosphère, comprenant une large fraction organique et différentes espèces minérales (sulfates, nitrates et PM terrestres). En outre, les données disponibles dans la littérature faisaient état d'une grande variation minéralogique, avec une large gamme de degré de solubilité des minéraux du dépôt éolien (*cf.* Article I). Notre modèle se donnait donc pour but de synthétiser ces observations et de les appliquer à l'APD.

La synthèse des résultats obtenus au cours de ma thèse permet de valider ce modèle hors canopée. Sous la canopée, le modèle organo-minéral est aussi validé mais les fractions POMo, POMc et FOM n'ont pas pu être distinguées.

Les analyses de C et N des échantillons APD hors canopée ont permis de déterminer que les APD dans le site de Montiers sont composés d'environ 44% de composés organiques (POM) et d'environ 56% de minéraux (ADD) (Tableau 9).

A ma connaissance, la seule étude qui aborde la compartimentation de l'APD a été effectuée par Kufmann (2006) mais selon un protocole différent. Cette étude, réalisée dans les Alpes, consistait en un prélèvement en surface de la couche de neige entre octobre 2002 et juin 2003. Selon cet auteur, la partie organique du dépôt (soluble dans H_2O_2) représentait 39% en moyenne du dépôt particulaire.

Au sein d'ADD (la fraction minérale de l'APD), nous avons établi que la partie peu soluble de la fraction minérale de l'APD, l'**H-ADD, représente de l'ordre de 80% de l'ADD** (Figure 2 des résultats). Par déduction, la fraction soluble **S-ADD représente 20% de l'ADD** hors canopée. Cependant, comme il s'agit d'un continuum entre les minéraux solubles (S-ADD) et peu solubles (H-ADD), la quantification des termes n'est qu'indicative, comme en témoigne notamment les écarts-types des fractions S-ADD et H-ADD.

Compartiment	POM	ADD	
% moyen de la masse	44 (9)	56 (9)	
		S-ADD	H-ADD
		20 (30)	80 (30)

Tableau 9 : Compartimentation moyenne (écarts-types entre parenthèses) de la masse du dépôt atmosphérique particulaire hors canopée à Montiers-sur-Saulx selon le modèle conceptuel. POM, ADD, S-ADD et H-ADD sont les fractions organique, minérale totale, minérales soluble et peu soluble avec le traitement « H-ADD », respectivement.

Les études minéralogiques de l'APD dans le Sud de l'Europe ont révélé la présence de minéraux de différentes solubilités, des silicates (en masse, quartz entre 5 et 50% (Fiol et al., 2005; Kandler et al., 2007) feldspaths entre 1 et 14% (Kandler et al., 2007; Diaz-Hernandez and Parraga, 2008), chlorite, kaolinite et micas entre 3-16%, 1- 38% et 1- 12%, respectivement) et de carbonates, avec notamment 7-26% de calcite (Alastuey et al., 2005; Fiol et al., 2005). Cette distinction entre minéraux solubles et peu solubles, et notamment leur capacité à libérer des nutriments, est d'un intérêt fondamental pour la compréhension de la nutrition des écosystèmes et sera abordé dans la section 5 de ce chapitre.

Kufmann (2006) a déterminé, par dosage à l'HCl, que les carbonates représentaient 7% des dépôts ADD dans son étude de suivi des APD entre octobre 2002-juin 2003. Cette valeur est de l'ordre du taux de calcite disponible dans la littérature. En outre, l'auteur a pu solubiliser des carbonates ou d'autres minéraux solubles dans l'eau oxygénée à 10% lors de l'élimination de la matière organique. Cela souligne la nécessité d'inter-calibrer et d'homogénéiser l'échantillonnage et la préparation des échantillons d'APD entre les réseaux et les études pour mieux comparer et comprendre les résultats épars disponibles sur les dépôts, ce qui serait en outre utile pour valider les modèles mondiaux de dépôts, et en particulier de la fraction minérale ADD.

Certains éléments de la métrologie sont discutés ci-après, en termes d'échantillonnage et de préparation des échantillons, et soulignent les limites des résultats obtenus au cours de ma thèse.

5.2. Métrologie : avancées & limites (Article II & V)

5.2.1. Variabilité entre répétitions et entre types de collecteurs (Article V)

Pour des raisons présentées dans le chapitre relatif aux matériels et méthodes, les APD ont été échantillonnés hors et sous canopée à l'aide de différents types de collecteurs, en quatre et cinq exemplaires, respectivement. Ces collecteurs ont été traités individuellement en 2010 et début 2011 à Montiers et permettent d'étudier la variabilité du dépôt (i) au sein d'un même type de collecteurs et (ii) entre les 2 types de collecteurs hors et sous canopée.

5.2.1.1. Variations entre répétitions

Malgré la complexité des phases de prélèvement (échantillonnage de 4 semaines en pleine forêt) et de préparation des échantillons (séparation d'une faible masse de particules dans un grand volume d'eau, nombreuses étapes du protocole H-ADD), les résultats de taux de dépôts H-ADD obtenus pour les différents capteurs de même type sont homogènes et suivent la même dynamique saisonnière. Ainsi sur la période testée, les variations les plus grandes, avec des coefficients de variation (CV) supérieurs à 33% ont lieu pour de très faibles dépôts hivernaux (février et mars 2010) ou au contraire lors de l'important dépôt d'octobre 2010. Les CV des autres périodes sont de $20\pm 9\%$, ce qui montre une bonne fiabilité de la moyenne obtenue et une plus grande homogénéité des échantillons. Par ailleurs, les concentrations en Ca dissous suivent des variations très similaires (Figure 25), ce qui confirme les interactions fortes entre le dépôt de Ca dissous et le dépôt d'H-ADD. De plus, cela suggère aussi l'importance de la nature des particules se déposant. Ainsi des particules très siliceuses induisent une augmentation de la masse d'ADD mais ne font pas varier les dépôts dissous, alors que l'inverse a probablement lieu pour les carbonates.

Les variations dans les gouttières sous la canopée sont plus délicates à interpréter (Figure 24), notamment parce qu'elles sont placées pour intégrer la variabilité de la structure de la canopée (couche plus ou moins importante de feuillage). Les différents capteurs sous canopée ne prélèvent donc pas le même dépôt, induisant des résultats plus variables que dans le cas des capteurs hors couvert. A l'instar de la variabilité observée hors canopée, la variabilité des dépôts de pluviolessivat est plus importante lors des plus forts dépôts estivaux, notamment en juillet et novembre 2010.

Ces résultats hors et sous canopée suggèrent vraisemblablement une certaine hétérogénéité de la charge atmosphérique et du dépôt à très faible échelle, *i.e.* sur un maillage de 5 m entre les capteurs. Une plus grande surface de captage, par augmentation de la taille de chaque capteur ou par un plus grand nombre de capteurs de même type, permettrait de mieux intégrer ces variations.

Seules quelques études d'inter-calibration de capteurs de dépôt atmosphérique particulière (Fuglsang, 2002; Sow et al., 2006) sur différents sites ont permis de tester l'efficacité de captage de différents types de capteurs. Cependant, aucune étude de comparaison de l'efficacité de captage de différents types de capteurs n'a été menée sur un même site.

Poursuivre ces investigations sur le long terme et les développer sur plusieurs sites d'étude devraient permettre de mieux étudier cette variabilité très fine de la charge atmosphérique et du dépôt.

5.2.1.2. Variabilité inter-collecteurs : gouttières et entonnoirs

D'après l'inter-comparaison des 2 types de collecteurs placés hors canopée, les gouttières captent $1,3\pm 0,2$ fois plus de dépôt H-ADD que les entonnoirs. En outre, la variabilité de captage d'un même type de capteurs est similaire pour les entonnoirs et les gouttières, ce qui ne permet pas de déterminer quel type de capteurs est le plus fiable pour mesurer l'APD hors et sous canopée.

En effet, comme **le type de capteur influence clairement le taux de dépôt**, la question se pose de déterminer quel capteur est le plus performant dans nos conditions d'étude. Ainsi, les entonnoirs pourraient sous-estimer le dépôt, par exemple du fait d'un rebord insuffisant pouvant induire des remobilisations des dépôts sur l'entonnoir. De leur côté, les gouttières pourraient surestimer ce taux de

dépôt en favorisant des mouvements d'air ou en réagissant différemment à l'écoulement de l'air, de par leur forme allongée, par rapport aux entonnoirs circulaires. Ces résultats doivent toutefois être vérifiés sur une période plus longue, la période de comparaison des capteurs se limitant à 6 mois en clairière et 8 mois en hiver, dont 2 mois avec l'étude de variations des différents collecteurs des 2 types.

La forme du capteur semble conditionner l'échantillonnage du dépôt atmosphérique.

5.2.1.3. Inter-comparaison des mesures entre réseaux et validation des modèles de dépôt

Avec les mesures de dépôts (réseaux & études existants ou passés)

Pour l'instant, les taux d'APD hors couvert n'ont été déterminés que ponctuellement. Leur étude se déroule (i) sur des périodes relativement courtes avec des capteurs, des méthodologies de traitement des dépôts propre à chaque étude ou (ii) sur un suivi de type monitoring continu, notamment dans le réseau OPERA. Le réseau OPERA comptabilise le dépôt atmosphérique totale, *i.e.* les dépôts dissous ($<0,45 \mu\text{m}$) et particulaires et ne peut servir de référence à ma thèse..

Mon travail met en évidence certaines limites du dispositif mis en place au cours de ma thèse, notamment en termes de surface de captage et de forme de capteurs.

Pour l'instant, contrairement aux études de concentration de particules dans l'atmosphère, la communauté scientifique travaillant sur le dépôt, étant peu étendue et abordant des thématiques de recherches différentes, n'a pas encore harmonisé les matériels et méthodes nécessaires à l'étude de l'APD. Les tentatives d'inter-calibration des réseaux effectuées dans cette thèse n'ont pas encore eu le temps d'aboutir. Une structuration de cette communauté scientifique travaillant aux interfaces atmosphère-écosystème semblerait bienvenue afin de mutualiser ces efforts et inter-calibrer la mesure des dépôts hors couvert.

Validation les modèles de dépôt et compléter la détermination de la composition chimique des PM crustales

Les données que je présente dans ma thèse pourraient servir à valider les modèles de dépôts, en particulier loin des émissions sahariennes (tels que le modèle Chimère DUST). Mes données peuvent aussi contribuer à préciser les contributions de poussières terrigènes dans les PM₁₀ et PM_{2.5}. Le traçage chimique dans les PM est utilisé pour distinguer les sources terrestres des sources anthropiques, considérant les éléments Si et Al uniquement « minéraux » (Yttri et al., 2011). Dans ma thèse, je montre effectivement que SiO₂ et Al₂O₃ sont les principaux éléments composant le dépôt H-ADD. Cependant, le ratio SiO₂:Al₂O₃ dans les PM₁₀ est généralement compris entre 2,5 et 3,5 (Putaud et al., 2004), alors que les mesures de dépôt H-ADD au cours de ma thèse indiquent un ratio supérieur compris entre 3,7 et 5,4. Cette différence montre un enrichissement en SiO₂ ou un appauvrissement en Al₂O₃ dans le dépôt H-ADD0 par rapport aux PM₁₀ en suspension. Or le dépôt n'est pas limité en taille, alors que les PM₁₀ ont un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 10 μm , ce qui signifie que les PM crustales de diamètre supérieur à 10 μm sont plus riches en SiO₂ que les PM₁₀. Des analyses chimiques des dépôts ADD après un tri granulométrique inférieur à 10 μm devraient permettre de palier ce problème.

En conclusion, tester la variabilité des capteurs entre eux et avec d'autres capteurs est fondamental afin (i) de déterminer avec plus de précision les taux de dépôts hors canopée et dans les pluvioléssivats, (ii) d'inter-calibrer nos mesures avec des réseaux et études existantes (en particulier le réseau OPERA, qui collecte le dépôt total sur 8 stations rurales), (iii) de valider les modèles de dépôt éolien à grande échelle et (iv) de valider ou d'infirmer l'absence d'effet canopée sur le H-ADD.

5.2.2. Echantillonnage et préparation des échantillons (Articles II et V)

5.2.2.1. Rendements

Les rendements des protocoles (détails dans l'article II) mettent en évidence que **le prélèvement des particules dans le bidon est le point le plus critique du protocole**. Il provoque une **perte d'environ 20%** des échantillons-test, liée à une grande difficulté de récupération des particules du bidon de récolte. Malgré toutes les précautions de nettoyage déjà prises dans le protocole, il reste donc une marge de progrès afin d'optimiser cette étape de récupération des particules. La perte des particules est sans doute imputable à la forme et à la grande surface du bidon sur laquelle les particules peuvent s'adsorber ou se loger dans les aspérités. Nous avons pourtant pris des bidons en polyéthylène haute densité, afin d'éviter les effets électrostatiques. Ces pertes concernent très vraisemblablement les particules de très petite taille. Optimiser le nettoyage ou la qualité du matériau du bidon et diminuer les surfaces du récipient de collecte semblent être les trois voies d'amélioration. Les étapes du protocole « H-ADD » où les surfaces des récipients sont plus faibles (centrifugation et transferts des étapes IIa et IIc) ont un rendement très satisfaisant de plus de 90%. Très logiquement, cela implique que les risques de perdre des particules diminuent avec la diminution de la surface à nettoyer. Ces rendements ont été testés en utilisant des matières différentes. Ainsi les pots de centrifugation (étape IIa) sont en plastique alors que les béciers (étape IIb) sont en verre borosilicaté, ce qui pourrait avoir un effet, notamment électrostatique, sur les particules. Faire des tests spécifiques sur l'interaction entre les particules et la matière des récipients pourrait nous permettre d'optimiser la récupération des particules.

Une réflexion sur la taille et la matière du bidon ainsi que sur la fréquence des prélèvements permettrait d'améliorer la récupération des particules, actuellement perdues et donc non quantifiées, probablement de fine granulométrie, et ainsi de mieux quantifier l'APD. Enfin, cela permettrait d'analyser ces petites particules, notamment de déterminer leur nature (S-ADD ou de H-ADD) ainsi que leur teneur en nutriments.

5.2.2.2. Préparation des échantillons (Article II)

Pour analyser la composition minéralogique des échantillons, **la séparation physique des compartiments ADD et POM est indispensable**. En effet, la MO perturbe énormément les diffractogrammes d'échantillons organo-minéraux : seul le quartz se dégage du bruit organique et peut être identifié avec certitude. Dans le protocole élaboré au cours de ma thèse, l'eau oxygénée a été choisie pour solubiliser la matière organique. Nous nous sommes aperçu que cet agent altérant induisait aussi la solubilisation de la fraction la soluble d'ADD, S-ADD.

La séparation ADD/POM est donc délicate. Les tests sur les minéraux purs (biotite, calcite et labrador) ont montré que les silicates faiblement solubles (biotite et labrador) se dissolvent faiblement dans l'eau oxygénée en 6 semaines (récupération d'environ 95% des échantillons) alors que la calcite, rapidement soluble, s'y dissout très facilement (récupération d'environ 10%). En outre, ces dissolutions ne sont pas stœchiométriques et dépendent des minéraux et probablement de l'arrangement spatial des éléments dans les structures cristallines des minéraux.

Des alternatives sont à envisager pour faciliter cette séparation, comme l'utilisation d'autres agents altérant moins agressifs.

Malgré ce biais **le protocole « H-ADD » permet de reconstituer la composition chimique en éléments majeurs** et surtout d'en déterminer les flux aux écosystèmes **et d'estimer leur disponibilité.**

5.3. Origine des dépôts H-ADD et influence sur les taux de dépôts (Articles III et IV)

A l'échelle planétaire, les grandes régions arides sont considérées comme les plus importants contributeurs aux poussières éoliennes dans la charge totale atmosphérique (*cf.* l'introduction). L'érosion des zones arables en climat continental contribue aussi à cette charge, notamment en période de travaux agricoles où le taux d'érosion est supérieur au taux d'érosion éolien naturel en Allemagne (Goossens et al., 2001).

Les meilleurs outils d'étude des sources des dépôts éoliens sont actuellement le traçage isotopique naturel et les analyses de rétro-trajectoires (Grousset and Biscaye, 2005). Sans être dédié spécifiquement sur l'étude des origines des APD, les résultats de ma thèse sont en mesure de fournir des informations relatives à l'origine des dépôts H-ADD dans le Nord de la France.

5.3.1. Influence des émissions de particules sahariennes sur le dépôt atmosphérique particulaire dans deux sites d'étude

Avant cette thèse, les seules études européennes d'APD avaient eu lieu au sud de l'Europe (en particulier en Espagne et Corse) ou lors d'événements sahariens au centre ou nord de l'Europe (en Allemagne et en Suède).

Au sud de l'Europe, il a été clairement démontré que les taux de dépôts dépendent fortement des panaches sahariens (Loye-Pilot and Martin, 1996). Etant donné que le Sahara est la plus grande source de particules terrestres au monde (Goudie and Middleton, 2001) et que ces panaches ont déjà pu atteindre en plusieurs occasions des endroits très éloignés du Sahara, jusqu'en Scandinavie (Franzen et al., 1994; Ansmann et al., 2003), nous avons émis l'hypothèse que les APD dans le Nord la France sont principalement d'origine saharienne.

Dans les années précédents ma thèse, quelques panaches sahariens ont contribué à enrichir les dépôts dissous, notamment en Ca et en HCO_3 , comme en mai 2000 et juin 2008 (Article IV). Or, les mesures d'H-ADD au cours de ma thèse ont montré que les épisodes de fortes charges atmosphériques et correspondant à des périodes de panaches sahariens (i) sont peu fréquents dans le Nord de la France et (ii) n'ont qu'une contribution très limitée aux taux de dépôt par période d'échantillonnage et aux taux annuels. **Les épisodes sahariens n'ont donc pas gouverné les dépôts H-ADD hors canopée dans**

notre étude (pour la période d'étude et les sites considérés). En outre, les taux de dépôt H-ADD constants à $19 \pm 3 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ sur 2 ans d'échantillonnage et 4 sites d'étude reflètent cette absence de contribution ponctuelle très importante saharienne, à l'inverse de la dynamique de dépôt annuel observée en Corse et très dépendante de la fréquence des épisodes sahariens (Loye-Pilot and Martin, 1996). La contribution des épisodes de fort dépôt de 2000 et 2008 reste indéterminée dans le Nord de la France. **Il est donc nécessaire de poursuivre le suivi continu** afin d'échantillonner un grand épisode saharien et d'étudier sa contribution au taux de dépôt annuel et au flux de nutriments.

5.3.2. Le cas de l'éruption volcanique de l'Eyjafjöll en avril 2010

Le dispositif d'échantillonnage épisodique a été mis en place Montiers et à Breuil en avril 2010 dès l'annonce d'un panache de cendres au dessus de la France. Les résultats de dépôt H-ADD ont indiqué une absence de dépôt supplémentaire à la moyenne du mois à Montiers et un léger supplément à Breuil, dont l'échantillonnage avait duré deux semaines. Ce supplément à Breuil peut donc être d'une origine autre que l'éruption volcanique. Malheureusement, les quantités récoltées lors de l'échantillonnage continu et de l'éruption volcanique sont trop faibles pour envisager une approche isotopique.

Cependant, Favez et al (2010) ont étudié les dépôts de métaux entre le 30 avril et le 5 mai 2010 en Champagne-Ardenne, en Alsace, en Normandie, dans le Pays de la Loire et en Picardie. Ils ont mis en évidence une certaine influence du passage des cendres volcaniques sur les dépôts métalliques spécialement échantillonnés. Cependant ces auteurs indiquent de grandes incertitudes de mesures. Cela suggère soit (i) que les cendres volcaniques ne se sont effectivement pas déposées dans mes sites d'études, soit (ii) que notre méthodologie n'a pas permis de les mettre en évidence. Comme ce dépôt n'a pas beaucoup contribué aux dépôts collectés pendant ma thèse, nous n'avons pas cherché à voir si le passage de ces cendres pouvait avoir eu d'autres conséquences, par exemple sur la composition chimique du dépôt atmosphérique dissous.

5.3.3. Les particules sont issues majoritairement de l'érosion de sol de climat tempéré

La composition minéralogique de l'ADD est considérée comme un traceur intéressant dans certains cas, mais nécessitant un couplage avec des outils plus puissants tels que le traçage isotopique. En effet, les traceurs minéralogiques ont déjà montré leur efficacité, comme l'argile palygorskite et les rapports illite/kaolinite comme traceurs sahariens (Schutz and Seibert, 1987; Caquineau et al., 1998). Ces minéraux sont intéressants dans les cas où la géologie des zones de dépôt est très contrastée avec la zone d'émission, comme dans le cas d'Hawaii, dont la roche mère basaltique, permet d'utiliser le quartz comme traceur des dépôts éoliens (Kurtz et al., 2001). Ce contraste minéralogique est nécessaire mais limitant, car de grandes zones géographiques ont une composition minéralogique similaire (Grousset and Biscaye, 2005).

La présence systématique de phyllosilicates interstratifiés marquée en DRX par un continuum entre les pics à 1,4 et 1,0 nm est très caractéristique de la minéralogie des sols, en particulier des sols des climats tempérés. Il traduit le processus de transformation des micas en minéraux expansibles (comme la vermiculite et la smectite) avec le passage par des interstratifiés. Ces phyllosilicates témoignent

donc, entre autres, d'une **origine de sol de climat tempéré dans tous les échantillons de l'année 2011.**

5.3.4. Origine intra-site ou origine régionale des dépôts H-ADD

Les sites expérimentaux de cette thèse ont été choisis non seulement pour couvrir le Nord de la France mais aussi pour intégrer sa variabilité géographique. De plus, la minéralogie des sols de ces sites était déjà connue, à l'exception de celle des sols de Hesse. Ainsi les contextes géologiques de Breuil et Fougères sont cristallins (Legout, 2008; Mareschal, 2008) tandis que ceux des sites de Montiers et Hesse sont sédimentaires et bénéficient de l'influence calcaire du bassin Parisien. De plus, dans le cas de Hesse, une cimenterie à environ 5 km met en suspension des particules calcaires. De ce fait, les différences minéralogiques des dépôts entre les sites peuvent nous renseigner sur l'origine de ces dépôts.

Dans les dépôts étudiés au cours de ma thèse, les minéraux systématiques comme le quartz, les micas ou les feldspaths constituent l'essentiel de la masse du dépôt. Par conséquent, seuls les minéraux les moins répandus peuvent être des indicateurs. En outre, les masses d'échantillons disponibles ne permettaient pas de réaliser une analyse quantitative. Les rapports entre minéraux n'ont donc pas pu être utilisés comme indicateurs.

La gibbsite est un minéral présent dans le sol du site de Breuil mais n'est que rarement observée dans les dépôts d'H-ADD. La gibbsite est un minéral peu soluble qui aurait donc dû être observé par DRX en cas d'origine très local des dépôts d'H-ADD. Cela suggère une **influence limitée de l'érosion très locale du sol, i.e., à l'échelle du site d'étude.** En revanche, la présence de calcite uniquement dans les échantillons des sites sous influence calcaire (Hesse et Montiers) montre la possible influence de la géologie régionale. La calcite est cependant majoritairement dissoute au cours de la dissolution de POM par l'eau oxygénée et son absence dans les échantillons H-ADD n'implique pas une absence dans les échantillons APD. Enfin, les minéraux atypiques pour les sites d'échantillonnage par rapport à la minéralogie des sols et des roches-mères des sites ou du contexte géologique régional, tels que les amphiboles détectées à Montiers, situé dans les plateaux calcaires du Barrois, indiquent une **origine des ADD extérieure à cette région sédimentaire.**

Les relations observées entre dépôt dissous et H-ADD ont aussi montré que les PM terrestres se dissolvaient dans l'atmosphère et enrichissaient les dépôts dissous, en fonction du site. En outre, les sites des régions à roche mère sédimentaire (Hesse et Montiers) bénéficient davantage de dépôts de Ca et Mg dissous (échantillonnage filtré à 0,45 µm) et particulaire (majoritairement dans la fraction S-ADD+POM).

Cette différence reflète la charge atmosphérique présente au moment du dépôt (i) soit principalement influencée par la géologie régionale du site (schématiquement, Breuil sur roche-mère granitique et Hesse sur roche-mère calcaire), (ii) soit dépendant de la géologie régionale du site et d'autres sources plus éloignées.

Enfin, les variations saisonnières de H-ADD peuvent être rapprochées des plus fortes remobilisations anthropiques de sol lors des périodes de travaux agricoles (labour ou hersage par exemple) en particulier lorsque les sols sont secs. En effet, Goossens et al (2001) ont montré un taux d'érosion pendant le labour plus de 6 fois supérieur au taux d'érosion éolien naturel. De plus, l'hiver correspond à une période de moindre dépôt d'H-ADD, ce qui peut être expliqué par différents facteurs à l'origine

de moindres remobilisations de sol en hiver qu'en été : les sols humides moins enclins à l'érosion éolienne, la rareté des activités agricoles et la présence d'un couvert neigeux intermittent protégeant les sols de l'érosion.

En conclusion, la diversité minéralogique regroupant des minéraux présents à l'échelle régionale et d'autres exogènes témoigne de la **contribution de sources diverses**. Ces sources semblent injecter des particules éoliennes entre deux périodes de lessivage atmosphérique. Ces particules créent un pool atmosphérique dominé, d'après mes résultats, par la géologie régionale. Ces émissions semblent **gouvernées par l'érosion régionale, probablement d'origine anthropique, notamment les travaux du sol**.

Des analyses **de rétro-trajectoires et d'isotopie naturelle utilisant les traceurs Sr et Nd**, par exemple, pourraient permettre de mieux cerner les origines du dépôt.

5.4. Variations spatio-temporelles du dépôt H-ADD dans la moitié Nord de la France (Article III)

5.4.1. Variations spatiales du taux de dépôt

Les taux de dépôts annuels H-ADD sont très similaires dans les différents sites du Nord de la France pendant les 2 ans de mesures. De plus, **ils correspondent aux valeurs prédites par les modèles de dépôts mondiaux** : entre 8 et 18 kg.ha⁻¹.an⁻¹ dans le Nord de la France et entre 18 et 41 kg.ha⁻¹.an⁻¹ sur l'Europe de l'Ouest à l'Est (Zender et al., 2003; Jickells et al., 2005). Le taux de dépôt H-ADD annuel de 19±3 kg.ha⁻¹.an⁻¹ est une valeur minimale du taux de dépôt ADD, puisque la partie S-ADD n'a pas été quantifiée précisément en masse. Cependant, si cette dernière contient probablement une très grande partie des nutriments (impossible à distinguer de la contribution de POM), sa masse contribue de l'ordre de 20% au dépôt ADD (Figure 19).

Le taux de dépôt d'ADD hors canopée peut être estimé de l'ordre de 24 kg.ha⁻¹.an⁻¹.

Conformément au gradient décroissant du sud vers le nord, ce taux de dépôt est inférieur aux valeurs observées en Corse d'un ordre de grandeur de 120 kg.ha⁻¹.an⁻¹ (Bergametti et al., 1989; Loye-Pilot and Martin, 1996).

5.4.2. Variations temporelles

Les variations saisonnières du taux de dépôt H-ADD, très similaires dans le Nord de la France, semblent **témoigner d'une contribution principale de l'érosion des sols régionaux en lien avec les activités agricoles** (§4.2), alors que les variations saisonnières du Sud de la France et de l'Europe sont très dépendantes des émissions sahariennes (Loye-Pilot and Martin, 1996; Guerzoni et al., 1997). La Corse est à 600 km du littoral Nord-Africain, alors que le site de Breuil, le plus méridional de mes 4 sites, est à 1300 km. Les masses d'air pourraient ne pas atteindre, ou de manière limitée, les sites du Nord de la France. En cas de trajectoire vers le Nord de la France, il est probable qu'au cours de ces

700 km supplémentaires, **les particules sahariennes se déposent par les précipitations ou par gravité et n'atteignent pas, ou peu, mes sites d'études.** La loi de Stokes indique en effet une durée de vie très limitée dans l'atmosphère pour les particules grossières.

Cependant, les poussières éoliennes peuvent voyager sur des distances transcontinentales, comme c'est le cas pour l'Amazonie ou l'Amérique du Nord, qui sont très loin du Sahara et bénéficient tout de même de dépôts d'origine saharienne à la faveur de la circulation des masses d'air (Prospero, 1979; Swap et al., 1992). Cela n'a pas été le cas pour la moitié Nord de la France au cours de ma thèse. Le transport longue distance de particules dépend essentiellement des situations météorologiques. La distance entre le Sahara et le Nord de la France n'est qu'un aspect du problème. Il faut plutôt prendre en compte la probabilité d'une masse d'air atteignant le Nord de la France ait circulé au dessus du Sahara, était chargée en poussières et a rencontré des conditions favorables au dépôt (mélange avec la couche limite atmosphérique et rencontre d'une précipitation).

5.5. Influence de la canopée sur l'APD_t et sa compartimentation (Article V)

5.5.1. Au niveau des dépôts éoliens (ADD_t)

Les interactions entre la canopée et le dépôt atmosphérique ont fait l'objet de nombreuses études. La capacité d'interception de la canopée vis-à-vis des gaz et particules fines, en particulier à base de N et de S, est étudiée (i) d'un point de vue mécanistique à l'échelle la feuille et (ii) en terme de bilan d'apports à l'écosystème forestier. Notre hypothèse de départ était que la canopée, possédant des propriétés d'interception des aérosols fins et d'effet filtre des particules grossières transportées par les vents latéraux, induisait un dépôt d'ADD supplémentaire. En outre, nous avons proposé 3 voies de dépôt sous la canopée : par les pluiolessivats, par le ruissellement de tronc et par les chutes de litière.

La Figure 29 montre que le ruissellement de tronc est largement minoritaire, nous ne nous attarderons donc pas sur ce dépôt. La Figure 32 indique un effet d'interception des feuilles en l'absence de pluie et au moins à l'échelle de quelques jours. En effet aucun épisode pluvieux n'a eu lieu les quelques jours précédant l'échantillonnage de feuilles vivantes en juillet 2010. La Figure 33 montre de moins nombreuses particules à la surface de la feuille collectée dans les chutes de litière. Cela indique un probable lessivage des feuilles par la pluie. En effet la feuille observée a subi de nombreux épisodes pluvieux entre le mois de juillet (observation sur la Figure 32) et sa collecte à l'automne suivant. Les feuilles tombant à l'automne seraient donc moins chargées de particules suite aux nombreux épisodes pluvieux avant leur chute. En outre, la Figure 30, en montrant la synchronisation des dépôts d'H-ADD hors canopée et dans les pluiolessivats, suggère que ce lessivage est très rapide. Cependant, en l'absence de mesure précise de la quantité de particules sur les feuilles tombant à l'automne, je n'ai pas pu quantifier ce flux. Ce dépôt est fonction des chutes de feuilles. Ces dernières ont été déterminées à environ 5 tonnes par hectare et par an à Montiers en 2011. L'APD par chute de litière devra être quantifié, mais il est peu probable qu'il ne dépasse $1\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ étant donné le rapport probablement très faible entre la masse de particules sur la masse de feuille.

Nous nous concentrons donc sur les dépôts particuliers dans les pluiolessivats. La Figure 28 montre clairement un effet de la canopée sur les fractions POM et ADD dans les pluiolessivats. Aucun effet de la canopée n'a pu être mis en évidence sur le dépôt d'H-ADD. Par contre, sur la Figure 31, l'ordonnée à l'origine est très intéressante : selon le modèle conceptuel de ma thèse, le dépôt ADD_t est égal à la somme $\text{ADD}_t = \text{H-ADD}_t + \text{S-ADD}_t + \text{H-ADD}_c + \text{S-ADD}_c$ (l'indice c représente le captage supplémentaire induit par la canopée). Or aucun effet interceptif de la canopée n'a pu être mis en

évidence sur la fraction H-ADD, indiquant que $H-ADD_c$ n'est pas différent de zéro. Par déduction, cette ordonnée à l'origine correspond donc à $S-ADD_c$.

En conclusion de cette étude, aucun effet de la canopée n'a pu être mis en évidence avec le traitement « H-ADD ». En revanche, le traitement « APD » montre un captage supplémentaire d'ADD, de nature S-ADD. Afin de préciser l'effet de la canopée, il sera nécessaire dans l'avenir de travailler avec le même type de collecteur hors canopée et dans les pluiolessivats, et sur une plus longue période de collecte.

Les APD par ruissellement de tronc et chutes de litière sont très faibles et apportent considérablement moins de nutriments que les APD dans les pluiolessivats. Malgré tout, ils contribuent à enrichir le dépôt APD sous canopée par rapport au dépôt atmosphérique particulaire hors canopée.

5.5.2. Au niveau des dépôts organiques (POM_t)

D'après le modèle conceptuel de l' APD_t utilisé dans ma thèse, les POM_t dans les pluiolessivats ont trois origines possibles : le dépôt de POM_o à travers la canopée, un éventuel captage supplémentaire par la canopée (POM_c) et des micro-débris végétaux issus de l'abrasion du couvert par les précipitations (FOM).

L'accroissement de POM_t par rapport à POM_o , hors canopée, dénote l'interaction avec le couvert forestier et suggère une large contribution de FOM, que je n'ai pas pu quantifier. Cependant, le rapport C/N des APD_t est en moyenne de 14 ± 6 et atteint 27, ce qui est proche du ratio C/N des feuilles fraîches. Ces ratios suggèrent qu'une partie de POM provient en partie de micro-débris végétaux issus des feuilles (et de l'écorce) notamment, probablement abrasés par les précipitations. Cela semble confirmer l'existence de FOM. Enfin, FOM pourrait aussi être issu de la récréation et s'adsorber sur les particules solides.

D'après les résultats du paragraphe précédent, la canopée exerce un effet d'interception sur l'ADD, notamment sur le $S-ADD_c$. Il est probable que la canopée intercepte aussi des particules organiques, ce qui validerait l'existence de POM_c .

5.6. Conséquences du dépôt éolien sur le sol, apports d'éléments à l'écosystème & contribution dans les cycles (Articles II, III, IV et V)

5.6.1. Dépôt éolien et contribution à la formation de sol

L'accumulation de sol est le bilan de matière dépôt – érosion. L'érosion et le dépôt sont deux flux généralement peu quantifiés (Goossens, 2001). Le dépôt et l'érosion éoliens peuvent avoir des conséquences importantes sur les profils de sol. Selon les zones et les époques, l'accumulation peut être positive, stable ou négative.

Par exemple, au cours du Pléistocène, les dépôts éoliens ont été responsables de la formation de lœss profonds de plusieurs mètres en Europe (Frechen et al., 2003; Haase et al., 2007). **Actuellement**, Hermann et coauteurs (1996) ont montré que les forts dépôts éoliens en périphérie du Sahara influencent largement la minéralogie des horizons de surface des sols. **A plus grande distance du Sahara, le dépôt éolien à longue distance est responsable de la formation de terra-rossa en**

Méditerranée (Loye-Pilot, 1995) et contribue plus généralement à la formation de sols en Europe (Muhs et al., 2007; Stuut et al., 2009).

A l'inverse, l'érosion éolienne et l'érosion hydrique (lessivage de particules de sol vers des zones topographiquement plus basses) induisent des pertes de matières, en particulier dans le contexte actuel de forte érosion. Le contexte d'érosion actuel est en défaveur des sols, dont les fonctions peuvent se dégrader en cas de forte érosion (plus faible fertilité ou stabilité) comme cela a été mis en évidence dans la revue de Verheijen et coauteurs (2009). Cette revue fait état de taux d'érosion de différentes origines en Europe. Le taux d'érosion éolien (naturel) serait compris entre 0,1 et plus de 15 t.ha⁻¹.an⁻¹ en Angleterre, et le taux d'érosion provoqué par le labour (anthropique) de l'ordre de 3 t.ha⁻¹.an⁻¹ et jusqu'à 10 t.ha⁻¹.an⁻¹ en Belgique et dans le Nord de la France. Cette matière, mise en suspension dans l'atmosphère, constitue certainement une des principales sources de particules crustales dans le Nord de la France (cf. paragraphe 5.3)

Or au cours de ma thèse, le taux de dépôt hors couvert d'H-ADD sur 2 ans était assez constant à 19±3 kg.ha⁻¹.an⁻¹ dans le Nord de la France. Comme l'ADD contribue à hauteur de 49±10 % à l'APD_o (organique et minéral), on peut estimer que l'APD_o est de l'ordre de grandeur de 40 kg.ha⁻¹.an⁻¹.

En forêt, le couvert végétal protège le sol de l'érosion éolienne. Le rôle de ce dépôt actuel de 40 kg.ha⁻¹.an⁻¹ sur l'accumulation de sol en particulier en forêt reste à déterminer. Le dépôt a lieu sur la litière, un milieu peu stable, soumis à la bioturbation et siège d'une activité microbienne, entre autres, très intense. Les minéraux facilement solubles s'y dissolvent probablement très rapidement, et seuls les silicates peu altérables, comme le quartz, peuvent vraisemblablement y perdurer. Cela rend inenvisageable l'étude de la contribution de ce dépôt dans les sols forestiers au Nord de la France, comme cela a été fait sur le pourtour du Sahara (Hermann et al., 1996).

En dehors de l'écosystème forestier, ce taux de dépôt ne compense pas les pertes de sol par érosion.

Les érosions éolienne et anthropique provoquent des pertes de sol largement supérieures aux apports par dépôts atmosphériques mesurés au cours de ma thèse, en particulier au niveau des sols cultivés.

5.6.2. Apports d'éléments à l'écosystème forestier

Nous avons fait le choix de considérer les dépôts particuliers hors canopée comme entrée dans l'écosystème forestier pour cette discussion. En effet, les valeurs sous la canopée prennent en compte les éléments issus du cycle biologique (le recyclage interne des éléments dans l'écosystème forestier représenté par la fraction FOM) dans les dépôts de pluviolessivats. Les chiffres discutés dans cette partie sont donc des minima pour les écosystèmes forestiers.

5.6.2.1. Carbone (Article II)

Les dépôts atmosphériques particuliers hors couvert contiennent de l'ordre de 50 % de MO d'après les mesures effectuées entre septembre 2011 et mars 2012.

Bien que peu d'auteurs décrivent une part organique dans les APD, à part Kufmann (2006) en Allemagne ou Franzen (1994) en Scandinavie, il semble logique que la matière carbonée en

suspension dans l'atmosphère (Seinfeld and Pankow, 2003; Piot, 2011; Yttri et al., 2011) se dépose avec la matière minérale. Kufmann (2006) avait déterminé que le dépôt organique contribuait à 39% en moyenne de la masse du dépôt particulaire (APD), ce qui est proche des valeurs mesurées entre septembre 2011 et mars 2012 durant ma thèse.

Les taux de MO dans les PM₁₀ sont supérieurs à 30% en milieu rural espagnol, nord italien et autrichien (Yttri et al., 2007; Querol et al., 2009). Ces valeurs témoignent de la forte proportion de matière organique dans l'atmosphère et sont assez proches de la fraction organique dans l'APD_o de ma thèse. Cependant, il s'agit de particules de tailles différentes et d'une situation géographique plus au sud de l'Europe où les particules crustales sont certainement moins riches en matière organique.

Cela suggère que POM est issu des PM organiques et pas d'une éventuelle contamination organique dans l'échantillonnage hors couvert, par développement algal ou bactérien par exemple. Hors canopée, le C se trouve probablement, d'après les études des PM₁₀ en suspension dans l'atmosphère, sous forme de chaînes aliphatiques ou de molécules plus fonctionnalisées (jusqu'au sucre ou au lipide), voire sous forme de pollen ou micro-organismes. Les $3 \pm 1 \text{ kg.ha}^{-1}$ de C issus de POM_o entre septembre 2011 et mars 2012 pourraient être minéralisés ou utilisés comme substrat par les micro-organismes de la litière. C'est un flux très faible en regard de la quantité de C stockée dans le peuplement forestier, entre 4000 et 8000 $\text{kg.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (Granier et al., 2010).

Les analyses chimiques effectuées sur l'H-ADD ainsi que sur la fraction S-ADD+POM ont permis de calculer les flux d'éléments entrant par la voie atmosphérique particulaire dans l'écosystème forestier. Ces éléments sont soit des nutriments limitants (Ca, K, Mg et P notamment) soit des micronutriments voire des toxiques dans le cas d'Al. Je discuterai donc dans un premier temps les apports des éléments majeurs hors Ca, K, Mg et P.

5.6.2.2. Majeurs non nutriments (Article III)

L'apport principal de ces éléments majeurs est celui de Si, entre 4 et 6 $\text{kg.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ selon le site, principalement sous forme peu soluble. En effet il est contenu dans l'H-ADD, où Si se trouve sous forme de minéraux difficilement altérables (quartz notamment). La silice est, après l'oxygène, l'élément le plus abondant de la croûte terrestre dont il en compose plus de 25% de la masse. Cependant il est peu soluble, en raison des liaisons établies dans les mailles des réseaux cristallins. Le cycle de Si en milieu forestier a été décrit et quantifié par Cornelis et coauteurs (2010) grâce au traçage isotopique de la silice et du germanium. Les apports de Si par l'APD déterminés au cours de ma thèse semblent suffisamment importants pour avoir un impact sur le cycle de Si en milieu forestier (communication personnelle).

Les apports d'Al et de Fe sont inférieurs à 2 et 1 $\text{kg.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$, respectivement, et celui de Mn est très inférieur à tous les autres éléments, inférieur à 0,05 $\text{kg.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$. Les éléments Al et Fe sont les 3^{ème} et 4^{ème} éléments les plus abondants dans la croûte terrestre dont ils contribuent à environ 8 et 5% de la masse, respectivement. De plus, l'aluminium et le fer apportés par l'APD sont de même nature que les minéraux des sols, car majoritairement dans le dépôt H-ADD. Ces apports d'Al et de Fe sont donc très faibles par rapports aux stocks et flux originaires de la croûte terrestre dans le Nord de la France.

En revanche, les apports atmosphériques particuliers de Fe peuvent être essentiels à la nutrition du phytoplancton des océans, car le Fe en est l'un des principaux éléments limitant avec le P (Mahowald et al., 2005; Johnson et al., 2011).

5.6.2.3. Nutriments

Comparaison des apports hors canopée APD_o mesurés et de la littérature (Article I)

Les apports de K par dépôt hors et sous canopée (APD_o et APD_i) mesurés pendant l'année 2011 correspondent très bien à l'intervalle de valeurs calculées d'après les données de la littérature dans la revue de synthèse. Les apports de Ca, Mg et P sont aussi légèrement inférieurs ou compris dans la gamme de valeur calculée dans la revue (Figure 34). Cette différence est principalement due à la composition de l'ADD calculée d'après les analyses chimiques d'études espagnoles, plus riches en nutriments car plus près du Sahara et n'ayant pas eu le temps de s'appauvrir par dissolution des minéraux dans l'atmosphère (Article IV). Les flux de nutriments par APD_i (pluviolessivats) contiennent des éléments de FOM, c'est-à-dire recyclés dans le cycle biologique. Ce sont donc des surestimations des flux apportés par ADD et POM sous la canopée. Les apports réels se situent vraisemblablement entre les valeurs de l' APD_o et de l' APD_i .

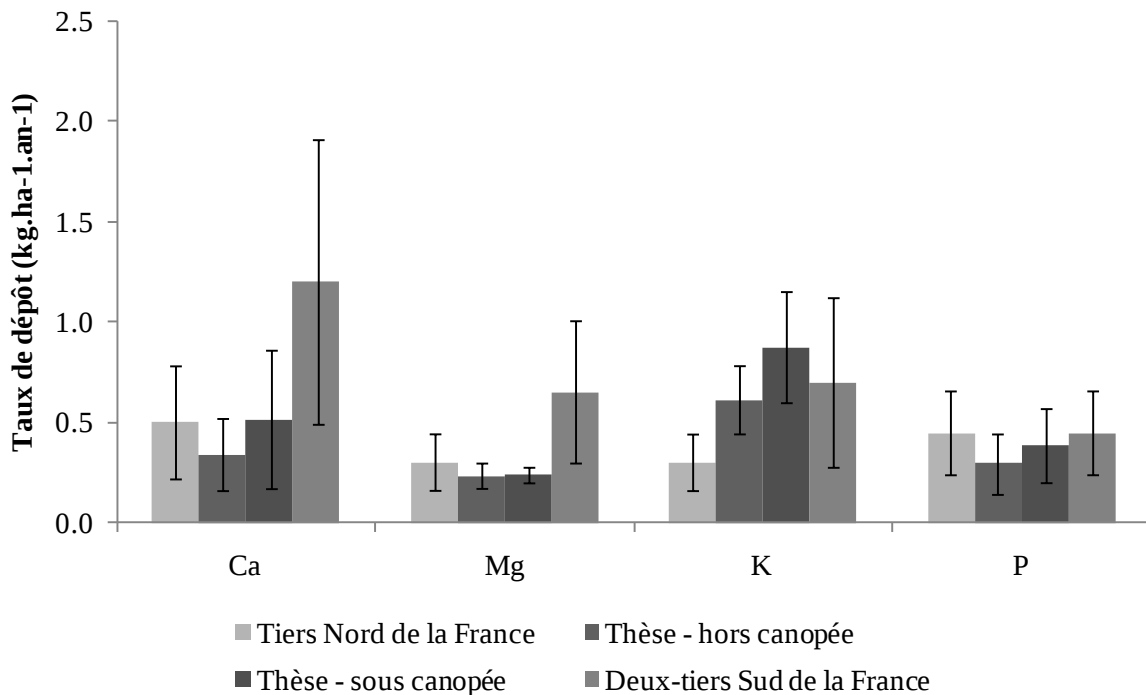


Figure 34 : Comparaison des taux de dépôts des nutriments Ca, Mg, K et P des APD_o moyens sur les 4 sites d'étude de ma thèse entre avril 2011 et mars 2012 (mesures réalisées au cours de ma thèse, en gris moyen) et des dépôts de nutriments des ADD calculés dans la revue de synthèse. Les modèles disponibles scindent la France en deux parties inégales : le tiers Nord (gris clair) et les deux-tiers Sud (gris foncé). Les deux modèles proposent 2 scénarii de dépôts, qui sont ici moyennés dans les 2 parties de la France. Les barres représentent les écarts-types des dépôts de ces 2 scénarii.

Comparaison des dépôts dissous hors canopée avec le réseau RENECOFOR

Les dépôts atmosphériques dissous mesurés durant ma thèse sont comparés aux dépôts dissous mesurés sur 18 ans, entre 1993 et 2010, de 4 sites de proches de mes sites d'étude (Figure 22). Globalement, les résultats obtenus dans la thèse sont assez proches pour les sites de Fougères et Montiers et Hesse (sauf Mg). Les apports dissous du site DOU71 sont beaucoup plus élevés que ceux

mesurés à Breuil et pourraient être dues à des émissions très locales. De même, le site de Hesse étant proche d'une cimenterie utilisant des matériaux riches en Mg, cette source anthropique locale pourrait expliquer les différences avec le site PS67 situé à environ 65 km à l'Est sur la face occidentale des Vosges.

Comparaison des dépôts particuliers APD_o et des dépôts dissous hors canopée dans cette étude (Article IV)

La Figure 35 montre le taux de dépôt élémentaire hors couvert sous forme particulaire et dissous pour les 4 nutriments Ca, K, Mg et P.

Le dépôt atmosphérique total de P hors couvert est compris entre 0,2 et 0,8 kg.ha⁻¹.an⁻¹ et se trouve majoritairement sous forme particulaire. Le P particulaire se trouve majoritairement sous forme soluble, indiquant une rapide solubilisation dans la solution du sol sous forme de nutriment biodisponible. Ceci montre l'importance des APD dans la nutrition phosphatée des écosystèmes forestiers.

Le dépôt particulaire de K dépend beaucoup du site d'étude. Il représente en moyenne 36±8% des apports atmosphériques totaux hors couvert. De même, la proportion d'apport particulaire en Mg dépend fortement du site. Elle peut être très faible dans les sites de Fougères et Hesse, où elle représente moins de 10% du dépôt dissous. En revanche, à Montiers et Breuil, les apports de Mg particuliers correspondent à 40% des apports atmosphériques totaux hors couvert.

A l'inverse du P, les dépôts atmosphériques hors couvert de Ca sont majoritairement sous forme dissoute. Cela est très certainement lié au fait que le Ca se trouve dans des minéraux très facilement solubles qui se dissolvent dans l'atmosphère ou dans les collecteurs avant l'échantillonnage.

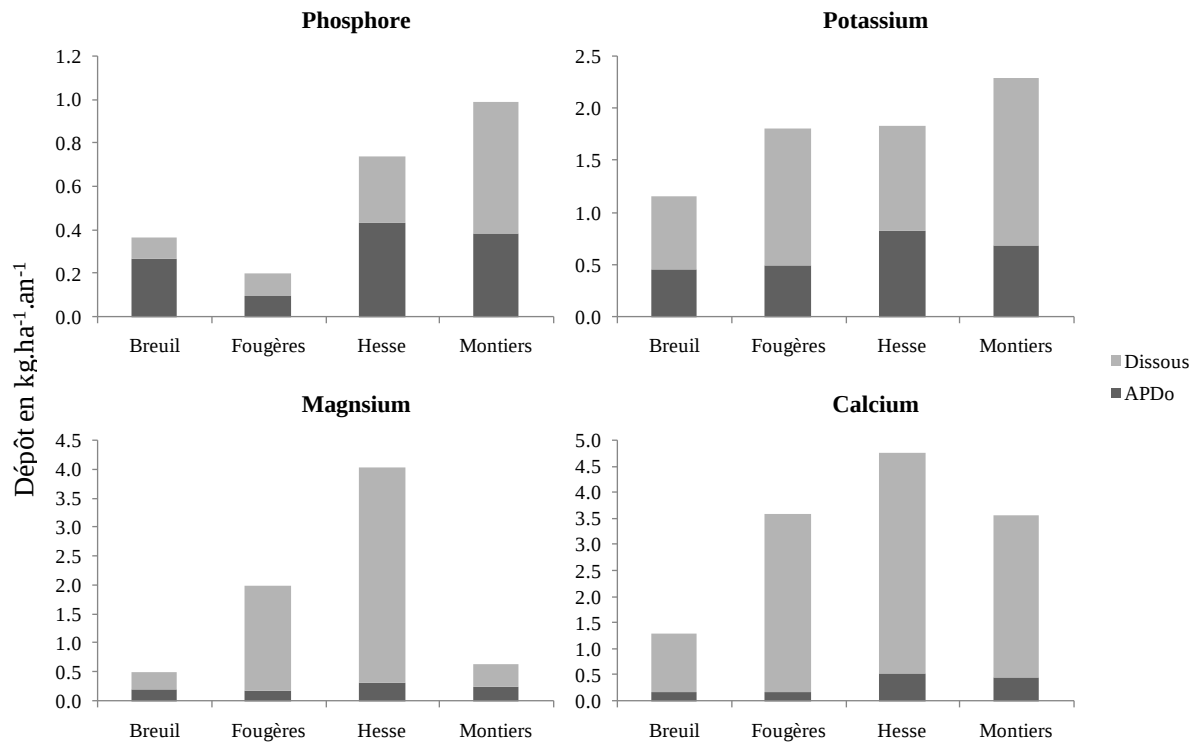


Figure 35 : Bilan des dépôts atmosphériques totaux (dissous et APDo) hors canopée mesurés au cours de ma thèse au niveau des 4 sites d'étude pour les 4 nutriments P, K, Mg et Ca, en $\text{kg.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$.

En effet, comme démontré dans différentes études (Loye-Pilot et al., 1986; Avila, 1996; Desboeufs, 2001), les PM crustales se dissolvent dans l'atmosphère, ce qui enrichit les précipitations en éléments solubles tels que Ca et Mg. Une étude isotopique en forêt vosgienne confirme aussi l'origine terrestre d'une partie du dépôt de Ca (Schmitt and Stille, 2005). Au cours de ma thèse, nous avons cherché à quantifier cette relation entre les dépôts atmosphériques dissous et particulaire en France, en particulier dans la moitié Nord au niveau de mes 4 sites d'étude (Article IV). A l'échelle des 27 sites du réseau RENECOFOR, on observe des dépôts particuliers coïncidant avec des dépôts dissous riches en Ca et HCO_3^- d'origine terrestre, ce qui est tout à fait cohérent avec les études menées dans le Sud de la France et en Espagne. Au niveau des 4 sites d'étude de ma thèse, une année de mesures conjointes de dépôts H-ADD et dissous permet de donner une première estimation de cette relation. Cette dernière varie en fonction du site, les régions sous influence calcaire ayant une corrélation différente des sites sous influence granitique.

Dans tous les cas, les dépôts dissous, en particulier de nutriments Ca et Mg et d'espèces chimiques HCO_3^- sont partiellement d'origine particulaire terrestre, ces particules étant dissoutes dans l'atmosphère et/ou au cours de l'échantillonnage.

Comparaison des APD_o et APD_t aux autres entrées de l'écosystème

Les APD_o et APD_t sont comparés aux deux autres entrées de l'écosystème forestier : (i) le flux d'éléments issus de l'altération des minéraux des sols et (ii) les apports atmosphériques dissous totaux

sous canopée, c'est-à-dire l'ensemble du dissous hors couvert et des dépôts secs captés par la canopée récoltés sous forme humide dans les pluvio-lessivats.

Peu de sites ont des données sur les flux de l'altération des minéraux du sol. Les sites de Breuil et Fougères possèdent des données altération issues du modèle PROFILE (Sverdrup and Warfvinge, 1993). Les flux de l'altération des minéraux du sol sont supérieurs aux flux des APD_o pour les 4 éléments étudiés Ca, Mg, K et P (

Tableau 10). En revanche, à Breuil, le flux de Ca par APD_t est supérieur au flux de Ca de l'altération des minéraux du sol. Comme l'APD_t intègre les nutriments contenus dans la fraction FOM, les flux de nutriments apportés par l'APD_t sont surestimés. Le dépôt réel d'APD sous la canopée est intermédiaire à APD_o et APD_t.

Flux en kg.ha ⁻¹ .an ⁻¹		Ca	K	Mg	P
Breuil	Apports dissous <0.45 µm sous canopée	3,7	1,6	0,8	
	Altération	0,2	2,9	0,5	
	APD _o	0,1	0,3	0,1	0,2
	APD _t	0,3	0,7	0,2	0,3
Fougères	Apports dissous <0.45 µm sous canopée	7,0	5,0	2,5	3,0
	Altération*	1,0	12,2	22,3	0,7
	APD _o	0,1	0,3	0,1	0,1

Tableau 10 : Budgets entrées-sorties et quantification des 3 entrées (en kg.ha⁻¹.an⁻¹) des cycles biogéochimiques (apports atmosphériques dissous sous canopée, altération des minéraux du sol sur 0-120 cm et dépôts atmosphériques particuliers hors canopée APD_o et dans les pluviolessivats APD_t) dans les sites de Breuil (van der Heijden et al., Submitted) et Fougères (Legout, 2008).

Les apports d'éléments nutritifs dans les dépôts APD sont donc inférieurs aux apports atmosphériques dissous et en général aux flux d'altération des minéraux du sol. C'est généralement le plus petit flux d'entrée de nutriments dans les cycles biogéochimiques des écosystèmes forestiers, sauf pour les nutriments Ca et P.

Productivité sylvicole et limitations nutritives

La productivité des forêts est limitée par plusieurs éléments, dont le P, en particulier sur sols pauvres (Elser et al., 2007). En effet, lorsque N n'est pas limitant, le phosphore est un des principaux nutriments limitant ou co-limitant la croissance et la productivité des écosystèmes forestiers (Braun et al., 2010).

Les apports de P par APD mesurés au cours de ma thèse, de l'ordre de quelques centaines de grammes de P par hectare et par an, améliorent la fertilité phosphatée des forêts. En outre, mes résultats indiquent que P est préférentiellement contenu dans le S-ADD+POM, donc rapidement disponible dans la solution du sol. Enfin, les périodes principales de dépôt de P, au printemps et à l'été, coïncident à la fois avec les plus forts besoins des végétaux et avec la plus forte activité microbienne favorisant l'altération des minéraux. Le phosphore ainsi que les autres nutriments solubles sont donc probablement très rapidement disponibles pour l'écosystème forestier.

Conclusion et perspectives

Bien qu'ils soient une source potentielle de nutriments, les flux d'éléments issus des dépôts atmosphériques particuliers (APD) n'avaient jamais été étudiés dans les écosystèmes forestiers du nord de la France. Seuls les dépôts dissous sont échantillonnés et mesurés de manière systématique dans les réseaux de suivi. Le modèle conceptuel organo-minéral de l'APD proposé dans cette thèse a été validé expérimentalement grâce au réseau de 4 sites d'échantillonnage mis en œuvre entre 2009 et 2012.

La partie minérale peu soluble de ce dépôt (H-ADD) hors couvert est de $19 \pm 3 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ sur la moitié Nord de la France. Le taux annuel varie peu entre les 4 sites et les 2 années d'échantillonnage alors qu'il présente de fortes variations saisonnières avec un minimum en hiver et un maximum en été. Le dépôt H-ADD représentait au cours de ma thèse environ 80% de la masse d'ADD. On peut donc estimer que le taux de dépôt ADD hors canopée serait de l'ordre de $24 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$, dont environ 5 kg rapidement solubles. Les minéraux qui composent l'H-ADD présentent divers niveaux de solubilité. Ils forment un cortège minéralogique constant (quartz, feldspaths, micas, phyllosilicates interstratifiés, phyllosilicate à 1,4 nm, kaolinite) auquel s'ajoutent des minéraux en quantité plus faible et plus variable (oxydes de fer, sulfates, amphibole, talc, gibbsite et carbonates). Les phyllosilicates interstratifiés présents dans ces dépôts sont caractéristiques des sols.

D'après cette minéralogie, et d'après les variations saisonnières similaires sur 2 ans sans contribution d'événements majeurs du Sahara, le dépôt H-ADD au Nord de la France serait plutôt d'origine régionale et vraisemblablement fortement influencé par l'érosion anthropique lors des travaux agricoles.

Les taux de dépôts atmosphériques particuliers (organiques & minéraux) représentent le double des taux d'ADD. En effet il a été estimé de l'ordre de $40 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$. Ces dépôts correspondent à des flux d'éléments de l'ordre de 5 et $1 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ pour Si et Al, respectivement, et inférieurs à $1 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ pour les nutriments Ca, K, Mg et P. En outre, Ca et P sont compris essentiellement dans la partie la plus rapidement soluble des APD. Ces apports en nutriments sont inférieurs aux apports atmosphériques dissous et aux apports résultant de l'altération des minéraux du sol. A titre d'exemple, la Figure 36 indique que le magnésium atmosphérique particulier à Breuil durant les deux années de suivi durant cette thèse représente environ la moitié du magnésium apporté par le flux d'altération des minéraux du sol calculé à l'aide du modèle PROFILE.

Conclusion & Perspectives

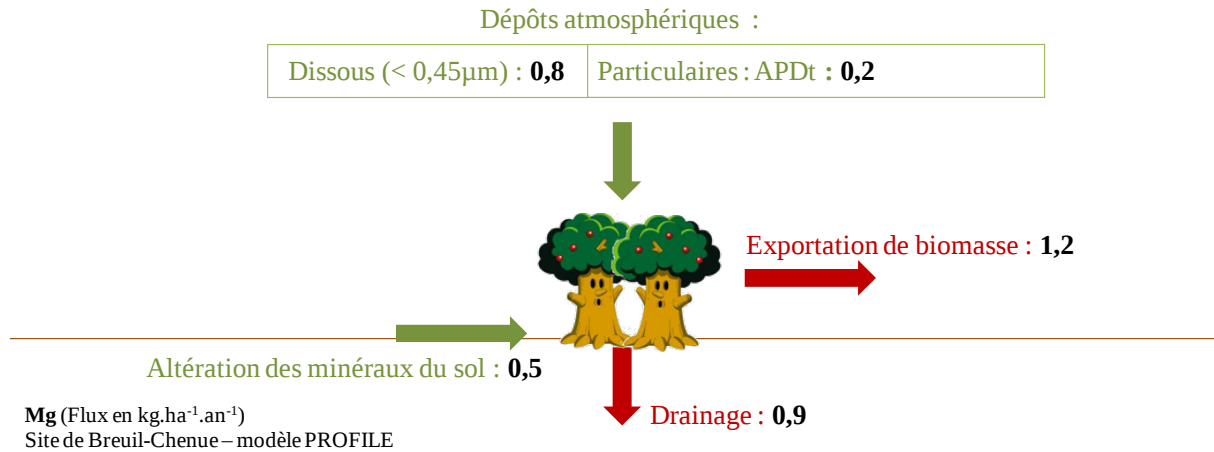


Figure 36 : Exemple des flux d'entrée et de sortie du magnésium (en $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$) pour un peuplement de 83-89 ans dans la hêtraie bourguignonne de Breuil sur Alocrisol (Alumic Cambisol; WRB FAO) d'après van der Heijden (Submitted), et complété par les résultats de ma thèse.

Mes résultats indiquent un captage supplémentaire d'ADD par la canopée, de type soluble (S-ADD_c). La canopée induit de plus une augmentation des dépôts particulaires organiques (POM). La présence dans mes échantillons de micro-débris végétaux (FOM) ne m'a pas permis de distinguer les flux d'éléments libérés par les compartiments ADD_t , POM_o et POM_c sous la canopée. Les apports de nutriments par APD_t dans les pluvioléssivats sont surestimés. En revanche, les apports d' APD_o sont une sous-estimation des entrées de nutriments sous la canopée car ils ne tiennent pas compte des apports d'APD par ruissellement de tronc et par chute de litière. En tous cas, même si les APD influencent faiblement les bilans nutritifs, ils améliorent la fertilité des écosystèmes forestiers du Nord de la France.

Les particules minérales une fois émises dans l'atmosphère sont réactives et interagissent avec les composants des milieux dans lesquels ces particules transitent et se déposent (Figure 37). Dans le cas d'un dépôt en milieu forestier, nous avons défini plusieurs niveaux de dissolution : dans l'atmosphère (dissolution 1), lors du dépôt (dissolution 2), lorsque S-ADD , la fraction la plus soluble du dépôt particulaire minérale, se dissout dans la litière, (dissolution 3), et un niveau ultime de dissolution du dépôt H-ADD dans la litière (dissolution 4).

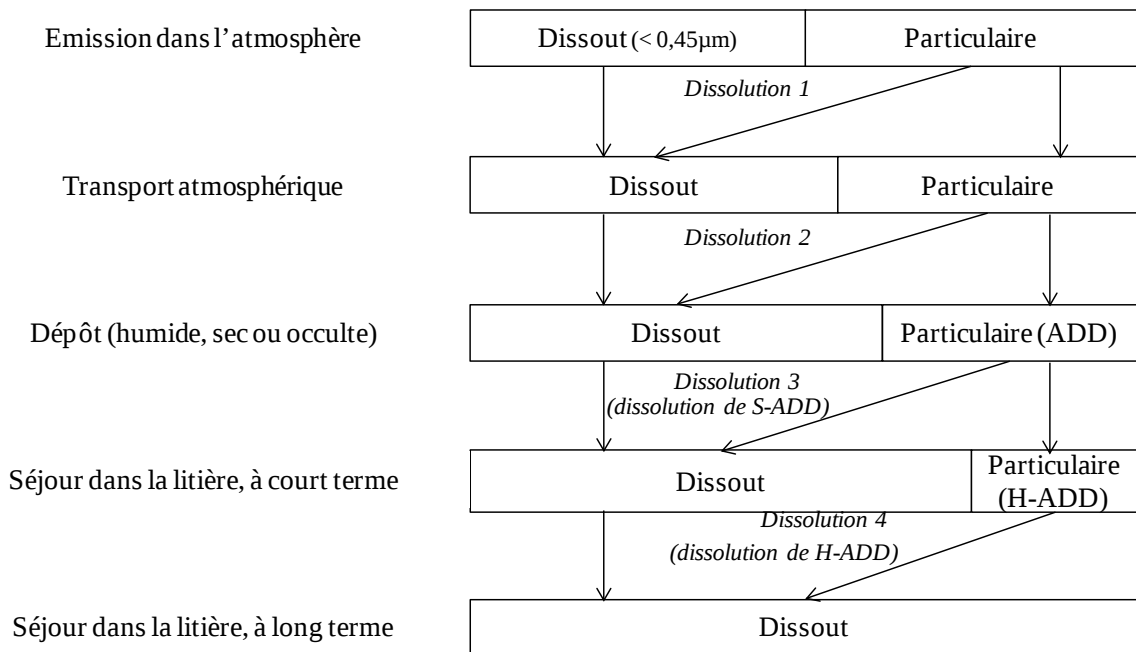


Figure 37 : Les quatre niveaux de dissolution des particules crustales, depuis leur émission d'origine multiple à leur dépôt dans la litière, un milieu agressif à forte activité biologique. La dissolution 1 correspond à la solubilisation des fines particules très solubles, généralement carbonatées, dans l'atmosphère, par interaction avec l'eau atmosphérique et responsable de l'enrichissement des pluies en nutriments. La dissolution 2 correspond à la dissolution au moment du dépôt, et qui peut se dérouler dans les bidons de collecte des réseaux de mesures en continu des écosystèmes forestiers. Les dissolutions 1 et 2 ont été étudiées dans l'Article IV. La dissolution 3 correspond à la dissolution de S-ADD, la fraction rapidement soluble de l'ADD dans notre protocole, qui se solubilise aussi probablement rapidement dans la litière. La dissolution 4 correspond à la dissolution totale des dépôts de type H-ADD dans la litière, ce qui prend beaucoup de temps, l'H-ADD étant majoritairement constitué de silicates à faible constante de dissolution.

La solubilisation des nutriments Ca, K, Mg et P contenus dans les APD sous forme de nutriments bio-disponibles est probablement rapide dans les écosystèmes forestiers (dissolution 3). Les dépôts maximum d'ADD ont lieu en été, période durant laquelle les conditions abiotiques (température) et l'activité microbienne dans la litière sont propices à la libération des nutriments dans la solution du sol. Mes résultats ont montré un enrichissement des précipitations en nutriments induit par la dissolution dans l'atmosphère des particules éoliennes, ce qui indique une solubilité très forte de certains minéraux, comme les carbonates (dissolutions 1 et 2). Les particules contenues dans l'H-ADD très ancien, de l'ordre du millier d'années, et composés principalement des éléments Si, Al et Fe, sont probablement totalement dissoutes à l'heure actuelle (dissolution 4).

Mes résultats ne concernent que deux ans d'échantillonnage sans épisode de dépôt particulaire aussi important que celui observé fin mai 2008. Il est donc difficile de se prononcer sur l'influence à long terme des APD sur les cycles biogéochimiques des écosystèmes forestiers. C'est pourquoi la mesure indirecte de l'ADD par un élément traceur, tel que le Ca terrestre, est intéressant à double titre : pouvoir calculer les flux de nutriments d'ADD rétroactivement, et dans les sites non équipés pour cette mesure, en particulier en cas d'épisode de fort dépôt. Le fonctionnement d'un tel dispositif de collecte des dépôts totaux en milieu forestier et l'extraction de l'ADD sont difficiles à maintenir et nécessitent

beaucoup de précaution et de rigueur durant le protocole. Or il est essentiel de maintenir ces mesures sur le long terme notamment pour pouvoir caractériser des tendances à long terme mais aussi échantillonner des épisodes de transport longues distance absent de notre étude. C'est pourquoi nous avons tenté de proposer une méthode alternative d'estimation indirecte de l'ADD à partir des dépôts dissous.

Dans le but de confirmer les tendances observées durant ma thèse, certains points de la métrologie doivent être améliorés :

- la première étape de l'échantillonnage (le siphonage et la récupération des particules dans le bidon de collecte) provoque une perte d'environ 20% de l'échantillon minéral. Cette perte doit être réduite, notamment lors de la récupération des particules. Des agents flocculant pourraient être utilisés afin de regrouper le plus de particules et de mieux les voir dans le bidon de collecte.

- La séparation ADD/POM et la compartimentation sont délicates : d'autres méthodes peuvent être testées, comme l'utilisation d'un autre agent chimique ou des attaques successives ciblées sur les compartiments organiques et minéraux. Par exemple, les carbonates pourraient être dosés par HCl.

- L'effet du capteur sur le dépôt doit être clarifié : les gouttières surestiment-elles l'APD, ou les entonnoirs le sous-estiment-ils ? Est-ce la forme allongée de la gouttière qui provoque un écoulement de l'air favorable à plus de dépôt que sur entonnoir circulaire ? Ce point est crucial pour préciser l'effet de la canopée sur l'APD. De plus, capter encore plus de matière permettrait d'améliorer la précision des analyses ; cependant, la surface de collecte choisie pour la thèse permet de faciliter l'échantillonnage en haut de tours à flux. Ces mesures pourraient initier une campagne d'inter-calibration entre les différents acteurs de l'étude de l'APD.

- L'étude de la dynamique des APD dans la canopée, en particulier l'analyse des particules piégées à la surface des feuilles, n'a pas pu aboutir au cours de la thèse. Poursuivre cette étude permettrait de préciser notre compréhension de l'APD hors et sous canopée, ainsi que ses interactions avec la canopée. L'utilisation d'outils d'imagerie numérique et d'extraction physique ou chimique des particules piégées à la surface des feuilles pourrait être davantage développée.

Enfin, continuer les prélèvements semble indispensable pour confirmer les tendances, à savoir (i) confirmer ou invalider les relations entre H-ADD et Ca ou Mg non marins, (ii) prélever un épisode de forte charge atmosphérique d'origine saharienne pour étudier ses apports nutritifs et (iii) utiliser des traceurs naturels tels que le strontium pour étudier le devenir des particules dans les écosystèmes forestiers, en particulier dans les organes des arbres.

References

- Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Avila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P.M., Exposito, F., Garcia, O., Diaz, J.P., Van Dingenen, R., Putaud, J.P., 2005. Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izana and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment* 39, 4715-4728.
- Ansmann, A., Bosenberg, J., Chaikovsky, A., Comeron, A., Eckhardt, S., Eixmann, R., Freudenthaler, V., Ginoux, P., Komguem, L., Linne, H., Marquez, M.A.L., Matthias, V., Mattis, I., Mitev, V., Muller, D., Music, S., Nickovic, S., Pelon, J., Sauvage, L., Sobolewsky, P., Srivastava, M.K., Stohl, A., Torres, O., Vaughan, G., Wandinger, U., Wiegner, M., 2003. Long-range transport of Saharan dust to northern Europe: The 11-16 October 2001 outbreak observed with EARLINET. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108, 15.
- Augusto, L., Turpault, M.P., Ranger, J., 2000. Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. *Geoderma* 96, 215-237.
- Avila, A., 1996. Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain for the period 1983-1994. *Atmospheric Environment* 30, 1363-1373.
- Avila, A., Alarcon, M., Queralt, I., 1998. The chemical composition of dust transported in red rains - Its contribution to the biogeochemical cycle of a Holm oak forest in Catalonia (Spain). *Atmospheric Environment* 32, 179-191.
- Avila, A., QueraltMitjans, I., Alarcon, M., 1997. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 102, 21977-21996.
- Badeau, V., Dambrine, E., Walter, C., 1999. Propriétés des sols forestiers français : résultats du premier inventaire systématique. *Etude et Gestion des Sols* 6, 165-180.
- Bergametti, G., Gomes, L., Remoudaki, E., Desbois, M., Martin, D., Buat-Menard, P., 1989. Present-day transport and deposition patterns of African dusts to the northwestern Mediterranean of global atmospheric transport. In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, pp. 227-252.
- Braun, S., Thomas, V.F.D., Quiring, R., Fluckiger, W., 2010. Does nitrogen deposition increase forest production? The role of phosphorus. *Environmental Pollution* 158, 2043-2052.
- Calvaruso, C., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2006. Root-associated bacteria contribute to mineral weathering and to mineral nutrition in trees: A budgeting analysis. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 1258-1266.
- Capo, R.C., Stewart, B.W., Chadwick, O.A., 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* 82, 197-225.
- Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Magonthier, M.C., Chatenet, B., 1998. Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols. *Geophys. Res. Lett.* 25, 983-986.
- Chadwick, O.A., Derry, L.A., Vitousek, P.M., Huebert, B.J., Hedin, L.O., 1999. Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature* 397, 491-497.
- Cornelis, J.T., Delvaux, B., Cardinal, D., Andre, L., Ranger, J., Opfergelt, S., 2010. Tracing mechanisms controlling the release of dissolved silicon in forest soil solutions using Si isotopes and Ge/Si ratios. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 74, 3913-3924.
- Da Lage, A., Arnould, P., 1993. Pluies acides" et presse forestière française : 1980-1989, une information sans repères ? *Annales de Géographie* 102, 397-411.
- De Schrijver, A., Geudens, G., Augusto, L., Staelens, J., Mertens, J., Wuyts, K., Gielis, L., Verheyen, K., 2007. The effect of forest type on throughfall deposition and seepage flux: a review. *Oecologia* 153, 663-674.
- Desboeufs, K., 2001. Processus de dissolution des aérosols atmosphériques au sein des gouttes d'eau nuageuses. Université Paris-Diderot - Paris VII, Paris.
- Diaz-Hernandez, J.L., Martin-Ramos, J.D., Lopez-Galindo, A., 2011. Quantitative analysis of mineral phases in atmospheric dust deposited in the south-eastern Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment* 45, 3015-3024.

Diaz-Hernandez, J.L., Parraga, J., 2008. The nature and tropospheric formation of iberulites: Pinkish mineral microspherulites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 72, 3883-3906.

Elser, J.J., Bracken, M.E.S., Cleland, E.E., Gruner, D.S., Harpole, W.S., Hillebrand, H., Ngai, J.T., Seabloom, E.W., Shurin, J.B., Smith, J.E., 2007. Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Ecol. Lett.* 10, 1135-1142.

Favez, O., Colette, A., Chiappini, L., 2010. Evaluation de l'impact sur la qualité de l'air des émissions particulières du volcan - Eyjafjallajökull au cours du mois d'Avril 2010. INERIS.

Field, J.P., Belnap, J., Breshears, D.D., Neff, J.C., Okin, G.S., Whicker, J.J., Painter, T.H., Ravi, S., Reheis, M.C., Reynolds, R.L., 2009. The ecology of dust. *Frontiers in Ecology and the Environment* 8, 423-430.

Fiol, L.A., Fornos, J.J., Gelabert, B., Guijarro, J.A., 2005. Dust rains in Mallorca (Western Mediterranean): Their occurrence and role in some recent geological processes. *Catena* 63, 64-84.

Franzen, L.G., Hjelmroos, M., Kallberg, P., Brorstromlunden, E., Juntto, S., Savolainen, A.L., 1994. The yellow-snow episode of northern Fennoscandia, march-1991 - a case-study of long-distance transport of soil, pollen and stable organic-compounds. *Atmospheric Environment* 28, 3587-3604.

Frechen, M., Oches, E.A., Kohfeld, K.E., 2003. Loess in Europe - mass accumulation rates during the Last Glacial Period. *Quaternary Science Reviews* 22, 1835-1857.

Fuglsang, K., 2002. An automatic sampler for measurement of dust-deposition rates around fugitive sources. *Journal of the Air & Waste Management Association* 52, 789-795.

Goossens, D., 2001. The aeolian dust accumulation curve. *Earth Surface Processes and Landforms* 26, 1213-1219.

Goossens, D., Gross, J., Spaan, W., 2001. Aeolian dust dynamics in agricultural land areas in lower Saxony, Germany. *Earth Surface Processes and Landforms* 26, 701-720.

Goudie, A.S., Middleton, N.J., 2001. Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth-Science Reviews* 56, 179-204.

Granier, A., Longdoz, B., Gross, P., Bréda, N., 2010. Réponse d'une forêt feuillue tempérée aux facteurs du climat, à la disponibilité en eau et à la gestion Ecologie 2010, Montpellier (France).

Grousset, F.E., Biscaye, P.E., 2005. Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes. *Chem. Geol.* 222, 149-167.

Guerzoni, S., Molinaroli, E., Chester, R., 1997. Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: Depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 44, 631-654.

Haase, D., Fink, J., Haase, G., Ruske, R., Pecs, M., Richter, H., Altermann, M., Jager, K.D., 2007. Loess in Europe - its spatial distribution based on a European Loess Map, scale 1 : 2,500,000. *Quaternary Science Reviews* 26, 1301-1312.

Hermann, L., Jahn, R., Stahr, K., 1996. Identification and quantification of dust additions in peri-Saharan soils. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of Desert Across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, pp. 173-182.

Hladil, J., Strnad, L., Salek, M., Jankovska, V., Simandl, P., Schwarz, J., Smolik, J., Lisa, L., Koptikova, L., Rohovec, J., Bohmova, V., Langrova, A., Kocianova, M., Melichar, R., Adamovic, J., 2008. An anomalous atmospheric dust deposition event over Central Europe, 24 March 2007, and fingerprinting of the SE Ukrainian source. *Bulletin of Geosciences* 83, 175-206.

Jacobson, M.C., Hansson, H.C., Noone, K.J., Charlson, R.J., 2000. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Reviews of Geophysics* 38, 267-294.

Jickells, T.D., An, Z.S., Andersen, K.K., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J.J., Boyd, P.W., Duce, R.A., Hunter, K.A., Kawahata, H., Kubilay, N., laRoche, J., Liss, P.S., Mahowald, N., Prospero, J.M., Ridgwell, A.J., Tegen, I., Torres, R., 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science* 308, 67-71.

Johnson, M.S., Meskhidze, N., Kiliyanpilakkil, V.P., Gasso, S., 2011. Understanding the transport of Patagonian dust and its influence on marine biological activity in the South Atlantic Ocean. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 2487-2502.

Kandler, K., Benker, N., Bundke, U., Cuevas, E., Ebert, M., Knippertz, P., Rodriguez, S., Schutz, L., Weinbruch, S., 2007. Chemical composition and complex refractive index of Saharan Mineral Dust at Izana, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy. *Atmospheric Environment* 41, 8058-8074.

- Kufmann, C., 2006. Measurement and climatic control of eolian sedimentation on snow cover surface in the Northern Calcareous Alps (Wetterstein-, Karwendel and Berchtesgadener Alps, Germany). *Zeitschrift Fur Geomorphologie* 50, 245-268.
- Kurtz, A.C., Derry, L.A., Chadwick, O.A., 2001. Accretion of Asian dust to Hawaiian soils: Isotopic, elemental, and mineral mass balances. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 65, 1971-1983.
- Lawrence, C.R., Neff, J.C., 2009. The contemporary physical and chemical flux of aeolian dust: A synthesis of direct measurements of dust deposition. *Chem. Geol.* 267, 46-63.
- Legout, A., 2008. Cycles biogéochimiques et bilans de fertilité minérale en hêtraies de plaine. Thèse en Sciences Forestières. AgroParisTech, Nancy, p. 283.
- Loye-Pilot, M.D., 1995. Impact géologique, géochimique et écologique des apports atmosphériques. *Bulletin A.P.B.G* 1, 83-107.
- Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M., 1996. Saharan dust input to the western Mediterranean: an eleven years record in Corsica. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of African Dust Across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, pp. 191-199.
- Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M., Morelli, J., 1986. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature* 321, 427-428.
- Mahowald, N.M., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R.A., Jickells, T.D., Kubilay, N., Prospero, J.M., Tegen, I., 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 19, GB4025.
- Mantau, U., Steierer, F., Verkerk, H., Lindner, M., Anttila, P., Asikainen, A., Oldenburger, J., Leek, N., Prins, K., 2010. EUwood - Real potential for changes in growth and use of EU forests. Final report. Hamburg/Germany, p. 160.
- Mareschal, L., 2008. Effet des substitutions d'essences forestières sur l'évolution des sols et de leur minéralogie : bilan après 28 ans dans le site expérimental de Breuil (Morvan). Thèse en Géosciences. Université Henri Poincaré, Nancy, p. 332.
- Mattsson, J.O., Nihlen, T., 1996. The transport of Saharan dust to southern Europe: A scenario. *Journal of Arid Environments* 32, 111-119.
- Menut, L., Chiapello, I., Moulin, C., 2009. Predictability of mineral dust concentrations: The African Monsoon Multidisciplinary Analysis first short observation period forecasted with CHIMERE-DUST. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 114.
- Muhs, D.R., Budahn, J.R., Prospero, J.M., Carey, S.N., 2007. Geochemical evidence for African dust inputs to soils of western Atlantic islands: Barbados, the Bahamas, and Florida. *J. Geophys. Res.-Earth Surf.* 112, 26.
- Nickovic, S., Kallos, G., Papadopoulos, A., Kakaliagou, O., 2001. A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106, 18113-18129.
- Okin, G.S., Mahowald, N., Chadwick, O.A., Artaxo, P., 2004. Impact of desert dust on the biogeochemistry of phosphorus in terrestrial ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles* 18, GB2005.
- Pédro, G., Dercourt, J., Gaillardet, J., Berthelin, J., 2007. Rapport sur la Science et la Technologie N° 27 - Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux. Edp Sciences.
- Petroff, A., Mailliat, A., Amielh, M., Anselmet, F., 2008. Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part I: Review of present knowledge. *Atmospheric Environment* 42, 3625-3653.
- Pett-Ridge, J.C., 2009. Contributions of dust to phosphorus cycling in tropical forests of the Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Biogeochemistry* 94, 63-80.
- Pett-Ridge, J.C., Derry, L.A., Barrows, J.K., 2009. Ca/Sr and Sr-87/Sr-86 ratios as tracers of Ca and Sr cycling in the Rio Icacos watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Chem. Geol.* 267, 32-45.
- Piot, C., 2011. Polluants atmosphériques organiques particuliers en Rhône-alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions. Thèse en Chimie. Université de Grenoble, Grenoble, p. 294.
- Prospero, J.M., 1979. Dust from the Sahara. *Natural History* 88, 54-61.
- Prospero, J.M., Nees, R.T., Uematsu, M., 1987. Deposition rate of particulate and dissolved aluminum derived from Saharan dust in precipitation at Miami, Florida. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 92, 14723-14731.
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004.

European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.

Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hittenberger, R., Huglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Loschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology-3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment* 44, 1308-1320.

Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Perez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., Kocak, M., 2009. Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 4575-4591.

Ranger, J., Colin-Belgrand, M., Nys, C., 1995. Le cycle biogéochimique des éléments majeurs dans les écosystèmes forestiers. *Etude et Gestion des Sols* 2, 119-134.

Ranger, J., Marques, R., Colin-Belgrand, M., Flammang, N., Gelhaye, D., 1996. La Dynamique d'incorporation d'éléments nutritifs dans un peuplement de Douglas (*Pseudotsuga menziesii* Franco). Conséquences pour la gestion sylvicole. *Revue Forestière Française* XLVIII, 167-183.

Ranger, J., Turpault, M.P., 1999. Input-output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management. *Forest Ecology and Management* 122, 139-154.

Saxena, P., Hildemann, L.M., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* 24, 57-109.

Schmitt, A.D.S., Stille, P., 2005. The source of calcium in wet atmospheric deposits: Ca-Sr isotope evidence. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 69, 3463-3468.

Schutz, L., Seibert, M., 1987. Mineral aerosols and source identification. *Journal of Aerosol Science* 18, 1-10.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change* Second Edition. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

Seinfeld, J.H., Pankow, J.F., 2003. Organic atmospheric particulate material. *Annual Review of Physical Chemistry* 54, 121-140.

Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33, 173-182.

Soderberg, K., Compton, J.S., 2007. Dust as a nutrient source for fynbos ecosystems, South Africa. *Ecosystems* 10, 550-561.

Sow, M., Goossens, D., Rajot, J.L., 2006. Calibration of the MDCO dust collector and of four versions of the inverted frisbee dust deposition sampler. *Geomorphology* 82, 360-375.

Staelens, J., Houle, D., De Schrijver, A., Neirynck, J., Verheyen, K., 2008. Calculating dry deposition and canopy exchange with the canopy budget model: Review of assumptions and application to two deciduous forests. *Water Air and Soil Pollution* 191, 149-169.

Stoorvogel, J.J., VanBreemen, N., Janssen, B.H., 1997. The nutrient input by Harmattan dust to a forest ecosystem in Cote d'Ivoire, Africa. *Biogeochemistry* 37, 145-157.

Stuut, J.B., Smalley, I., O'Hara-Dhand, K., 2009. Aeolian dust in Europe: African sources and European deposits. *Quaternary International* 198, 234-245.

Sverdrup, H., Warfvinge, P., 1993. Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE. *Appl. Geochem.* 8, 273-283.

Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R., Kallberg, P., 1992. Saharan Dust in the Amazon Basin. *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.* 44, 133-149.

Tanaka, T.Y., Chiba, M., 2006. A numerical study of the contributions of dust source regions to the global dust budget. *Global and Planetary Change* 52, 88-104.

van der Heijden, G., Legout, A., Pollier, B., Turpault, M.P., Ranger, J., Dambrine, E., Submitted. Sustainability of broadleaved forest nutrition facing reduced atmospheric deposition - A case study in the Morvan Mountains. *Forest Ecology and Management*.

Vanderstraeten, P., Lenelle, Y., Meurrens, A., Carati, D., Brenig, L., Delcloo, A., Offer, Z.Y., Zaady, E., 2008. Dust storm originate from Sahara covering Western Europe: A case study. *Atmospheric Environment* 42, 5489-5493.

Verheijen, F.G.A., Jones, R.J.A., Rickson, R.J., Smith, C.J., 2009. Tolerable versus actual soil erosion rates in Europe. *Earth-Science Reviews* 94, 23-38.

Yttri, K.E., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J.N., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M.C., Forster, C., Hanssen, J.E., Hansson, H.C., Jennings, S.G., Maenhaut, W., Putaud, J.P., Tørseth, K., 2007. Elemental and organic carbon in PM₁₀: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 5711-5725.

Yttri, K.E., Aas, W., Tørseth, K., Fiebig, M., Fjæraa, A.M., Tsyro, S., Simpson, D., Robert Bergström, Marečková, K., Wankmüller, R., Klimont, Z., Jens Borken-Kleefeld, Cavalli, F., Putaud, J.-P., Schultz, M., Querol, X., Alastuey, A., Amato, F., Cusack, M., Reche, C., Karanasiou, A., Viana, M., Moreno, T., Pey, J., Pérez, N., Laj, P., Wiedensohler, A., 2011. Transboundary particulate matter in Europe Status report 2011 Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, p. 129.

Zender, C.S., Bian, H.S., Newman, D., 2003. Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108.

Remerciements

Très classiquement, je profite d'une pause entre les arrivages de corrections pour me consacrer à la rédaction des remerciements, section ô combien plébiscitée des manuscrits de thèse. Je ne me sens pas de talent particulier pour cet exercice, j'irai donc droit au but !

En tout premier lieu, je tiens à remercier Marie-Pierre Turpault et Elisabeth Leclerc pour avoir monté ce beau projet et m'avoir fait confiance pour le réaliser. Je remercie l'Andra pour m'avoir financée pendant 3 ans.

Marie-Pierre a été, tout au long de cette thèse, et jusqu'à la fin, d'une patience et d'une disponibilité extrêmement appréciable pour un doctorant. Un grand merci aussi à Sébastien Conil, qui a su nous donner un éclairage extérieur bienvenu et toujours pertinent dans les travaux de thèse et la rédaction des articles.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail et d'avoir le courage de partir pour le Grand Nord Nancéien au mois de Décembre !

Ce travail n'aurait pas pu aboutir sans une énorme aide technique, en particulier à l'INRA : Serge Didier et Jérôme Demaison, concepteurs et installateurs de mes collecteurs de particules ; Pascale Battung, Perrine Mathieu (qui, j'espère, coule des jours paisibles au SARM), Claire Pantigny de l'INRA, et Maxime Simon de l'Andra, je vous dois la grande majorité de mes petits échantillons !! Comment aurais-je fait sans Arnaud Legout et Greg van der Heijden à Breuil, et sans Benoit Pollier à Montiers lorsque, l'été venu, BEF se trouva désert ? Merci aussi aux personnes qui ont analysé mes échantillons, Carine Cochet à BEF, Christophe Rose au microscope électronique et Patrick Riveron au CHN à EEF, Ludovic Mouton au SCMEM, et enfin Jérôme Marin au SARM (quelle patience tu as pu montrer face à mes échantillons et mes petites boulettes !). Merci à Patrick Bonnaud pour mon initiation au DRX (et à l'arrêt du diffracto...), et à Gilles Nourrisson qui m'a fait entrevoir les merveilles de l'ICP-AES. Merci à Christophe Calvaruso, docteur à tout faire, pour son aide tant technique que dans les discussions et la rédaction. Merci à Arnaud pour tes idées et nos discussions. En plus de l'excellence de votre travail, vous m'avez permis de passer des moments bien agréables au cours de ma thèse.

Côté ANDRA, merci à Béatrice Forestier pour la gestion administrative de mon dossier et le rattrapage de mes innombrables bourdes !

Les gens de l'INRA ont enrichi 3 ans d'échantillonnage, préparation, analyse, rédaction, cassage de dents sur les données (bref, 3 ans de thèse) en innombrables moments conviviaux autour des points clé de l'Inra de Champenoux : le coin café et le bus. Je tiens d'ailleurs à présenter mes excuses aux passagers des lignes 350 et 360 pour certains désagréments sonores de bon matin (adressez vous à Vincent qui me faisait bien rire). En bref : merci à vous tous qui avez transité par Nancy et croisé ma route à un moment ou à un autre et à plus ou moins long terme.

J'avais dit que je ne le ferai pas, mais c'est tellement tentant de graver dans le marbre, ou au moins dans un .pdf, tous ces petits riens qui ont égayé le quotidien souvent grisâtre de Nancy. Je pense ici en particulier aux personnes rencontrées sur le centre et vues à l'extérieur du centre... A défaut de pouvoir exprimer tout ce qu'il y a à dire. Au sein de BEF, je tiens à remercier PJ pour son extraordinaire générosité et patience pendant notre co-bureau-tation et hors labo. Julien, merci pour tout aussi... Mais aussi aux (post-) doctorants Grégory, Fabrice, Nico/Fibonacci/DJ Agrégat,

Christelle, Noémie, Jade, JC « Perceval », Léa, Emila et Karna, ainsi qu'aux permanents Jacqueline Noël & Jacqueline Marchand, Iza, Jacques, Laurent notre DU, Louisette, Nathalie, pour avoir partagé café et morceaux de journées, avec parfois (mais oui !) des échanges inter-labos... Je ne saurais que trop remercier les « mIAM-mIAM », avec quelques EEF et LERFOB, pour la substantielle amélioration des trajets en bus et de la vie à Nancy en général. Merci en particulier à AdEEline, Alice, Aurore, Bastien, Ben, Cendrella, Jaime, les différents Nicolas (Bilot, Cichocki et Métral), Thibaut et Vincent pour votre humour, votre présence, votre remontage de moral et nos discussions de tout, de rien et surtout de n'importe quoi, et ce n'importe où et n'importe quand ! Encore bravo aux fraîchement docteurs et courage+bonne chance aux futurs !!!

Merci aux colocataires de la rue Gambetta d'avoir été là.

Ils étaient loin, mais mes Ensaiens ont été d'un soutien précieux, j'espère bien qu'ils en ont conscience.

Enfin, je tiens à remercier ma famille, en particulier mes parents et mes deux frères, pour leurs encouragements réguliers et leur soutien inconditionnel, du début à la fin. Votre patience a eu raison de bien des crises, faux bonds et autres absences répétées. Le résumer en un mot est très réducteur, mais : **merci**.

Articles

Impacts of Aeolian dust deposition on European forest sustainability: A review	94
Complementary methods to determine the organo-mineral content in atmospheric particulate deposition in forest ecosystems	108
Aeolian dust deposition rates in Northern French forests and inputs to their biogeochemical cycles	126
Relationship between atmospheric dissolved deposition and Aeolian Dust deposition in French forests	154
Atmospheric particulate deposition influenced by tree canopy in beech forests in the North of France	178

Impacts of Aeolian dust deposition on European forest sustainability: A review

Émeline Lequy ^{a,b}, Sébastien Conil ^b, Marie-Pierre Turpault ^{a,*}

a INRA, Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers 1138, F-54280 Champenoux, France

b ANDRA, Centre Meuse Haute Marne, F-55290 Bure, France

* Corresponding author: turpault@nancy.inra.fr

Publié dans *Forest Ecology and Management* 267 (2012) 240–252



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Forest Ecology and Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/foreco



Review

Impacts of Aeolian dust deposition on European forest sustainability: A review

Émeline Lequy^{a,b}, Sébastien Conil^b, Marie-Pierre Turpault^{a,*}

^a INRA, Biogéochimie des Écosystèmes Forestiers 1138, F-54280 Champenoux, France

^b ANDRA, Centre Meuse Haute Marne, F-55290 Bure, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 August 2011

Received in revised form 30 November 2011

Accepted 1 December 2011

Keywords:

Atmospheric deposition

Aeolian dust

Fertility

Nutrient budget

Sustainability management

ABSTRACT

Keeping European temperate forests on acidic soils sustainable is challenging for forest management and wood production. Nutrient budgets are a diagnostic tool that assesses forest sustainability by adding up nutrient inputs (atmospheric dissolved deposition and soil weathering) and outputs (losses in drainage water and by wood harvesting). In these forests, nutrient budgets of essential nutrients are often unbalanced, especially for the base cations Ca, Mg and K, meaning that these nutrients deplete from the ecosystem, what threatens forest sustainability. Whereas Aeolian dust deposition (ADD) is recognized as a significant nutrient input in various ecosystems, particularly in oceans, it is not taken into account in usual nutrient budgets of European forests. ADD has been characterized in different places in the world, however, little is known in European forests and about ADD impacts on their biogeochemical cycles. To fill this gap, this review aims at (i) synthesizing data on ADD characteristics in European forests to put forward a deposition model over Europe and calculate nutrient fluxes, (ii) highlighting the contribution of ADD to plant tissues in two ecosystems with an isotopic approach, (iii) evaluating the contribution of ADD to the total nutrient inputs, and (iv) assessing the impacts of ADD on European nutrient budgets of forests concerning Ca, Mg and K. Aeolian dust in Europe is either long-distance transported from arid regions such as Sahara or short-distance from the erosion of local soils. It was estimated to deposit between 41 and 129 kg ha⁻¹ year⁻¹ throughout Europe. Its mineralogical composition reveals nutrient bearing minerals, silicates and nonsilicates (carbonates, oxides, hydroxides, sulphates, phosphates, halides). This suggests Aeolian dust may contribute as high as 30% of total nutrient inputs, so that it may significantly shift upwards nutrient budgets of European forests under latitude 52°N. Further investigations are therefore needed to inform about accurate ADD rates below the tree canopy and to take account of the total nutrient inputs.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction	241
2. Aeolian dust characterization	242
2.1. Aeolian dust deposition rate	242
2.2. Mineralogical composition	243
2.3. Particle size distribution	244
2.4. Chemistry and nutrient fluxes	244
2.5. Aeolian dust nutrient release	244
3. Evidences of Aeolian dust contribution to plant tissues: isotopic approach	245
4. Impact of Aeolian dust on the biogeochemical cycles of European forest ecosystems: nutrient budgets approach	245
4.1. Contribution of ADD to the nutrient inputs of forest ecosystems	247
4.2. Impact of ADD on nutrient budgets	249

Abbreviations: ADD, Aeolian dust deposition; AD, atmospheric dissolved deposition; D, drainage; PM10, particulate matter under 10 µm diameter; PM2.5, particulate matter under 2.5 µm diameter; SW, soil weathering; TI, total inputs; WH, wood harvesting.

* Corresponding author.

E-mail address: turpault@nancy.inra.fr (M.-P. Turpault).

0378-1127/\$ - see front matter © 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.foreco.2011.12.005

5. Concluding remarks and future directions	250
Acknowledgments	250
References	250

Glossary

Aeolian dust: no international definition of Aeolian dust exists but McTainsh and Strong (2007) suggested Aeolian dust may be defined as a terrestrial sediment, sized <100 µm and transported in Aeolian suspension. Aeolian dust deposition will be referred at as ADD

Atmospheric deposition: in forest monitoring networks, measure of elemental concentrations in collected rainwater after filtration at 0.45 µm, gathering ions from rainwater and from particle dissolution during sampling period, and particles under 0.45 µm diameter

1. Introduction

Forest management has to give top priority to sustainability in the current context of increasing demand in wood and in environmental resources and services. This requires a full understanding of forest ecology and the use of characterizing tools for an appropriate management. Indeed, forest ecosystems are a specific culture as their soil is generally poor in nutrients and very sensitive to acidification (Sverdrup et al., 2006). Economic, ecological and environmental reasons oppose on the systematic use of fertilizers to counterbalance soil acidification. Ranger and Turpault (1999) suggested input-output nutrient budgets are a good criterion to classify forests and set silvicultural practices. Such budgets indicate also the sustainability of forest management practices. Nutrient budgets are currently unfavorable to forest sustainability, especially those developed on acidic soils and rarely fertilized: outputs of drainage and wood harvests are not compensated by inputs from soil weathering and atmospheric dissolved deposition (see Fig. 6 further). In acidic and poorly resilient ecosystems, this leads to nutrient depletion of the soil and even exhausts its buffering capacity, what threatens forest sustainability and soil functioning. Furthermore, wood harvests in Europe are expected to increase so as to produce bio energy according to the FAO (2010) and Europe (Mantau et al., 2010).

Several publications, among which that of Hedin and Likens (1996) and researches in Africa (Stoorvogel et al., 1997; Soderberg and Compton, 2007), America (Swap et al., 1992; Pett-Ridge, 2009) and South Europe (Avila et al., 1998) suggest atmospheric particulate deposition to be an additional significant source of nutrients to forest ecosystems, but it has only been quantified yet over a limited number of ecosystems.

A wide range of mineral particles are blown off from emission regions by wind erosion, transported in the atmosphere and eventually deposited by three possible means: dry deposition during dry weather under gravity, Brownian diffusion or Eddy diffusion, wet deposition during rainfall by atmosphere washing-off, and occult deposition by particle transfer from fog droplets to any surface (Branford et al., 2004). Atmospheric particles are a mixture of dust, sea salts and primary/secondary anthropogenic pollutants. Air quality networks are continuously monitoring atmospheric pollutant characteristics to prevent health (Rodriguez et al., 2001), obey laws concerning air quality standards of pollution and provide data to support atmosphere models (see for example the European Monitoring and Evaluation Program). Here, we focused on Aeolian dust, i.e. terrigenous crystallized minerals without any size limitation and containing essential nutrients for forest ecosystems. Aeolian dust deposition (ADD) is not currently measured by observation networks, such as RENECOFOR in France or CONECOFOR in Italy, while its soluble fraction is already measured in rain-

fall. Aeolian dust is supposed to deposit mostly during rainfall episodes when they are washed out from the atmosphere (Prospero et al., 1987). Distances between emission and deposition regions vary from few meters to several thousand kilometers in case of long-distance transport.

Three types of emission sources provide worldwide dust: arid regions, volcanic eruptions and local soils, especially during anthropogenic activities such as tillage and construction. Arid and semi-arid regions are (i) the Global dust Belt localized in subtropical zones including North Africa, Middle-East and Asia and (ii) smaller regions in South Africa, North and South America and Australia. They all together produce between 800 and 2000 10⁹ kg year⁻¹ of dust over the world (Lawrence and Neff, 2009). The Sahara–Sahel dust corridor in Africa is the most productive source (Goudie and Middleton, 2006; Goudie, 2009; Lawrence and Neff, 2009): estimates of its dust production range from 170 to 760 10⁹ kg year⁻¹ dust (Goudie and Middleton, 2001). Local erosion and anthropogenic activities also contribute to the emission of soil particles. Local erosion was recently estimated to emit up to 1500 kg year⁻¹ of mineral atmospheric particles under 10 µm diameter in European cultivated areas (Korcz et al., 2009). ADD rate depends on atmospheric dust concentration, meteorological conditions and deposition surface properties, resulting in strong annual variability. For example, Sahara produces pulses of dust in the atmosphere, with significant variations of frequency and intensity between years (Guerzoni et al., 1997), which deposit on various worldwide regions in function of global wind circulation and local meteorological conditions.

Aeolian dust has large environmental influences. Terrigenous particles are involved in the energy balance of the climate system through their direct radiation effect but also in the cloud formation through nucleation processes, having indirect radiation effect and impacts on precipitations (Satheesh and Moorthy, 2005). They also contribute to soil formation and provide nutrients as well as buffering capacity to various receiver ecosystems. Peri-desert loess adjacent to Sahara, and even North European and American soils are due to Saharan dust accumulation (Muhs et al., 1990, 2007; Yaalon, 1997; Stuut et al., 2009). Smaller deserts were also shown to strongly contribute to nearby soil development, structure and mineralogical composition in the Colorado, USA (Reynolds et al., 2001, 2006) or in Australia (Goudie and Middleton, 2001). Eventually, Aeolian dust provides nutrients and alkalinity to aquatic and terrestrial ecosystems: significant iron deposition increases phytoplankton growth in oceans (Jickells et al., 2005; Mahowald et al., 2005); phosphorus deposition contributes to bacterial growth and abundance in fresh water (Reche et al., 2009) and to the biogeochemistry of terrestrial ecosystems (Okin et al., 2004); calcium and alkalinity deposition counterbalance acidic rain (Loye-Pilot et al., 1986; Hedin and Likens, 1996) and acidic deposition in

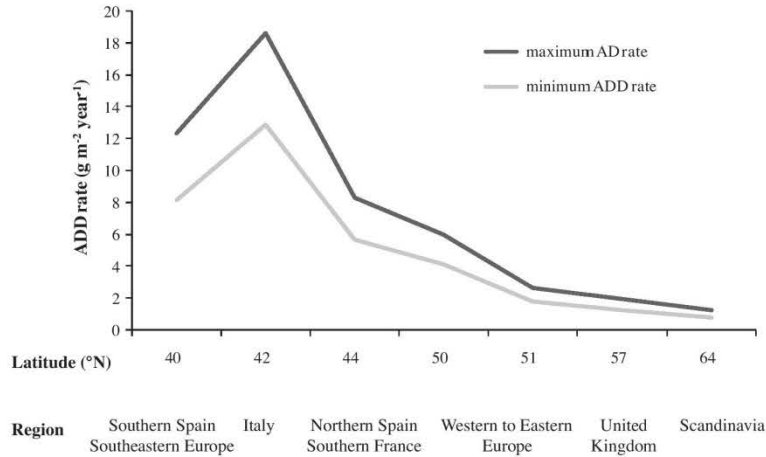


Fig. 1. Aeolian dust deposition over European forests ($\text{g m}^{-2} \text{ year}^{-1}$) calculated from the data of Zender et al. (2003) and Jickells et al. (2005) for Europe.

mountain lakes (Rogora et al., 2004; Pulido-Villena et al., 2006), but also helps replenish buffering capacity of acidified soils (Pett-Ridge et al., 2009b). ADD was shown to bring significant amounts of nutrients to tropical and Mediterranean forest ecosystems (Swap et al., 1992; Avila et al., 1998; Chadwick et al., 1999; Soderberg and Compton, 2007; Pett-Ridge et al., 2009a), but its role on European forest sustainability remains largely unknown.

Thus, Aeolian dust may increase nutrient outputs thus enhancing nutrient depletion in the soils of forest ecosystems according to present nutrient budgets, which do not take into account the inputs of nutrients contained in Aeolian dust. This missing input may restrain the expected nutrient depletion in European forest soils and forest sustainability may be revised upwards.

This review aims at (i) characterizing ADD and estimating the nutrient inputs of ADD throughout European forests, (ii) highlighting that plant tissues are partly build up from ADD and (iii) assessing their potential impact on currently calculated input-output nutrient budgets and on European forest sustainability.

2. Aeolian dust characterization

To supply nutrients to soil solution and contribute to the biogeochemical cycles, Aeolian dust minerals must first be weathered. Mineral weathering has been an ongoing scientific challenge since the late 1960s (Johnson et al., 1968). Here, mineral weathering was chosen to be modeled by the dissolution rate formula:

$$v = k_0 A \exp(-E/RT) a_{\text{H}^+}^n g(I) (1 - \exp(\Delta G/RT))^n \quad (1)$$

where v is the dissolution rate (mol s^{-1}), k_0 is the dissolution constant fit for each mineral ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), A is the mineral surface area (m^2), E is the overall activation energy, R is the ideal gas constant, T is the temperature (K), $a_{\text{H}^+}^n$ stands for the pH effects (a is the activity of ion hydrogen H^+ and n , the order of the reaction, is in the range of $1 > n > 0$), $g(I)$ stands for the inhibition effects, and ΔG is the Gibbs free energy of reaction standing for the saturation-state effect. Aeolian impact on nutrient cycles first depends on its amount, described by the deposition rate, and then on its weathering properties described by chemistry, particle size distribution and mineralogical composition, which affect total nutrient amounts, A and k_0 , respectively (Lasaga and Luttge, 2005).

but also helps replenish buffering capacity of acidified soils (Pett-Ridge et al., 2009b). ADD was shown to bring significant amounts of nutrients to tropical and Mediterranean forest ecosystems (Swap et al., 1992; Avila et al., 1998; Chadwick et al., 1999; Soderberg and Compton, 2007; Pett-Ridge et al., 2009a), but its role on European forest sustainability remains largely unknown.

2.1. Aeolian dust deposition rate

Particles sampling methods vary greatly with studies so that materials and methods used are often unique. Particle sampling use either passive collectors which measure dust deposition rates in gram per square meter (g m^{-2}), or active sampling which measures dust concentrations in gram per cubic meter (g m^{-3}). To best quantify ADD on forest ecosystems, we excluded data from active sampling because it does not measure atmospheric dust deposition but concentration in the air. Even if high atmospheric dust concentrations imply greater probabilities for dust to deposit, dust deposition depends mainly on its scavenging properties and on particle size distribution, on wind velocity and direction and on rainfall intensity. Deposition mechanisms are well described and data is available elsewhere (Stuut et al., 2009). They are mostly used for air quality monitoring and to validate transport models (Lawrence and Neff, 2009).

A typical passive collector continuously sampling total (wet and dry) dust deposition is usually formed by a plastic funnel connected to a plastic bottle. Collector designs vary with the studies: there are various connections (direct, Tygon tubing ...), funnel diameter (from 10 cm to 1 m), material composition (Polyethylene, High Density Polyethylene ...) or bottle volume used. A nylon sieve is generally placed in the neck of the funnel to avoid organic contamination caused by insects and large plant debris (Avila, 1996; Cattle et al., 2009). Scarce studies used wet-only devices, which collected dust deposition only during rainfall (Prospero et al., 1987). Other devices based on small flat surfaces are used in sampling areas where dry deposition predominates (Diaz-Hernandez and Parraga, 2008). Passive sampling quality and reliability are increasing but technical issues remain unresolved: contamination by organic matter despite the sieves and some presumed underestimations of deposition rate because of wind effects (Sow et al., 2006). Deposition rate is calculated by dividing the dust quantity collected in the sampler by its surface and by the number of collection days and is expressed in mass unit per surface area unit and per time per-

Table 1
Worldwide deposition rates sorted by increasing latitude. Coordinates localize the sampling site(s) center.

	Reference	location	lat	long	Sampling site(s)	Mean deposition rate	Sampling duration	
Annual deposition (g m ⁻² year ⁻¹)	Antarctic	Jouzel et al. (1987)	Vostok	-78.4	106.5	1	0.4–13.5 (range)	14600 years
		Stoorvogel et al. (1997)	Ivory Coast ^{*,+}	7.3	5.9	3	3.3–4.7	NA
		McTainsh and Walker (1982)	Nigeria (North) ^{*,+}	12.1	8.5	NA	137–181 (range)	NA
		Drees et al. (1993)	Niger (South West) ^{*,+}	13	2	2	200	7 years
	Mediterranean Basin	Pye (1992)	Crete ⁺	35.2	24.2	+	10–100 (range)	3 years
		Mattsson and Nihlen (1996)	Greece ^{*,+}	35.2	24.2	6	19.2	7 years
		Nihlen and Olsson (1995)	Aegean Sea ⁺	36.7	24.4	6	11.2–36.5 (range)	5 years
		LeBolloch and Guerzoni (1995)	Sardinia (South)	39.5	9	2	6–13 (range)	NA
		Fiol et al. (2005)	Mallorca Island ⁺	39.6	2.9	1	13.5	6 years
		Guerzoni et al. (1997)	Sardinia ⁺	40.3	9	1	13	NA
		Avila (1996)	Spain (North East) ⁺	41.8	2.3	1	5.3	11 years
		Guieu et al. (2002)	Corsica ^{*,+}	42.2	9	NA	5.9	1 year
		Loye-Pilot et al. (1986)	Corsica ^{*,+}	42.2	9	NA	12.5	11 years
		Bergametti et al. (1989)	Corsica	42.2	9	1	12	1 year
		Zender et al. (2003)	Southern Europe				3.16–15.8	model
		Jickells et al. (2005)	Southern Europe				5–10	model
	Northern Europe	Deangelis and Gaudichet (1991)	France (Alps) ⁺	45.5	6.5	1	2.1	30 years
		Bücher and Lucas (1984)	France (Centre)	46.4	2.5	NA	1	NA
		Wagenbach and Geis (1989)	Switzerland (Alps)	47.1	7	NA	0.4	NA
		Kufmann (2006)	Germany (Alps)	47.5	11	3	0.3–49.3 (range)	2 years
Event deposition (g m ⁻²)	Mediterranean Basin	Herut and Krom(1996)	Israel	32.8	34.9	2	54	22 days
		Ozer et al. (1998)	Italy (Genoa)	44.4	8.9	1	4	1 day
		Prodi and Fea (1979)	Italy (Bologna)	44.4	11.3	2	0.8	2 days
	Northern Europe	Bücher and Lucas (1972)	France (South West)	45	0.9	NA	8	NA
		Bücher and Lucas (1984)	France (South West)	45	0.9	NA	6	NA
		Bücher and Dessens (1992)	France			57	1	4 days
		Franzen et al. (1994)	Sweden	57.7	11.9	8	43–241	1 day
		Franzén and Hjelmroos (1988)	Sweden	57.7	11.9	1	2.32	1 day
		Franzén (1989)	Sweden	58.2	11.4	1	0.64	1 day

⁺ Exclusive Saharan origin.

^{*} Mineral fraction only; NA stands for nonavailable.

iod (most of the time $\text{mg cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$, $\text{g m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ and $\text{kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$). Sampling period lasts from one day to one month.

Table 1 compiles passive sampling data from Europe and its major Aeolian dust source, i.e. North Africa. We also included data coming from ice cores or snow because they also well represent natural dust deposition on ecosystems (Jouzel et al., 1987; Deangelis and Gaudichet, 1991; Kufmann, 2006).

Annual ADD is composed of (i) a small number of large dust deposition episodes in the frame of long range transport of air masses loaded in particles after strong emission events (such as Saharan emission events or volcanic eruptions), (ii) background deposition of weak episodes and (iii) locally eroded particles deposition (mostly due to human activities, such as agriculture and construction). Organic matter is generally included in ADD rates, what leads to an artificial overestimation. When quantified, organic matter accounts for 4–44% of the total mass with strong spatial and seasonal variations (Franzen et al., 1994; Kufmann, 2006).

Ice cores archive ADD since thousands of years. The Vostok station, in Antarctic, reveals large variations of ADD rates with cycles of low and high deposition rates during thousands of years, and with an annual mean deposition rate of $3.5 \pm 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ g m}^{-2}$.

According to the last 30 years of measures, annual deposition rates in Europe vary from 0.3 to 49.3 g m^{-2} . Measurements of ADD rates decrease with increasing distance to Sahara (Table 1). However, few exceptions were found. For example, from Kufmann (2006) we calculated an average mineral deposition rate of 8.8 g m^{-2} in German Alps, which is much greater than other European deposition rates in Mediterranean basin. In this study, deposition rate was minimal in winter with a strong Saharan contribution whereas it was maximal in summer with high local Alps erosion. In Germany, Goossens et al. (2001) estimated that wind eroded dust and agriculture emitted dust to be about 0.2

and $1.6 \text{ kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$, respectively. They observed a strong relationship between tillage periods (in April and at the end of autumn) and intensity of dust activity, then evidenced an amount of dust due to tillage 6.6 times higher than natural wind erosion (Goossens et al., 2001).

Good agreement is found with the modeled data of Zender et al. (2003) and Jickells et al. (2005) of long-distance dust deposition. These studies give a gradient of ADD rates from South to North and ranges of ADD rates were available for large areas. Fig. 1 shows the average data of ADD rates over the European areas shared by the two models. ADD follows an expected decreasing gradient from north to south, ranging between 4.1 and $12.9 \text{ g m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ in Scandinavia and Italy, respectively. These results suggest also higher deposition rates in Italy than in Southeastern Europe and Spain.

Table 1 shows also dust event deposition rates ranged from 0.64 to $241 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$. Such wide range is due to the characteristics of dust events: they are intense and brief under unique deposition conditions. Sampling periods of annual and event dust depositions do not match and vary amongst the studies, so no clear correlation appears between these two deposition rates. Dust events in Europe are more frequent during spring and summer, depending on the emission dynamics of Sahara (Meloni et al., 2008). Some current climate predictions for the twenty first century suggest a positive trend in the Saharan dust events frequency, what further suggest that dust-originated inputs will increase in European forest ecosystems (Goudie, 2009).

2.2. Mineralogical composition

X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy coupled with an energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDS) are complementary techniques used to analyze Aeolian dust mineral-

ogical composition. Only few studies gave detailed enough information to produce workable data. Table 2 and Fig. 2 compile five quantitative studies that indicate an average crustal-like mineralogical composition dominated by phyllosilicates. To compare these results, minerals were sorted in four classes as either silicates composed of phyllosilicates (1) and nonphyllosilicates (2) or nonsilicates composed of carbonaceous (3) and other nonsilicates (4): phyllosilicates include illite/muscovite (7–38%), chlorite (4–17%), kaolinite (1–12%), and palygorskite (7–10%), other silicates are quartz (5–35%) and feldspars (up to 14%), and the main nonsilicates are carbonaceous minerals such as calcite (8–14%) and dolomite (1–15%); other qualitative studies are in good agreement with these results (Deangelis and Gaudichet, 1991; Delmas et al., 1996; Diaz-Hernandez and Parraga, 2008; Pett-Ridge et al., 2009b; Diaz-Hernandez et al., 2011).

2.3. Particle size distribution

Particle size distribution is analyzed with three different optical methods: Laser diffraction particle size analyzers, cascade impactors or scanning electronic microscopy. Table 3 compiles all types of data, where particle size distribution results are expressed as ranges, modes, means or medians, with a distinction made between annual and event deposition.

Annual and event ADD show contrasting patterns: size distributions are uni- or bimodal and cover a vast range of diameters. In Europe, Aeolian dust is described as silty-clay or clayey-silts (Guerzoni et al., 1997; Stuut et al., 2009).

2.4. Chemistry and nutrient fluxes

To characterize Aeolian dust chemical composition and estimate its nutrient fluxes to forest ecosystems, only studies focusing on chemical composition of natural particles collected by passive samplers were selected and those dealing with urban particles were excluded, as the target ecosystem of this review is European forests.

To better describe Aeolian dust chemistry, it was decided to select chemical data of natural particles obtained from passive sampling and to exclude those of urban PM₁₀ or PM_{2.5} (particulate matter under 10 and 2.5 µm, respectively) for three reasons: (i) PM₁₀ and PM_{2.5} may be under anthropogenic control and natural particulate matter has been found to interact with anthropogenic particles (Alastuey et al., 2005; Diaz-Hernandez and Parraga, 2008), (ii) the interest of this review is not in pollutant events occurring in megacities downwind regions and (iii) this review focuses on forests, which seem to be relatively sheltered from anthropogenic particulate pollution (Rodrigo et al., 2003). No chemical analyses of annual dust deposition have been published yet. Table 4 compiles results of a single event in Scandinavia (Franzen et al., 1994), 11 years sampling of Saharan dust deposition episodes in Spain (Avila et al., 1998), two strong Saharan episodes in Spain (Kandler et al., 2007), a single Saharan dust episode in Belgium (Vanderstraeten et al., 2008) and a quartz-enriched Ukrainian dust event in Czech Republic (Hladil et al., 2008). The few event studies and the lack of annual dust deposition chemical analyses reveal the still weak understanding of the ADD contribution to the nutrient budgets and their role in the associated biogeochemical cycles and call for specific projects dedicated to their quantification and characterization.

Si and Al concentrations are relevant with the mineralogical composition of Aeolian dust, mainly composed of silicates. Base cations such as Ca, Mg and K are essential nutrients for tree growth. Their concentrations in Aeolian dust range from 3% to 4%, 0.8% to 2.2%, and 1.8% to 2.4% for Ca, Mg and K, respectively. The mean contents in P, another important nutrient for trees, were

0.7 ± 1.1% and 1.0 ± 1.4% in Africa and Europe, respectively. The European mean content of P was calculated based on only two published papers (Franzen et al., 1994; Goudie and Middleton, 2001). The high variability in Na (2.5 ± 2.9%) in European dust is likely due to different sea-salt contributions between the sampling sites. Unlike what is presented here, some studies pointed out that European dust deposition may be Ca-depleted compared to Saharan dust due to calcite dissolution during transport in rainwater. This might particularly happen during Saharan alkaline pulses and provides directly available base cations and alkalinity to forest ecosystems, as evidenced in Spain (Avila, 1996).

Fig. 3 shows base cations and P concentrations in Aeolian dust in Africa, in Europe and generally in the world. ADD is nutrient-rich: in Europe, mean values are 4.1%, 2.2%, 2.4% and 1.0% for Ca, Mg, K and P, respectively. This suggests Aeolian dust helps replenish Ca and Mg pools in forest acidic soils, what will be discussed hereafter in part 4.

ADD inputs are available in Table 5 and were calculated as follows: since data of annual dust deposition rates in Europe were consistent (Table 1) and since no ongoing network measures Aeolian dust deposition throughout Europe, calculations of ADD were based on Fig. 2 from modeled data of Zender et al. (2003) and Jickells et al. (2005). The inputs of Ca, Mg, K and P range, respectively, between 0.2–5.3, 0.1–2.8, 0.1–3.1 and 0.1–1.3 kg ha⁻¹ year⁻¹, according to the gradient of ADD rates.

2.5. Aeolian dust nutrient release

Three facts back up the hypothesis of a quick nutrient release from Aeolian dust: (i) Aeolian dust contains minerals from most labile and nutrient-rich (up to 30% carbonates) to more weathering-resistant, (ii) as dissolution rate increases with increasing mineral specific surface so decreasing particle diameters, the fine particle size distribution of Aeolian dust favors a rapid dissolution, and (iii) conditions in the litter layer such as pH and biologic activity are also in agreement with a quick release of nutrients in soil solution.

At this time, only two studies have dealt with Aeolian dust weathering and cation release, in the French Alps (Deangelis and Gaudichet, 1991; Delmas et al., 1996). Delmas et al. (1996) studied Aeolian dust dissolution in melting snow and under controlled conditions. Although these conditions are not exactly similar to those of forest floor, the results of this study give an idea of dust dissolution under pH 4.4 and 4.8. While Aeolian dust contained eighteen percent of calcite at the beginning of the experiment, no calcite has been found in the residual dust at the end of snow melting, suggesting a total dissolution of calcite from Sahara. They carried out another experiment with the aim of calculating dissolution rates under controlled conditions and found out that Ca release reached 2 and 3 g m⁻² day⁻¹ at pH 4.80 and 4.35, respectively (Delmas et al., 1996). This is much higher than earlier results focusing in the French Alps: Deangelis and Gaudichet (1991) computed a particulate Ca release of 6.7 10⁻⁴ g m⁻² day⁻¹, for which 94% were found out to come from Sahara, after analysis of a 70 m long ice core drilled in the Mont Blanc covering the period 1955–1985. These two studies indicate a rapid weathering of Aeolian dust under unfavorable conditions (in snow with little biologic activity). The favorable conditions of weathering in litter layer may thus increase ADD weathering rates compared to those found in the Alps. ADD contains labile and more weathering-resistant minerals. Whereas labile minerals may be dissolved within the year of their deposition, more weathering-resistant minerals need more time to be totally weathered, inducing a delayed effect. At the decade scale, weathering-resistant minerals will terminate their weathering while new weathering-resistant minerals will be depositing, compensating this delayed effect. Finally, at the time

Table 2

Mineralogical composition of Aeolian dust in% of mass, compiled according to six studies from Southern to Northern Spain. Standard deviations were calculated when several samples were analyzed; n stands for nonmentioned by the author.

	Silicates					Nonsilicates							
	1. Phyllosilicates					2. Nonphyllosilicates		3. Carbonaceous		4. Other nonsilicates			
	Illite/ Muscovite	Chlorite	Kaolinite	Palygorskite	Other	Quartz	Feldspars	Calcite	Dolomite	Fe-Ti Oxides	Sulfates	Halite	Graphite and amorphous
Avila et al. (1998)	35.3 ± 8.5	n	7.5 ± 3.3	6.8 ± 1.6	14.7 ± 10.8	17.7 ± 3.8	3.8 ± 1.0	10.6 ± 8.0	4.6 ± 2.0	n	n	n	n
Kandler et al. (2007)	38.1	16.7	n	n	1.5	5.1	13.5	14.4	1.3	1.1	6	4	n
Alastuey et al. (2005)	14.0 ± 1.4	8.5 ± 0.7	12.0 ± 2.8	9.5 ± 0.7	n	23	5.5 ± 0.7	7.5 ± 2.1	n	n	12.3 ± 3.9	1.0 ± 1.4	n
Diaz-Hernandez and Parraga (2008)	7.1	n	1.0 ± 0.0	n	2.2 ± 0.5	35.8 ± 5.5	1.0 ± 0.0	8.4 ± 3.6	42.8 ± 3.9	1.2 ± 0.5	4.0 ± 1.4	2.0 ± 1.2	n
Diaz-Hernandez et al. (2011)	n	3.6	7.9	n	3.7	21.3 ± 0.0	0.8 ± 0.0	14.2	14.6	n	3.7	8	5.7
Fiol (2005)	1 ± 1.9	n	3 ± 2.1	1 ± 1.3	n	54 ± 13.7	6 ± 3.8	26 ± 2.5	9 ± 6.9	n	n	n	n

scale of the forest ecosystems under constant ADD, forests certainly receive all the nutrients from ADD.

3. Evidences of Aeolian dust contribution to plant tissues: isotopic approach

The relatively fine grained labile and more weathering minerals of ADD might bring up to 3.3, 1.8, 2.0 and 0.8 kg ha⁻¹ year⁻¹ of Ca, Mg, K and P, respectively, to forest ecosystems after they continuously weather in favorable conditions of litter layer. What happens to Aeolian dust nutrients after their release in soil solution can be answered thanks to natural isotopic tracing of Strontium. This element is a sensitive geochemical tracer whose biogeochemical cycle mirrors the Ca cycle: Sr is an alkali element whose radius, charge, and electron configuration are similar to those of Ca, so it is increasingly used as a proxy to constrain Ca fluxes in biogeochemical cycles (Aberg et al., 1990; Capo et al., 1998; Stewart et al., 1998). In particular, the isotopic ratios ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios act as fingerprints of sources to forest ecosystems and are useful tools to constrain fluxes.

Considering bulk atmospheric deposition and soil weathering are the two main sources of nutrients in forest ecosystems, the fraction of Sr derived from atmosphere in trees, $X(\text{Sr})_{\text{tr,at}}$, is calculated using the two-component mixing Eq. (5) of Capo et al. (1998):

$$X(\text{Sr})_{\text{tr,at}} = \frac{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{tr}} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{at}}}{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{tr}} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{we}}} \quad (2)$$

where “tr”, “at” and “we” refers to trees, atmospheric inputs and soil weathering, respectively. Sr isotopic ratios have to be used with caution especially when taken as a proxy for Ca because of Ca/Sr fractionations in biogeochemical cycles and preferential uptake by tree species (Poszwa et al., 2000). Results of mixing equations are very sensitive to the choice of the appropriate isotopic ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and elemental Sr/Ca ratios for the weathering end-member, slightest changes inducing contrasting results (Drouet et al., 2005; Pett-Ridge et al., 2009a).

The isotopic ratio of atmospheric deposition is usually measured in rainwater, which mixes isotopic contributions of sea salts, pollutants and dissolved Aeolian dust.

Only few research determined Aeolian dust inputs to the nutrient pools of ecosystems with ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios. Chadwick et al. (1999) have shown that Aeolian dust contribution to nutrient pool increases with substrate weathering increase in Hawaii context. In Puerto Rico, vegetation of two forest stands derived its Sr up to 58%

from atmospheric total deposition. As Saharan dust contributed as high as 49% to the latter, it can be supposed to significantly provide Sr to the vegetation of these two stands, assuming of an equal efficiency of dissolved and particulate depositions to supply nutrients to soil solution (Pett-Ridge et al., 2009a). When used as a proxy for Ca, Sr isotopic ratios indicate that Aeolian dust provides 13 kg ha⁻¹ year⁻¹ of Ca to Puerto Rico forest. These studies highlight the long-term effect of Atmospheric deposition on the biogeochemical cycles of poorly buffered ecosystems under tropics. However, in this tropical region, soil weathering remains unexpectedly significant even in highly weathered soils (Porder et al., 2007; Pett-Ridge et al., 2009a). Furthermore soil weathering and atmospheric deposition show considerable variability through space and time, which makes difficult to state on the atmospheric or parent dominant source of nutrient to tropical forest and their evolution (Chadwick et al., 1999; Porder et al., 2007).

In the Fynbos ecosystem (South Africa), Soderberg and Compton (2007) used Sr and Pb isotopic analyses to assess that ADD contributed significantly to the vegetation nutrition. The bedrock of Fynbos is poor and dominated by quartz and the soil was found to be enriched in clay minerals, what suggest significant amounts of clay containing ADD. Sea salt spray alone cannot explain the contents of Ca, SO₄ and K in rainwater. Aeolian dust is proven to contribute to rainwater composition thanks to the contents of trace elements in rainwater associated with Aeolian dust. The accumulated mass of Ca, Mg and K in plants appears to come in a great part from the dissolution of Aeolian Dust in rainwater. The continued weathering of dry deposited Aeolian dust is shown to partly supply plants in Al, Fe and Mn. Soderberg and Compton also found out that the crustal source dominated the marine source of Sr.

These two studies highlight a significant contribution of ADD from Sahara in plant tissues for essential nutrients such as Ca, Mg and K, what remains poorly studied in European forests. Since European soils are not as depleted as those of tropical forests, confronting the concomitant inputs of ADD and soil weathering might be challenging as well.

4. Impact of Aeolian dust on the biogeochemical cycles of European forest ecosystems: nutrient budgets approach

Based on the deposition model presented in part 2.1, ADD may bring as high as 3.3, 1.8 and 2.0 kg ha⁻¹ year⁻¹ of Ca, Mg and K, respectively, to forest ecosystems. These nutrients were found in tropical ecosystems to significantly contribute to plant tissues. This

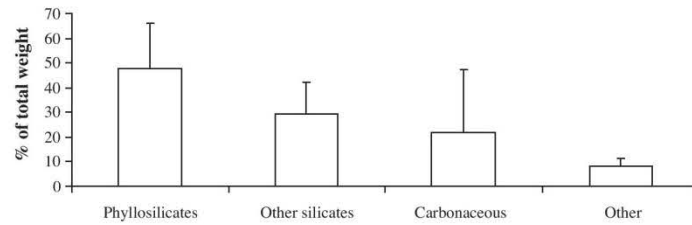


Fig. 2. Mean mass distribution (%) of the four mineral classes calculated as sums of mineral masses means and root sum squares of standard deviations.

Table 3

Particle size distribution of Aeolian Dust.

Type	Continent	Reference	Location	Lat.	Long.	Distribution*	Mode (μm)	Other details
Annual Deposition	Africa	Gillies et al. (1996)	Mali (Mopti)	14.4	−4.1	2	5.5 and 44	Mean: 16.8 μm
	Africa	Coudé-Gaussen (1991)	Maghreb (Hoggar)	33.5	3	2	8 and 10–20	
	Europe	Coudé-Gaussen (1991)	France (South)	43.6	4.7	NA	8–11 (Median)	
	Europe	Schwikowski et al. (1995)	Switzerland	46.3	7.5	1	0.3	
	Europe	Ozer et al. (1998)	Italy (Genoa)	44.4	8.9	1	13.6–16.1	
	Europe	Guerzoni et al. (1997)	Sardinia	40.3	9	1	1	
	Europe	Dessens and Van Dinh (1990)	France			1	8	Range: 1–100 μm
	Europe	Littmann et al. (1990)	Germany (West)			NA	2.2–16 (Median)	
	Europe	Pye (1992)	Crete			NA	4–16 (Median)	
	Asia	Okada et al. (2005)*	China	40.8	111.7	1	0.9	0.1–3 μm (range)
Event Deposition	Africa	Gillies et al. (1996)	Mopti (Mali)	14.4	−4.1	1	3 (Mean)	Range: 0–40 μm
	Europe	Diaz-Hernandez and Parraga (2008)	Spain	37.1	3.3	1 and 2	3.5 or 1 and 3.5	Bulk dust
	Europe	Diaz-Hernandez and Parraga (2008)	Spain	37.1	3.3	2	1–3 and 3.5–5	Iberulites (Pinkish dust)
	Europe	Schwikowski et al. (1995)	Switzerland	46.3	7.5	1	2	
	Europe	Guerzoni et al. (1997)	Sardinia	39	9.5	2	2.4 and 13.5	Dry deposition; range: 0.5–60 μm
	Europe	Guerzoni et al. (1997)	Sardinia	39	9.5	2	8 and 25–30	Wet deposition
	Europe	Prodi and Fea (1979)	Italy (Bologna)	44.4	11.3	2	0.1–0.24 and 0.9–1.1	Max: 16 μm
	Europe	Franzén (1989)	Fennoscandia	58.2	11.4	1	36 (Median)	Range: 15–110 μm (single particles)
	Europe	Franzén (1989)	Fennoscandia	58.2	11.4	2	2.6 (Median)	Range: 0.7–68 μm (aggregates)
	Europe	Franzén and Hjelmroos (1988)	Fennoscandia	57.7	11.9	2	15 and 120	Range: 10–340 μm
	Asia	Mori et al. (2003)*	China (Beijing)	39.9	116.3	1	4.7–7	
	Asia	Mori et al. (2003)*	Japan (Yamaguchi)	34.1	131.4	2	0.43–0.65 and 3.3–4.7	

* Active sampling.

* 1 and 2 stand for uni- and bimodal distribution, respectively.

Table 4

Chemistry of African, European and worldwide, Aeolian Dust.

	% of total weight	Ca	Mg	K	Na	S	Al	Fe	Ti	Si	P
Africa*	Mean	3	0.8	1.8	0.8	0.1	5.9	2.4	0.6	28.7	0.7
	S.D.	1.3	0.3	0.5	0.2	0	0.2	1.9	0.1	0.4	1.1
Europe*	Mean	4.1	2.2	2.4	2.5	3.2	11.4	6.1	0.8	33.1	1
	S.D.	2.4	1.5	1.6	2.9	3.3	6.9	3.7	0.6	11.2	1.4
Worldwide**	Mean	3.6	1.2	2.3	1.2	NA	7.1	3.6	0.5	28.5	NA
	S.D.	0.8	0.2	0.2	0.2	NA	0.7	0.4	0.1	0.8	NA

Results are expressed in % of total weight. NA stands for nonavailable.

* Goudie and Middleton (2001), Castillo et al. (2008), and Morselli et al. (2008).

** Franzen et al. (1994), Avila et al. (1998), Hladil et al. (2008), and Vanderstraeten et al. (2008).

*** Lawrence and Neff (2009).

part aims at assessing the potential impacts of ADD in nutrient inputs and nutrient budgets of European forests.

European forests are a mosaic of various combinations of soils, tree species, climates and human pressure. From south to north, climate changes from Mediterranean to subarctic, including mar-

ine west coast and humid continental. In a broad outline, bedrocks encompass large calcareous basins as well as magmatic acidic rock such as granite. Some forests are fragile ecosystems with small nutrient pools: they often grow on acidic and nutrient poor soils and are rarely fertilized. For instance, in France, throughout the

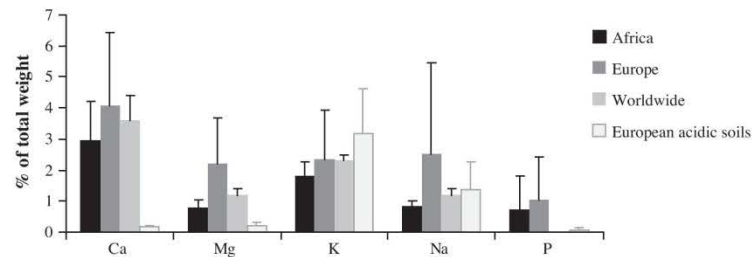


Fig. 3. Base cations and P concentrations of African, European, and worldwide Aeolian Dust (Lawrence and Neff, 2009) compared to those of European acidic soils, expressed in % of total weight. The chemical composition of acidic soils was made from six soils sampled in North of France and give an order of magnitude of nutrient concentrations in forest acidic soils: they do not serve as a review of acidic soils composition.

Table 5

Deposition of base cations and phosphorous over European forests ($\text{kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$) calculated from the data of Zender et al. (2003) and Jickells et al. (2005) for the European area and the content of Ca, Mg and K from Table 4.

Region	Ca		Mg		K		P	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Spain and Southeastern Europe	1.7	3.3	0.9	1.8	1	2	0.4	0.8
Italy	2.3	5.3	1.2	2.8	1.4	3.1	0.6	1.3
Northern Spain and Southern France	1.1	2.3	0.6	1.2	0.6	1.4	0.4	0.8
Western to eastern Europe	0.7	1.7	0.4	0.9	0.4	1	0.3	0.6
Northern Europe	0.3	0.7	0.2	0.4	0.2	0.4	0.3	0.6
United Kingdom	0.2	0.5	0.1	0.3	0.1	0.3	0.2	0.4
Scandinavia	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2

course of history, agriculture and silviculture competed for soils so that forests currently develop on soils unsuitable for agriculture (Badeau et al., 1999). Their harvest is foreseen to intensify in the future so as to meet the demand for wood and bio-energy. Several stress factors are unevenly distributed and lead to soil acidification or compaction (Hedin and Likens, 1996; Fichter et al., 1998b; Axelsson et al., 2004), what weakens even more the less resilient forest soils.

The nutrient inputs of ADD were calculated at the end of the former part. This section aims at first comparing these inputs to those of dissolved nutrients in rainwater and, second, assessing the influence of ADD on the nutrient budgets of forest ecosystems.

4.1. Contribution of ADD to the nutrient inputs of forest ecosystems

For this part, the choice was made to select European forest stands along a transect North-South for which data of both atmospheric dissolved deposition and soil weathering were available. Eleven sites were found and are localized on Fig. 4. These sites form a gradient from south to north of West Europe.

Table 6 characterizes sites for their bedrocks, soils and vegetation covers. They altogether give examples of forests throughout Europe but, again, may not represent the high heterogeneity of soils, weathering conditions and types of management.

The selected data come mainly from beech (*Fagus sylvatica* L.), Norway spruce (*Picea abies* (L.) H. Karst.) and Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) to ensure, again, a consistent dataset. An exception is the Spanish sites with eucalyptus and pines (Table 6).

The data were directly available or converted to $\text{kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ so as to calculate total nutrient inputs as follows:

$$TI_i = ADD_i + AD_i + SW_i \quad (3)$$

where TI , ADD , AD and SW stands for total input, Aeolian dust deposition, Atmospheric dissolved deposition and soil weathering

respectively, of the element i (Ca, Mg or K). Since almost no data exists concerning P release via SW, P inputs cannot be discussed at present time.

Up to now, ADD was not taken into account in TI . Data come from Table 5.

AD is measured according to different methods between the studies: Ulrich, 1983 suggested that measurements below canopy corrected for crown leaching were the most relevant, as it takes into account the foliar interception that differs between the tree species. The sites 3, 4, 5 provided such values. The site 7 used measurements out of the canopy to model deposition under the canopy. The other sites (1, 2, 6, 8, 9, 10 and 11) could only furnish bulk deposition, measured in open field so under-estimating AD and total nutrient inputs calculated hereafter.

SW is nearly impossible to measure *in situ*. Several methods are used for estimating it but are still subject to debate and to large uncertainties (Kolka et al., 1996; Klaminder et al., 2011). Different methods are often used in the same study. To integrate these SW uncertainties, ranges of minimum–maximum values were used. Weathering inputs were taken at 0.6 m deep to ensure a consistent dataset. For more details about the methods and the results of weathering rates, especially in Europe, please refer to review of Johnson et al. (1994) and Langan et al. (1995).

As a synthesis, Fig. 5 shows the total inputs of Ca, Mg, and K according to (3). Total inputs (TI) are small as their maximum are 32, 24 and 13 $\text{kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ of Ca, Mg and K, respectively. Best scenarios give inputs of 15 ± 9 , 8 ± 7 and $9 \pm 3 \text{ kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ of Ca, Mg and K, respectively. Maximum TI are up to 10, 10 and 5 times as high as minimum TI for Ca, Mg and K, respectively. This is the case of the sites 3, 6 and 11 for which SW uncertainties lead to a great variation between the results.

SW is very site dependent, contributing of $41 \pm 30\%$, $43 \pm 22\%$ and $61 \pm 16\%$ to TI_{Ca} , TI_{Mg} and TI_K , respectively. SW respectively contributes only of 8%, 4% and 3% to TI_{Ca} of the sites 4, 5 and 7, whose soils are very poor in Ca.

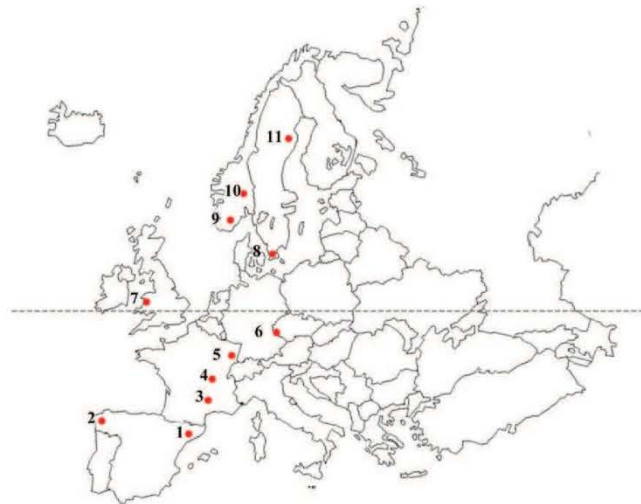


Fig. 4. Localization of the selected sites. The broken line is the 52nd parallel.

Table 6
Characteristics of the 11 selected study sites.

Site	Country	Localization	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Bedrock	Soil	Vegetation cover	Age (years)	Reference
1	Northern Spain	La Castanya	41.46	2.21	metamorphic schist	petric Calcisol	Holm oak	20–40 [*]	(Neal et al., 1995)
2	Northern Spain	Galicja	43	–7	granite and schist	umbric	Planted eucalyptus and pines	18 (eucalyptus), 35–40 (pines) [*]	(Merino et al., 2005)
3	France	Mont-Lozère	44.37	3.77	Monzonitic Montvert granite	acid ochreous brown soils	Beech and Norway spruce	100–150 (beech), NA (spruce)	(Lelong et al., 1990)
4	France	Beaujolais	46.3	4.38	volcanic tuff	cambic podzol	Douglas-fir	30	(Ranger et al., 2002)
5	France	Strengbach-Vosges	48.2	7.22	acidic granite (Brézouard)	podzol	Beech and Norway spruce	140 (beech) and 80 (spruce)	(Fichter et al., 1998a)
6	Czech Republic	Lysna	50.03	12.45	Leucogranite	podzolic cambisol	Norway spruce (99%) and beech	45–120	Hruska and Kram, 2003
		Pluhuv Bor	50.03	12.45	serpentinite rich in Mg-minerals	cambisol	Norway spruce (92%) and Scots pine	100–120	(Hruska and Kram, 2003)
7	United Kingdom	Mid-Wales	52.61	–3.65	Lower palaeozoic grits and shale	acid stagnopodzol	Sitka spruce	12	(Reynolds et al., 2000)
8	Sweden	Björnstorp Estate	55.37	13.3	NA	podzol	Mixed coniferous and caduceous trees	42 (beech)	(Sverdrup et al., 2006)
9	Norway	Birkenes	58.23	8.15	Granitic/Gneiss bedrock	podzol	Norway spruce and Scots pine	NA	(Watmough et al., 2005)
10	Norway	Langtjern	60.22	9.39	Granitic/Gneiss bedrock	podzol	Norway spruce and Scots pine	NA	(Watmough et al., 2005)
11	Sweden	Svartberget catchment	64.14	10.46	NA	podzol	Norway spruce and Scots pine, Norway spruce and birch	NA	(Klaminder et al., 2011)

NA: not available.

^{*} Length of a rotation

AD and SW contribute the most strongly to T_I , together contributing respectively of $93 \pm 28\%$, $87 \pm 24\%$ and $92 \pm 17\%$ to T_{Ca} , T_{Mg} and T_K for the more favorable scenario.

AD varies according to the distance to the coast: the site 6 in Wales may seem to benefit from sea-spray, with AD contributing up to 95%, 69% and 38% to T_{Ca} , T_{Mg} and T_K . On the contrary, the inland sites 6 and 10 do not rely much on AD as it contributes of 32%, 2% and 13% to T_{Ca} , T_{Mg} and T_K .

ADD appears to be of primary importance under the latitude 52°N (Fig. 4). Its relative contribution depends first on the distance to Sahara and secondly on the characteristics of the site, i.e. the nutrient level of its soil and its distance to the coast. Thus for the inland sites 4 and 5, ADD_{Ca} , ADD_{Mg} and ADD_K stand for, respectively, 15% and 29% of T_{Ca} , 28% and 30% of T_{Mg} and 8% and 9% of T_K . Forests under the latitude 52°N , when based on acidic and poor soils may also strongly rely on the high ADD for their nutrient

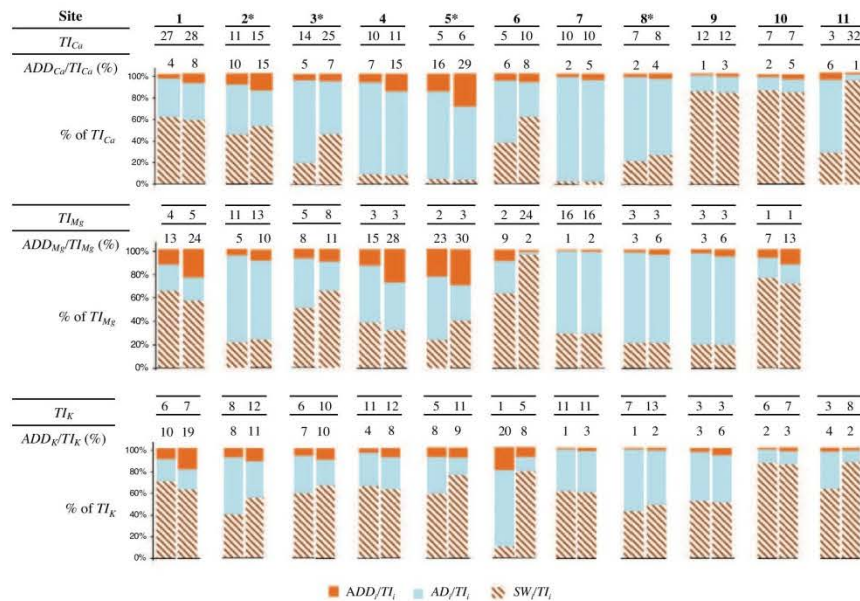


Fig. 5. Total inputs (TI) and contribution of Aeolian dust deposition (ADD), atmospheric dissolved deposition (AD) and soil weathering (SW) as% of the total input in the 11 selected sites described in Table 6 for Ca, Mg and K, top to bottom. Left bars are the worst scenario with lowest ADD and SW, right ones are the best scenario with highest ADD and SW. *: for the multispecies sites 2, 3, 5 and 8, vegetation cover was taken into account as follows: min – max = minimum inputs of ADD and SW under the less favorable tree species – maximum inputs of ADD and SW under the most favorable tree species.

inputs: for instance, the Spanish site 2 receives respectively only between 11 and 15, 11 and 13, 8 and 12 kg ha⁻¹ year⁻¹ of Ca, Mg and K, for which ADD contributes up to 19%, 10% and 16%.

4.2. Impact of ADD on nutrient budgets

Nutrient budgets assess forest sustainability by taking into account the inputs and outputs of nutrient via geochemical fluxes: inputs are atmospheric deposition and soil weathering, outputs are losses in drainage and wood harvesting. Ranger and Turpault (1999) suggested such budgets could be used as diagnostic tool for forest management. Currently nutrient budgets for the element i (Ca, Mg or K) are calculated without taking into account ADD as follows:

$$\text{Budget}\#1_i = AD_i + SW_i - D_i - WH_i \quad (4)$$

where D_i is drainage and WH_i is wood harvesting for the element i .

Budget #1_i can be revised by adding ADD_i as follows:

$$\text{Budget}\#2_i = \text{Budget}\#1_i + ADD_i \quad (5)$$

It must be emphasized that, due to the laborious work to calculate nutrient budgets, the latter are spotty and focus on sensitive and fragile forests mainly on acidic soils. As a consequence, amongst the 11 selected sites (Fig. 4 and Table 6), only three of them, the sites 2, 4 and 5, were localized under the latitude 52°N and provided nutrient budgets #1. Moreover the sites 2 and 5 are multispecies and budgets #1 were calculated with two harvest scenarios for the site 2. Their budgets #1 and #2 are presented in Fig. 6. The choice was made to select the most favorable scenario: such budgets were calculated with the highest ADD_i and SW_i , and with the lowest management, stem only harvesting (STO).

Taking into account ADD in budgets #2 often makes nutrient budgets positive. This is the case of the sites 2 (Eucalyptus) and

5 (beech), whose budgets #1 were slightly negative. This suggests the current harvest of this forest stand is sustainable, at least concerning Ca, Mg and K. The site 2 (both pines) had already positive nutrients budgets #1. Their nutrient budget #2 allows a margin for management. The site 4 is too depleted for ADD to balance its nutrient budgets. The site 5 (spruce) has still unfavorable Ca budget #2, suggesting the current harvest of this forest stand is not sustainable despite positive Mg- and K budgets #2.

We want to stress that Fig. 6 stands for the more favorable scenario of inputs and management. STO harvesting means that branches, twigs and leaves or needles remains on the forest floor where they will be mineralized, while whole tree harvest (WTH) means no part of the trees are left after harvesting. For obvious reasons, WTH stands present more unfavorable nutrient budgets than stem only harvesting. STO is currently the most used but this management is expected to tend to WTH to meet the increasing demand for wood for bio-energy.

The tree species is also of paramount importance: in the site 2, eucalyptus is in deficit for Ca whatever the management whereas pines are in deficit for Ca only in the case of whole tree harvesting.

We want also emphasize that the values taken for SW and ADD may be underestimated. Weathering rates discussed above should be revised upwards as new studies revealed higher biological induced weathering rates notably in the rhizosphere, what may even double current SW inputs (Kelly et al., 1998; Calvaruso et al., 2009; Turpault et al., 2009). All the ADD data were obtained out of canopy and must be considered as minimum values: forest canopy interactions with Aeolian dust may be of great importance for ADD, as leaves offer a large interception surface that may increase ADD below canopy compared to open field (Petroff et al., 2009; Reinap et al., 2009). However, this remains poorly quantified.

With knowledge of these new total inputs for each nutrient, poorly resilient and threatened forests must be identified so as to

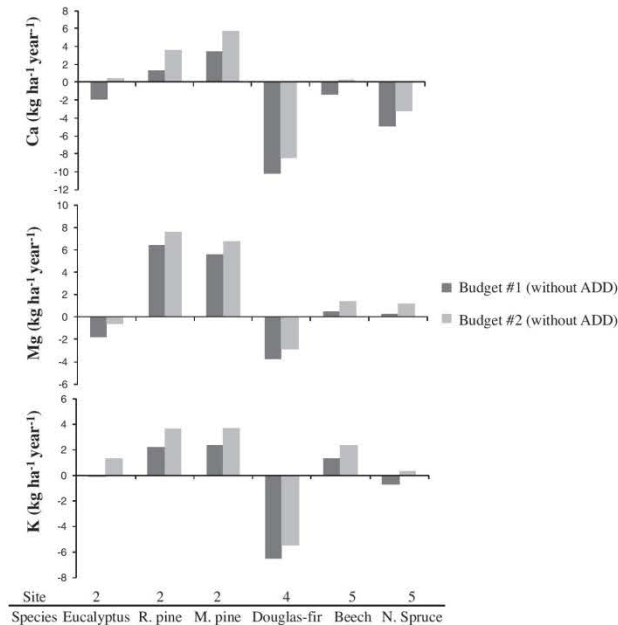


Fig. 6. Budget #1 without Aeolian dust deposition (dark grey) and budget #2 with Aeolian dust deposition (light grey) for Ca, Mg and K, calculated according to the Eqs. (4) and (5), respectively, for the most favorable scenario (highest total inputs T_i and stem only harvest) in the North Western Spanish site 2 studied by Merino et al. (2005) and the French sites 4 and 5 studied respectively by Ranger et al. (2002) and Fichter et al. (1998a).

provide them an ongoing monitoring for ADD and revise their nutrient budgets. Based on a scenario of increasing wood harvesting, management must take into account that two of the nutrient inputs are under-estimated in models of sustainable harvests in these forests. Such models could be based on critical wood harvests. According to Eq. (5), balanced nutrient budgets can be calculated as follows:

$$ADD_i + AD_i + SW_i - D_i - WH_i \geq 0 \quad (6)$$

Critical wood harvests, WH_{ic} , would thus be the maximum wood harvests for a given ecosystem and for a nutrient i , so as to keep nutrient budgets balanced and to sustainably answer the increasing wood demand:

$$WH_{ic} = ADD_i + AD_i + SW_i - D_i \quad (7)$$

5. Concluding remarks and future directions

Our goal was to estimate ADD onto European forests and nutrient inputs in biogeochemical cycles. According to published data, ADD may provide significant amounts of nutrients to European forest ecosystems: ADD over European forests was found to range between 4 and 159 kg ha⁻¹ year⁻¹, leading to maximum nutrient fluxes of 3.3, 1.8, 2.0 and 0.8 kg ha⁻¹ year⁻¹ of Ca, Mg, K and P, respectively. Based on isotopic studies, these nutrients significantly contribute to plant tissues in tropical forests. While this remains poorly studied in European forests, base cations releases were here assessed to be of great importance for forests under latitude 52°N, and not only for inland and poorly resilient forests but also for south European forest under high wood production pressures. Thus ADD may provide as high as 29%, 30% and 19% of total inputs of Ca, Mg and K, respectively. This may significantly impact

currently calculated nutrient budgets, revising them upwards so that some of forest stands can be considered sustainable under their current management and even allowing a margin for harvesting in the less threatened forests.

The limited number of studies dealing with ADD and the few measurements of ADD in Europe, and particularly under the canopy, highlight the need for the collection of new ADD data and for the development of ongoing measurements in the fragile forests on which ADD may be of great importance. Further research is also needed to better understand the ADD fluxes under the canopy, their contribution to nutrient fluxes in the soil solution and to refine nutrient balances.

Acknowledgments

This work was supported by the Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA) and the Institut national de la recherche agronomique (INRA-EFPA). We are grateful to the reviewers for their constructive remarks and suggestions that significantly improved the manuscript.

References

- Aberg, G., Jacks, G., Wickman, T., Hamilton, P.J., 1990. Strontium isotopes in trees as an indicator for calcium availability. *Catena* 17, 1–11.
- Akselsson, C., Ardo, J., Sverdrup, H., 2004. Critical loads of acidity for forest soils and relationship to forest decline in the Northern Czech Republic. *Environmental Monitoring and Assessment* 98, 363–379.
- Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Avila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P.M., Exposito, F., Garcia, O., Diaz, J.P., Van Dingenen, R., Putaud, J.P., 2005. Characterisation of Tsp, Pm2.5 At Izana, Sta. Cruz De tenerife (Canary Islands, Spain) during a saharan dust episode (July 2002). *Atmospheric Environment* 39, 4715–4728.

- Avila, A., 1996. Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in Northeastern Spain for the period 1983–1994. *Atmospheric Environment* 30, 1363–1373.
- Avila, A., Alarcon, M., Queralt, I., 1998. The chemical composition of dust transported in red rains – its contribution to the biogeochemical cycle of a holm oak forest in Catalonia (Spain). *Atmospheric Environment* 32, 179–191.
- Badeau, V., Dambrine, E., Walter, C., 1999. Propriétés Des Sols Forestiers Français: Résultats Du Premier Inventaire Systématique. *Etude Et Gestion Des Sols* 6, 165–180.
- Bergametti, G., Gomes, L., Remoudaki, E., Desbois, M., Martin, D., Buat-Menard, P., 1989. Present-day transport and deposition patterns of African dusts to the northwestern Mediterranean of global atmospheric transport. In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, pp. 227–252.
- Branford, D., Fowler, D., Moghaddam, M.V., 2004. Study of aerosol deposition at a wind exposed forest edge using Pb-210 and Cs-137 soil inventories. *Water Air and Soil Pollution* 157, 107–116.
- Bücher, A., Lucas, C., 1972. Le nuage de poussière rouge du 7 février 1972. *Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle de Toulouse* 108, 437–445.
- Bücher, A., Lucas, C., 1984. Aeolian intercontinental sedimentation, Saharan dust and Geology. *Bulletin Des Centres De Recherches Exploration-Production Elf Aquitaine* 8, 151–165.
- Bücher, A., Dessens, J., 1992. Saharan dust over France and England, 6–9 March 1991. *Journal of Meteorology* 17, 226–233.
- Calvaruso, C., Mareschal, L., Turpault, M.P., Leclerc, E., 2009. Rapid clay weathering in the rhizosphere of Norway spruce and oak in an acid forest ecosystem. *Soil Science Society of America Journal* 73, 331–338.
- Capo, R.C., Stewart, B.W., Chadwick, O.A., 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* 82, 197–225.
- Castillo, S., Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Gibbons, W., 2008. Trace element variation in size-fractionated African desert dusts. *Journal of Arid Environments* 72, 1034–1045.
- Cattle, S.R., McTainsh, G.H., Elias, S., 2009. Aeolian dust deposition rates, particle-sizes and contributions to soils along a transect in semi-arid New South Wales, Australia. *Sedimentology* 56, 765–783.
- Chadwick, O.A., Derry, L.A., Vitousek, P.M., Huebert, B.J., Hedin, L.O., 1999. Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature* 397, 491–497.
- Coudé-Gaussen, G., 1991. Les poussières sahariennes. Cycle sédimentaire et place dans les environnements et paléoenvironnements désertiques. John Libbey Eurotext.
- Deangelis, M., Gaudichet, A., 1991. Saharan dust deposition over mont-blanc (French Alps) during the last 30 years. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 43, 61–75.
- Delmas, V., Jones, H.G., Tranter, M., Delmas, R., 1996. The weathering of Aeolian dusts in alpine snows. *Atmospheric Environment* 30, 1317–1325.
- Dessens, J., Van Dinh, P., 1990. Frequent Saharan dust outbreaks north of the Pyrenees: a sign of a climatic change? *Weather* 45, 327–333.
- Diaz-Hernandez, J.L., Martin-Ramos, J.D., Lopez-Galindo, A., 2011. Quantitative analysis of mineral phases in atmospheric dust deposited in the South-Eastern Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment* 45, 3015–3024.
- Diaz-Hernandez, J.L., Parraga, J., 2008. The nature and tropospheric formation of iberulites: pinkish mineral microspherulites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 72, 3883–3906.
- Drees, L.R., Manu, A., Wilding, L.P., 1993. Characteristics of Aeolian Dusts in Niger, West-Africa. *Geoderma* 59, 213–233.
- Drouet, T., Herbauts, J., Gruber, W., Demaiffe, D., 2005. Strontium isotope composition as a tracer of calcium sources in two forest ecosystems in Belgium. *Geoderma* 126, 203–223.
- Fao, 2010. *Global Forest Resources Assessment 2010 Main Report*, Rome.
- Fichter, J., Dambrine, E., Turpault, M.P., Ranger, J., 1998a. Base cation supply in spruce and beech ecosystems of the strengbach catchment (Vosges Mountains, N-E France). *Water Air and Soil Pollution* 104, 125–148.
- Fichter, J., Turpault, M.P., Dambrine, E., Ranger, J., 1998b. Localization of base cations in particle size fractions of acid forest soils (Vosges Mountains, N-E France). *Geoderma* 82, 295–314.
- Fiol, L.A., Fornos, J.J., Gelabert, B., Guijarro, J.A., 2005. Dust rains in Mallorca (Western Mediterranean): Their occurrence and role in some recent geological processes. *Catena* 63, 64–84.
- Franzen, L., 1989. A dustfall episode on the Swedish West-Coast, October 1987. *Geografiska Annaler Series A-Physical Geography* 71, 263–267.
- Franzen, L., Hjelmroos, M., 1988. A coloured snow episode on the Swedish coast, January 1987. A quantitative and qualitative study of air borne particles. *Geografiska Annaler Series A-Physical Geography* 70A, 235–243.
- Franzen, L.G., Hjelmroos, M., Kallberg, P., Brorstromlundén, E., Juntto, S., Savolainen, A.L., 1994. The yellow-snow episode of Northern Fennoscandia, March-1991 – a case-study of long-distance transport of soil, pollen and stable organic-compounds. *Atmospheric Environment* 28, 3587–3604.
- Gillies, J.A., Nickling, W.G., McTainsh, G.H., 1996. Dust concentrations and particle-size characteristics of an intense dust haze event: Inland Delta region, Mali, West Africa. *Atmospheric Environment* 30, 1081–1090.
- Goossens, D., Gross, J., Spaan, W., 2001. Aeolian dust dynamics in agricultural land areas in lower Saxony, Germany. *Earth Surface Processes and Landforms* 26, 701–720.
- Goudie, A.S., 2009. Dust storms: recent developments. *Journal of Environmental Management* 90, 89–94.
- Goudie, A.S., Middleton, N.J., 2001. Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth-Science Reviews* 56, 179–204.
- Goudie, A.S., Middleton, N.J., 2006. *Desert Dust, The Global System*. Springer.
- Guerzoni, S., Molinaroli, E., Chester, R., 1997. Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies In Oceanography* 44, 631–654.
- Guieu, C., Bozec, Y., Blain, S., Ridame, C., Sarthou, G., Leblond, N., 2002. Impact of high Saharan dust inputs on dissolved iron concentrations in the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters* 29, 4.
- Hedin, L.O., Likens, G.E., 1996. Atmospheric dust and acid rain. *Scientific American* 275, 88–92.
- Herut, B., Krom, M., 1996. Atmospheric input of nutrients and dust to the SE Mediterranean. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, pp. 349–358.
- Hladil, J., Strnad, L., Salek, M., Jankovska, V., Simandl, P., Schwarz, J., Smolik, J., Lisa, L., Koptikova, L., Rohovec, J., Bohmova, V., Langrova, A., Kocianova, M., Melichar, R., Adamovic, J., 2008. An anomalous atmospheric dust deposition event over central Europe, 24 March 2007, and fingerprinting of the SE Ukrainian Source. *Bulletin of Geosciences* 83, 175–206.
- Jickells, T.D., An, Z.S., Andersen, K.K., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J.J., Boyd, P.W., Duce, R.A., Hunter, K.A., Kawahata, H., Kubilay, N., Laroche, J., Liss, P.S., Mahowald, N., Prospero, J.M., Ridgwell, A.J., Tegen, I., Torres, R., 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science* 308, 67–71.
- Johnson, C.E., Litaor, M.I., Billett, M.F., Bricker, O.P., 1994. Chemical weathering in small catchments: climatic and anthropogenic influences. In: J.Cerny, B.M.A. (Ed.), *Biogeochemistry of Small Catchments: A Tool for Environmental Research*, pp. 323–341.
- Johnson, N.M., Likens, G.E., Bormann, F.H., Pierce, R.S., 1968. rate of chemical weathering of silicate minerals in new hampshire. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 531–545.
- Jouzel, J., Lorius, C., Petit, J.R., Genthon, C., Barkov, N.I., Kotlyakov, V.M., Petrov, V.M., 1987. Vostok ice core – a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). *Nature* 329, 403–408.
- Kandler, K., Benker, N., Bundke, U., Cuevas, E., Ebert, M., Knippertz, P., Rodriguez, S., Schutz, L., Weinbruch, S., 2007. Chemical composition and complex refractive index of saharan mineral dust at Izana, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy. *Atmospheric Environment* 41, 8058–8074.
- Kelly, E.F., Chadwick, O.A., Hilinski, T.E., 1998. The effect of plants on mineral weathering. *Biogeochemistry* 42, 21–53.
- Klaminder, J., Lucas, R.W., Futter, M.N., Bishop, K.H., Kohler, S.J., Egnell, G., Laudon, H., 2011. Silicate mineral weathering rate estimates: are they precise enough to be useful when predicting the recovery of nutrient pools after harvesting? *Forest Ecology and Management* 261, 1–9.
- Kolka, R.K., Grigal, D.F., Nater, E.A., 1996. Forest soil mineral weathering rates: use of multiple approaches. *Geoderma* 73, 1–21.
- Korcz, M., Fudala, J., Klis, C., 2009. Estimation of wind blown dust emissions in europe and its vicinity. *Atmospheric Environment* 43, 1410–1420.
- Kufmann, C., 2006. Measurement and climatic control of eolian sedimentation on snow cover surface in the Northern Calcareous Alps (Wetterstein-, Karwendel and Berchtesgaden Alps, Germany). *Zeitschrift Fur Geomorphologie* 50, 245–268.
- Langan, S.J., Hodson, M.E., Bain, D.C., Skeffington, R.A., Wilson, M.J., 1995. A preliminary review of weathering rates in relation to their method of calculation for acid sensitive soil parent materials. *Water Air and Soil Pollution* 85, 1075–1081.
- Lasaga, A.C., Luttge, A., 2005. Kinetic justification of the solubility product: application of a general kinetic dissolution model. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 1635–1642.
- 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, 46–63.
- LeBolloch, O., Guerzoni, S., 1995. Acid and alkaline deposition in precipitation on the western coast of Sardinia, Central Mediterranean (40 degrees N, 8 degrees E). *Water Air and Soil Pollution* 85, 2155–2160.
- Littman, T., Steinrucke, J., Gasse, F., 1990. African mineral aerosol deposition in West Germany 1987–1989: characteristics, origin and transport mechanisms. *Geokodynamik* 11, 163–189.
- Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M., Morelli, J., 1986. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature* 321, 427–428.
- Mahowald, N.M., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R.A., Jickells, T.D., Kubilay, N., Prospero, J.M., Tegen, I., 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 19, 17.
- Mantau, U., Steierer, F., Verkerk, H., Lindner, M., Anttila, P., Asikainen, A., Oldenburger, J., Leek, N., Prins, K., 2010. Euwood – real potential for changes in growth and use of EU forests. Final Report, Hamburg/Germany, p. 160.
- Mattsson, J.O., Nihlen, T., 1996. The transport of Saharan dust to southern Europe: A scenario. *Journal of Arid Environments* 32, 111–119.
- McTainsh, G., Strong, C., 2007. The role of aeolian dust in ecosystems. *Geomorphology* 89, 39–54.
- McTainsh, G., Walker, P.H., 1982. Nature and distribution of Harmattan dust. *Zeitschrift Fur Geomorphologie* 26, 417–435.

- Meloni, D., Di Sarra, A., Monteleone, F., Pace, G., Piacentino, S., Sferlazzo, D.M., 2008. Seasonal transport patterns of intense Saharan dust events at the Mediterranean Island of Lampedusa. *Atmospheric Research* 88, 134–148.
- Merino, A., Balboa, M.A., Soalleiro, R.R., Gonzalez, J.G.A., 2005. Nutrient exports under different harvesting regimes in fast-growing forest plantations in Southern Europe. *Forest Ecology and Management* 207, 325–339.
- Mori, I., Nishikawa, M., Tanimura, T., Quan, H., 2003. Change in size distribution and chemical composition of kosa (Asian dust) aerosol during long-range transport. *Atmospheric Environment* 37, 4253–4263.
- Morselli, L., Bernardi, E., Vassura, I., Passarini, F., Tesini, E., 2008. Chemical composition of wet and dry atmospheric depositions in an urban Environment: local, regional and long-range influences. *Journal of Atmospheric Chemistry* 59, 151–170.
- Muhs, D.R., Budahn, J.R., Prospero, J.M., Carey, S.N., 2007. Geochemical evidence for african dust inputs to soils of Western Atlantic Islands: Barbados, The Bahamas, and Florida. *Journal of Geophysical Research – Earth Surface* 112, 26.
- Muhs, D.R., Bush, C.A., Stewart, K.C., Rowland, T.R., Crittenden, R.C., 1990. Geochemical evidence of saharan dust parent material for soils developed on quaternary limestones of Caribbean and Western Atlantic Islands. *Quaternary Research* 33, 157–177.
- Nihlen, T., Olsson, S., 1995. Influence of eolian dust on soil formation in the Aegean area. *Zeitschrift Fur Geomorphologie* 39, 341–361.
- Okada, K., Qin, Y., Kai, K., 2005. Elemental composition and mixing properties of atmospheric mineral particles collected in Hohhot, China. *Atmospheric Research* 73, 45–67.
- Okin, G.S., Mahowald, N., Chadwick, O.A., Artaxo, P., 2004. Impact of desert dust on the biogeochemistry of phosphorus in terrestrial ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles* 18.
- Ozer, P., Erpicum, M., Cortemiglia, G.C., Lucchetti, G., 1998. A dustfall event in November 1996 in Genoa, Italy. *Weather* 53, 140–145.
- Petroff, A., Zhang, L.M., Pryor, S.C., Belot, Y., 2009. An extended dry deposition model for aerosols onto broadleaf canopies. *Journal of Aerosol Science* 40, 218–240.
- Pett-Ridge, J.C., 2009. Contributions of dust to phosphorus cycling in tropical forests of the Luquillo Mountains. *Puerto Rico. Biogeochemistry* 94, 63–80.
- Pett-Ridge, J.C., Derry, L.A., Barrows, J.K., 2009a. Ca/Sr and Sr-87/Sr-86 ratios as tracers of ca and Sr cycling in the Rio Icacos Watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Chemical Geology* 267, 32–45.
- Pett-Ridge, J.C., Derry, L.A., Kurtz, A.C., 2009b. Sr isotopes as a tracer of weathering processes and dust inputs in a tropical Granitoid Watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 73, 25–43.
- Porder, S., Hilley, G.E., Chadwick, O.A., 2007. Chemical weathering, mass loss, and dust inputs across a climate by time matrix in the Hawaiian Islands. *Earth and Planetary Science Letters* 258, 414–427.
- Poszwa, A., Dambrine, E., Pollier, B., Atteia, O., 2000. A comparison between ca and sr cycling in forest ecosystems. *Plant and Soil* 225, 299–310.
- Prodi, F., Fea, G., 1979. Case of transport and deposition of Saharan dust over the Italian Peninsula and Southern Europe. *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres* 84, 6951–6960.
- Prospero, J.M., Nees, R.T., Uematsu, M., 1987. Deposition rate of particulate and dissolved aluminum derived from saharan dust in precipitation at Miami. *Florida Journal of Geophysical Research – Atmosphere* 92, 14723–14731.
- Pulido-Villena, E., Reche, I., Morales-Baquero, R., 2006. Significance of atmospheric inputs of calcium over the southwestern Mediterranean region: high mountain lakes as tools for detection. *Global Biogeochemical Cycles* 20.
- Pye, K., 1992. Aeolian dust transport and deposition over Crete and adjacent parts of the Mediterranean-sea. *Earth Surface Processes and Landforms* 17, 271–288.
- Ranger, J., Allie, S., Gelhaye, D., Pollier, B., Turpault, M.P., Granier, A., 2002. Nutrient budgets for a rotation of a douglas-fir plantation in the Beaujolais (France) based on a chronosequence study. *Forest Ecology and Management* 171, 3–16.
- Ranger, J., Turpault, M.P., 1999. Input-output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management. *Forest Ecology and Management* 122, 139–154.
- Reche, I., Ortega-Retuerta, E., Romera, O., Pulido-Villena, E., Morales-Baquero, R., Casamayor, E.O., 2009. Effect of Saharan dust inputs on bacterial activity and community composition in Mediterranean lakes and reservoirs. *Limnology and Oceanography* 54, 869–879.
- Reinap, A., Wiman, B.L.B., Svenningsson, B., Gunnarsson, S., 2009. Oak leaves as aerosol collectors: relationships with wind velocity and particle size distribution. *Experimental Results and Their Implications. Trees-Structure and Function* 23, 1263–1274.
- Reynolds, R., Belpap, J., Reheis, M., Lamothe, P., Luiszer, F., 2001. Aeolian dust in colorado plateau soils: nutrient inputs and recent change in source. *Proceedings of the National Academy Of Sciences Of The United States Of America* 98, 7123–7127.
- Reynolds, R., Neff, J., Reheis, M., Lamothe, P., 2006. Atmospheric dust in modern soil on aeolian sandstone, Colorado Plateau (USA): variation with landscape position and contribution to potential plant nutrients. *Geoderma* 130, 108–123.
- Rodrigo, A., Avila, A., Roda, E., 2003. The chemistry of precipitation, throughfall and stemflow in two holm oak (*Quercus ilex* L.) forests under a contrasted pollution environment in ne Spain. *Science of the Total Environment* 305, 195–205.
- Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O., 2001. Saharan dust contributions to pm10 and tsp levels in southern and eastern Spain. *Atmospheric Environment* 35, 2433–2447.
- Rogora, M., Mosello, R., Marchetto, A., 2004. Long-term trends in the chemistry of atmospheric deposition in northwestern Italy: the role of increasing Saharan dust deposition. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 56, 426–434.
- Satheesh, S.K., Moorthy, K.K., 2005. Radiative effects of natural aerosols: a review. *Atmospheric Environment* 39, 2089–2110.
- Schwikowski, M., Seibert, P., Baltensperger, U., Gaggeler, H.W., 1995. A study of an outstanding Saharan dust event at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland. *Atmospheric Environment* 29, 1829–1842.
- Soderberg, K., Compton, J.S., 2007. Dust as a nutrient source for fynbos ecosystems, South Africa. *Ecosystems* 10, 550–561.
- Sow, M., Goossens, D., Rajot, J.L., 2006. Calibration of the mdco dust collector and of four versions of the inverted frisbee dust deposition sampler. *Geomorphology* 82, 360–375.
- Stewart, B.W., Capo, R.C., Chadwick, O.A., 1998. Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling. *Geoderma* 82, 173–195.
- Stoorvogel, J.J., Vanbreemen, N., Janssen, B.H., 1997. The nutrient input by harmattan dust to a forest ecosystem in Cote D'ivoire, Africa. *Biogeochemistry* 37, 145–157.
- Stuut, J.B., Smalley, I., O'hara-Dhand, K., 2009. Aeolian dust in Europe: African sources and European deposits. *Quaternary International* 198, 234–245.
- Sverdrup, H., Thelin, G., Robles, M., Stjernquist, I., Sorensen, J., 2006. Assessing nutrient sustainability of forest production for different tree species considering Ca, Mg, K, N and P at bjornstorp estate, Sweden. *Biogeochemistry* 81, 219–238.
- Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R., Kallberg, P., 1992. Saharan dust in the Amazon basin. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 44, 133–149.
- Turpault, M.-P., Nys, C., Calvaruso, C., 2009. Rhizosphere impact on the dissolution of test minerals in a forest ecosystem. *Geoderma* 153, 147–154.
- Ulrich, B., 1983. Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO₂, alkali and Earth alkali cations and chloride. *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems* 33, 45.
- Vanderstraeten, P., Lenelle, Y., Meurrens, A., Carati, D., Brenig, L., Delcloo, A., Offer, Z.Y., Zaady, E., 2008. Dust storm originate from sahara covering western europe: a case study. *Atmospheric Environment* 42, 5489–5493.
- Wagenbach, D., Geis, K., 1989. The mineral dust record in a highalpine glacier (Colle Gnifett, Swiss Alps). In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, pp. 543–564.
- Yaalon, D.H., 1997. Comments on the source, transport and deposition scenario of saharan dust to southern Europe. *Journal of Arid Environments* 36, 193–196.
- Zender, C.S., Bian, H.S., Newman, D., 2003. Mineral dust entrainment and deposition (dead) model: description and 1990s dust climatology. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* 108.

Complementary methods to determine the organo-mineral content in atmospheric particulate deposition in forest ecosystems

Émeline Lequy ^{1,2}, Sébastien Conil ², Marie-Pierre Turpault ^{1,*}

1 INRA, Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers 1138, F-54280 Champenoux, France

2 ANDRA, Centre Meuse Haute Marne, F-55290 Bure, France

* Corresponding author: turpault@nancy.inra.fr

Article en préparation

Abstract

Sampling atmospheric particulate deposition (APD) far from large Aeolian mineral dust sources is subject to technical difficulties because, while distance from large Aeolian dust sources increases, Aeolian dust deposition (ADD) rate decreases and the relative part of particulate organic matter increases. We first have hypothesized and then validated a composition model of APD in openfield and below canopy with a mineral fraction ADD to which a particulate organic matter fraction (POM) is added. The ADD itself is composed of a soluble part (S-ADD), and a hardly soluble part (H-ADD). In order to (i) monitor APD and its nutrient fluxes in forest ecosystems in the North of France and (ii) quantify the relative contribution of POM and ADD to APD, we have adapted sampling materials and extraction methods that were developed for regions close to Aeolian dust sources. We have also compared two complementary protocols. First, the “APD” protocol let the APD intact and led to quick results of APD rates and POM contents. Then the “H-ADD” protocol solubilizes POM and S-ADD and allows analyzing ADD in more details. Both methods induce a mass loss during the sample preparation that is maximal for the “H-ADD” protocol reaching $31\pm3\%$. This method also induces a preferential solubilization of minerals of high dissolution rate (such as carbonates). We have also highlighted the large contribution of POM to APD, especially below the canopy ($66\pm6\%$ of APD) due to the interactions of rain with the trees, and quantified the contribution of H-ADD and S-ADD associated with POM in terms of mass and chemical composition: H-ADD counted for about 80% of the APD mass and contained the largest part of low solubility elements (Si, Al and Fe) while S-ADD associated with POM contained the largest part of Ca and P, notably (more than 70%). Samples treated according to the protocol “APD” were not suitable for mineralogical analyses by X-ray diffraction. Thus, the two protocols were complementary and may be used successively to accurately describe the APD composition in regions where POM is non negligible.

Contents

1. Introduction.....	109
2. Material and methods.....	111
2.1. The sampling sites and materials	111
2.2. Two treatment methods applied after field's sampling.....	112
3. Results	116
3.1. Observation of the two types of samples	116
3.2. Mass repartition of organic matter and Aeolian dust deposition	117
3.3. Chemical composition of the samples : H-ADD and the solubilized S-ADD and POM in H ₂ O ₂ solution.....	120
4. Summary and perspectives	122
5. Acknowledgements	124
6. References.....	124

1. Introduction

Atmospheric particulate deposition (APD) carries an organic and a mineral part, often respectively referred to as particulate organic matter (POM) and Aeolian dust deposition (ADD). ADD is a potential contributor to atmospheric inputs to forest ecosystems but in most monitoring networks only the dissolved fraction of atmospheric deposition is sampled and analyzed. Sampling and analyzing ADD is thus of great importance to better understand the biogeochemical cycles of various elements. ADD is indeed an underrated source of elements, notably by bringing nutrients to phytoplankton in the ocean (Mahowald et al., 2005) and to various forest ecosystems (Avila et al., 1998; Pett-Ridge, 2009). Previous studies have revealed that APD contained (i) a continuum of minerals from those readily soluble such as calcite, to those less soluble such as quartz (Lequy et al., 2012), and (ii) atmospheric particulate organic matter (POM), which is composed notably of pollens, spores, primary and secondary aerosols (Jacobson et al., 2000), and probably OM associated in soil aggregates.

We propose the following decomposition of the various fractions of the APD in openfield as ADD is associated with POM:

$$APD_o = POM_o + S-ADD_o + H-ADD_o \quad [1],$$

where POM_o is the constitutive atmospheric organic matter, $S-ADD_o$ and $H-ADD_o$ are the soluble and the hardly soluble fractions of ADD, respectively and o stands for openfield. This separation between soluble and hardly soluble minerals is depends on the protocol used to extract them.

APD is generally sampled by passive collectors sampling bulk deposition, *i.e.* during rainfalls or in the absence of rain. Such collectors are based on a common simple principle: a collecting funnel connected to a bottle.

APD studies are quite scarce and the OM treatments vary significantly between studies. Near the Saharan desert, the largest source of particles in the world (Goudie and Middleton, 2006), the coarse debris of organic matter are often removed after visual observations as seen in Drees and

coauthors (1993) and in Loye-Pilot and Martin (1996). APD is collected after filtration on 0.40 or 0.45 μm (Loye-Pilot and Martin, 1996; Avila et al., 1997; Stoorvogel et al., 1997) and weighted. While Stoorvogel and coauthors (1997) corrected the results obtained on the raw samples to estimate ADD by using the element Ti, the other studies did not mention any OM removal and focused on APD. In Europe, far from the Saharan desert, two studies in Germany (Kufmann, 2006) and in Northern Finland and Sweden (Franzen et al., 1994) have sampled APD on snow surface. Both noticed a strong share of POM in their samples, respectively 44% and 30%, determined by removal of POM with H_2O_2 and burning at 700°C , respectively. The measures of Franzen and coauthors (1994) focused on an extraordinary Saharan outbreak, whose mineral fraction might have strongly contributed to APD. The German sampling had lasted one year and a half and is likely more representative of POM deposition in APD. However, while these two studies highlighted the POM contribution to openfield APD, they did not provide any indication of POM nor ADD contribution to APD in forest ecosystems. As a result, the estimation of ADD rates from APD found in the literature may not be comparable as POM may vary between time periods and sites according to the treatments applied.

This study aims at developing a protocol to (i) estimate ADD rates in French forests and (ii) characterize its mineralogy and chemical contents. Northern French forests are far from the large sources of Aeolian dust, such as the Saharan desert or the Takla-Makan, leading to forecasted ADD rates between 2 and 4 $\text{g.m}^{-2}.\text{year}^{-1}$ (Lequy et al., 2012). In the atmosphere, sup-micrometric aerosols from dust plumes close to the sources are composed of 13% POM and 1% elemental carbon (EC), while those in Northwestern Europe are composed of 27% POM and 2% EC (Putaud et al., 2004), what highlights the influence of dust on the relative composition of atmospheric particles. Moreover, in forest ecosystems, additional organic matter is mixed in the samples below the canopy, where interactions of rain with trees contaminate the samples. Thus, we hypothesized that POM would strongly contribute to APD in throughfall (APD_t) and suggested to adapt the formula [1] for samples below the canopy as follows [2]:

$$\text{APD}_t = \text{POM}_t + \text{ADD}_t = \text{POM}_o + \text{POM}_c + \text{F-OM}_t + \text{S-ADD}_t + \text{H-ADD}_t + \text{S-ADD}_c + \text{H-ADD}_c \quad [2],$$

where POM_o is identical to that found in openfield samples, POM_c is the hypothetical supplementary POM intercepted in the canopy, FOM is a pollution coming from the interactions of rain with the trees, and ADD_c is a hypothetical supplementary ADD intercepted in the canopy. The letter t stands for throughfall.

The POM and ADD fractions have to be separated in order to analyze properly the mineralogical and chemical compositions of the samples. Indeed, POM pollutes analyses of X-ray diffraction and the chemical composition analysis of APD would take into account both the organic and mineral fractions, without however any means to distinguish the elements coming from POM and those from FOM in samples below the canopy.

Our approach was to compare two protocols: one that keeps APD intact (protocol “APD”), while the other one solubilizes POM and S-ADD in warm oxygen peroxide (protocol “H-ADD”). These two protocols were applied on samples of atmospheric particulate deposition in openfield and below the canopy in two forest stands from September 2011 to March 2012. The protocol “APD” allowed the quantification of the POM and ADD mass contributions to APD. In the “H-ADD” protocol, the APD sample was separated in a OM removal solution (SOR) and a H-ADD solid residual. The SOR solution included POM and S-ADD and was analyzed for 9 elements, so as to determine the relative contribution of POM and S-ADD and of H-ADD to APD in terms of chemical composition. The pros and cons of each method are finally discussed, depending on the objectives of the studies on APD or ADD.

2. Material and methods

2.1. The sampling sites and materials

The sampling sites Breuil and Montiers are even-aged beech stands of around 30 and 50 years, respectively, located in the North of France on contrasted bedrocks (granitic and sedimentary, respectively). These sites are far from any direct huge pollution source such as industries and large agricultural emissions, and they are sheltered by the surrounding forests, as the sites Breuil and Montiers are 12 km and 2 km inside forest, respectively (Figure 1).

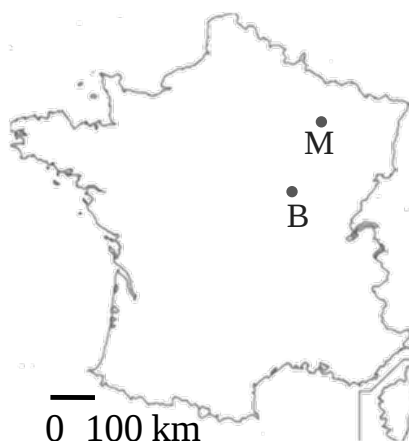


Figure 1: localization of the two sampling sites Breuil (B) and Montiers (M)

In the field, atmospheric particulate deposition was sampled by passive collectors: in openfield (resp. throughfall), these collectors consisted in polyethylene funnels (resp. gutters) with a raised edge and a surface of 0.22 m² (resp. 0.17 m²) connected to a high density polyethylene collecting container of 20 L with a nylon sieve (0.2 mm) used to limit contamination by insects and coarse vegetal debris. These collecting surfaces are larger than those used in other studies where deposition rates are higher

in order to collect enough material. Indeed, models forecasted lower deposition rates in the North of France than those measured in the studies of the Mediterranean Sea. While funnels were used in openfield, gutters were preferred to collect throughfall in order to increase the representativity of the heterogeneous foliar density of the forest canopy, with large variations from the trunk to the distant branches. Gutters were thus set up radially to trunks below canopy, to stick on the common practice in other measurement networks (such as RENECOFOR¹¹ and SOERE F-ORE-T¹² in France, for example). Stemflow was sampled by polyurethane foam collars stuck around tree trunks at 2 m above ground and coated with silicon, connected by silicon tubing to a 120 L polyethylene collecting bottle. On each site, four collectors were dedicated for openfield, five for throughfall and five for stemflow.

2.2. Two treatment methods applied after field's sampling

The “H-ADD” treatment was applied from April 2011 to March 2012 while the two treatments, “H-ADD” and “APD” were applied from September 2011 to March 2012.

In openfield (resp. for throughfall and stemflow), two collecting bottles were treated with the “APD” protocol and two with the “H-ADD” (resp. 3 and 3). This sub-sampling concerned the same collectors for every sampling period. The two protocols were applied with special thoroughness as we expected small amounts of samples.

All the results were obtained from the samples after drying at 35°C.

The “APD” and “H-ADD” protocols

This sampling is dedicated to collect atmospheric particulate deposition. A major step is thus to separate the solid from the dissolved part of atmospheric deposition. Two different methods aim at this: filtering or siphoning. Large volume of rainwater were usually collected (often around 10 to 15 L), filtering on site or moving the collecting bottles onsite were almost impossible. So the samples in collection bottles were chosen to be siphoned in field. The collectors were kept at rest in order to let the particles to sediment at the bottom of the bottles. The top level of water was siphoned in order to keep the bottom about 3 liters. Once siphoned, the bottles weight was low enough to bring them back to the lab. To collect APD after siphoning, the authors of previous studies filtered their samples on *ca.* 0.40 µm porosity. Here we chose centrifugation in 1 L flasks over filtration on 0.45 µm porosity membranes for two main reasons:

¹¹ RENECOFOR is the acronym of REseau National de suivi des ECOsystemes FORestiers (national network for monitoring forest ecosystems)

¹² SOERE is the acronym of Systèmes d’Observation et d’Expérimentation, sur le long terme, pour la Recherche en Environnement (long-term observation and experimentation systems for environmental research). F-ORE-T is the SOERE dedicated to the study of the forest ecosystems functioning under natural or man made changes.

2. because the volumes of water to filtrate after siphoning were about 3 L and the saturation of the filtering membranes made this technique inconvenient.
3. collecting all of the particles from the filters for analyses was difficult: tests of filtration were made using fine soil samples and were not a enough efficient. Indeed filtrating the 3 L saturated the porosity of the 0.45 μm of the membranes and the sample was difficult to get from the filtrating device. Since centrifugation is a well-known method to treat soil samples, we have chosen to include it in the protocol after an efficiency test on fine soil samples

	“APD” treatment	“H-ADD” treatment	Mass loss
In the field	I. Siphoning the supernatant and transfer into 1 L centrifugation flask		23% N=4
In the laboratory	IIa. Centrifugation and rinsing with deionized water, and tranfer into glass beaker		9% (2) N=3
		IIb. addition of H_2O_2 in the beaker, three times of week at 35°C IIc. removal of the water of the solution, centrifugation and transfer into a tiny PE tube	- 5 (3) % N=4
	II. Oven-drying at 35°C		-
	IV. Weighting of the dried samples		-
Recovery rate	27% N=4	31 (3) N=5	

Table 1: Treatment protocols of the two sub-samplings, “APD” that keeps organic matter and “H-ADD” that solubilizes POM and S-ADD. Each step of the protocols presents an average mass loss in % of the initial mass (standard deviation in brackets), as well as the complete protocols.

The collection containers were siphoned until about 3 liters of water left in the bottom (Table 1). The collectors were not moved during the sampling period so that nothing would disturb the particles sedimentation during the sampling period. As small particles of 0.5 μm diameter needs 36 hours to settle down in the bottom of the bottle (according to the Stokes’ law with a dynamic viscosity of 10^{-3} Pa.s at 20°C, a mass density of 2590 kg.m^{-3} , a height of 45 cm and an acceleration of 0.81 m.s^{-2}), we avoided siphoning during or just after violent rainfall so that the particles had enough time to sediment.

As the particles sediment, the three remaining liters after siphoning were considered to gather the atmospheric particulate deposition. Back in lab, the collection bottles were transferred into

centrifugation pots and carefully cleaned with deionized water with the help of an ultra sonic dental scaler (EMS Mini Piezon) to ensure all the particles were transferred to the centrifugation flasks. After centrifugation at 3500 RPM during 40 minutes, the two treatments were applied to the samples in function of the collectors as described previously. The “H-ADD” samples were transferred into borosilicate glass beakers on heating plates at 35°C where they received 15 mL of H₂O₂ (diluted at 15%) three times a week. After visual observation of POM removal in the samples, the supernatant solution containing POM and S-ADD was sampled, filtered at 0.45 µm and stored in a refrigerator at 4°C for analyses. The H-ADD and the remaining solution were centrifuged in 15 mL tubes at 3500 RPM during 40 minutes. Then the supernatant was thrown away and the H-ADD was oven-dried at 35°C and weighted.

In the “APD” treatment, the sample were kept as collected in field with intact organic and mineral fraction, and were oven dried at 35°C to prevent any mineral reorganization (Table 1). The samples were then analyzed for their contents in C and N (measurement uncertainty less than 5%). From the C content, we calculated the POM content, using the common factor used in soil sciences (soils OM contains on average 58% of C). POM content may here be overestimated because this coefficient is relevant in soils, but not necessarily in APD, for which little information is available. The samples were too small to test their carbonate content as carbonates are accessory minerals in ADD (Lequy et al, in prep). We have calculated that carbon counted for less than 0.5% of the mass of ADD (based on calculations from Ca assuming all the Ca originated in calcite), that is to say under the uncertainty of the measurement of total C, we have thus neglected carbon from carbonates.

Thus, despite the heterogeneity of OM, we chose the factor of 1.72, classically used in studies of soil sciences, to estimate OM from total C, hypothesizing that it would give a maximal value of OM content in APD.

The organic and mineral masses of each sample were calculated as follows:

OM mass = mass of the “APD” sample x (%C x 1.72) [3]

ADD mass = mass of the “APD” sample x (100-%C x 1.72) [4]

The “H-ADD” treatment involved a removal of the organic matter with hydrogen peroxide on heating plates at 35°C: this solution of organic matter and S-ADD removal (referred to as SOR, which contains elements released by POM and S-ADD) was siphoned and sampled before another centrifugation, transfer into tiny plastic tubes of storage and oven-dried at 35°C. The volume of SOR was noted and SOR was analyzed for 10 elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S and Si) by ICP-OES (Agilent Technologies 700 series ICP-OES) with uncertainties of measurement less than 10%. The H-ADD samples were then analyzed by ICP-AES after alkaline fusion with LiBO₂ and dissolution in HNO₃ at the laboratory SARM (CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy) to assess their chemistry as oxides (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, K₂O, MgO, MnO, Na₂O and P₂O₅). The uncertainties of measurement were

less than 1% for SiO₂ and Al₂O₃, less than 2% for Fe₂O₃, less than 5% for MgO, K₂O and TiO₂, less than 10% for MnO and CaO and less than 20% for P₂O₅

The results are normalized to one square meter and one day to take into account the different surfaces of the funnels and the gutters.

Validation of the protocols

The different steps of the protocol were likely to induce a mass loss. We have quantified this mass loss due to each step using a test solution of 10 L of deionized water mixed with a known mass of hardly soluble minerals (quartz, chlorite, kaolinite, white mica, vermiculite, K-feldspar, albite and Ti-oxides) with a diameter less than 50 µm from the soil of a study site in Brittany. Then the protocol “H-ADD” was applied without using H₂O₂. To quantify the losses due to the siphoning, centrifugations and transfers, the steps I, IIa and IIc of the protocol were applied to the test-samples. To quantify the particulate mass loss induced by siphoning, the siphoned solution of one of these tests was filtrated on a 0.45 µm porosity filter, which had been weighed with high precision (10⁻⁵ g) after being oven dried at 35°C during 24 hours. After filtrating, the filter was oven dried 24 h and weighed with high precision.

The effect of H₂O₂ on the minerals of ADD and on their release of elements during step IIb (Table 1) was tested on the fraction <50 µm of three pure minerals: biotite ((Si₃Al₁) (Fe³⁺_{0.12}Fe²⁺_{0.61}Mg_{2.06}Mn_{0.02}Ti_{0.13}) and K_{0.88}Na_{0.06}O₁₀(OH_{0.98}F_{1.02})) (Calvaruso et al., 2006), calcite (CaCO₃) and labradorite (Si_{2.49}Al_{1.49}K_{0.02}Ca_{0.52}Na_{0.45}O₈) (Augusto et al., 2000). Three repetitions were placed in borosilicate beakers with deionized water and H₂O₂ (15%) was added three times a week during six weeks, *i.e.* the minimum duration of the “H-ADD” treatment. On the 15th, 30th and 47th days, the solution of H₂O₂ was sampled and analyzed for 10 elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S and Si) by ICP-AES. On the 47th day, the samples were oven-dried at 35°C and weighted.

Mineralogical analyses

X-ray diffraction (XRD) allowed determining principal minerals in samples by using the “APD” and the “H-ADD” protocols. XRD analyses were performed using a Siemens D5000 diffractometer, equipped with a graphite monochromator and a Cu tube (Cu-Kα radiation). The samples were analyzed within the range 1.5 to 70°2-theta with the followings set ups: a 0.01°2-theta step, a counting time of 3s per step and power of 40 kV and 30 mA. Diffractograms were recorded using a DACO-MP recorder associated with a microcomputer using Diffrac AT software (Socabim, Champs-Sur Marne, France), which allowed us to identify minerals using the mineralogical database included in the software.

3. Results

3.1. Observation of the two types of samples

All the samples “APD” dramatically differed from the “H-ADD” ones. While the latter looks like yellow or pinky silts, the “APD” samples are dark brown or dark grey aggregates and flakes that cannot be easily crushed (Figure 2). This confirmed before any analysis that POM strongly contributes to APD in the North of France. The APD samples were also electrically charged and not easy to work with.

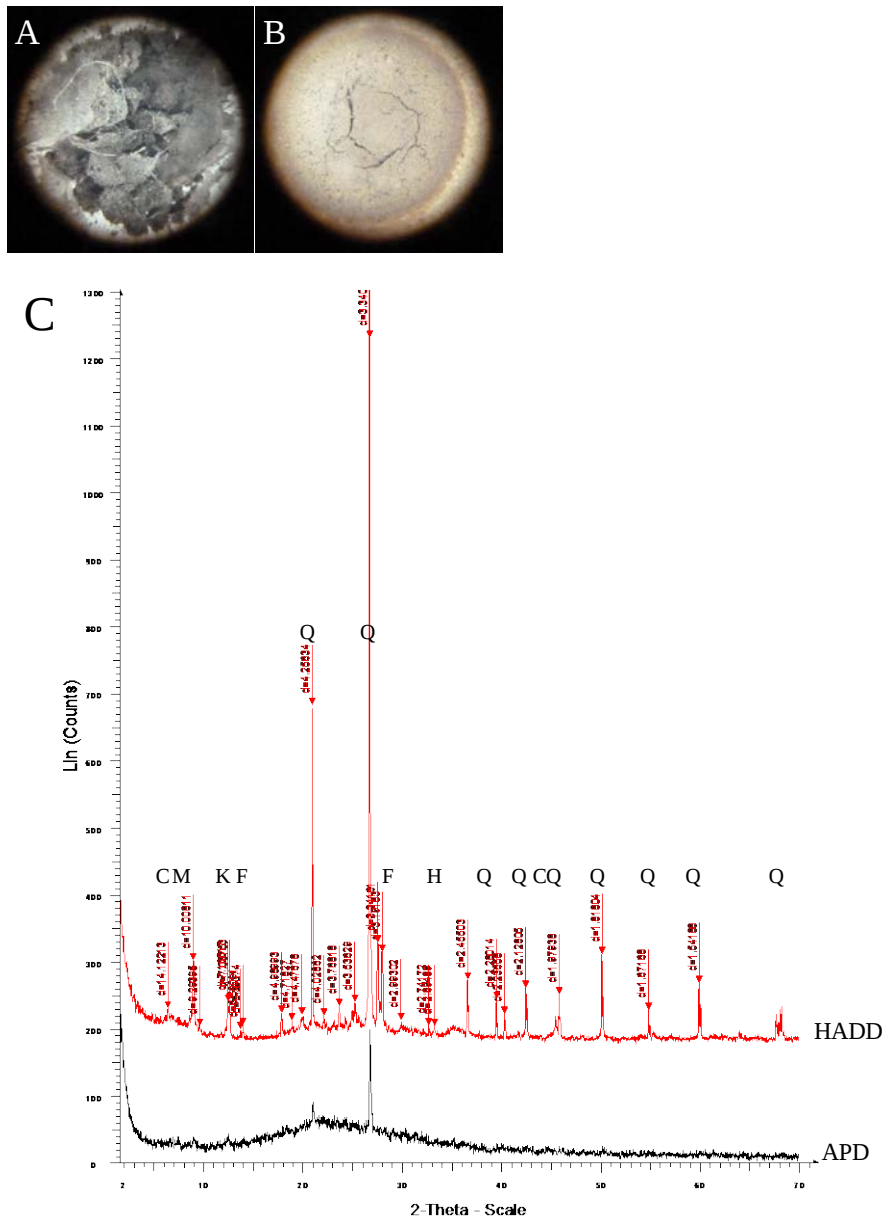


Figure 2: appearance of the “APD” samples (A, left) and the “H-ADD” samples (B, right) pictured under binocular magnifier, and diffractogram comparing winter samples in throughfall (C) by the “H-ADD” and the “APD” protocols (March 2012). C: chlorite-like, M: micas, K: kaolinite, Q: quartz, F: feldspar, H: hematite.

The diffractograms of the two protocols also strongly differed. The H-ADD sample revealed a various set of minerals: quartz (discriminating peaks at 0.42 and 0.34 nm), phyllosilicates (chlorite-like at 0.14 nm and 0.07 nm, micas at 0.10 nm and kaolinite duplicating peak from chlorite-like at 0.07 nm) and feldspars (peaks at 0.324 and 0.319 nm) and non silicates (such as hematite, detected with a peak at 0.269 nm). The diffractogram of the “APD” sample contained a large intensity shift due to the organic matter that prevented a right detection of ADD minerals (Figure 2), as only quartz could be detected.

3.2. Mass repartition of organic matter and Aeolian dust deposition

Recovery rates of the two protocols

The efficiency of each step of the protocols has been tested using solutions of deionized water with a known mass of particles. The recovery rate of the different steps has been estimated as the ratio between the final sample mass after having been oven dried at 35°C and the original mass. The mass loss is equal to one minus the recovery rate.

Steps IIa and IIc induced a mass loss of 9 and 5%, respectively. The test of the complete protocol including all the succeeding steps induced a mass loss of 31%. We can thus estimate that step I, *i.e.* siphoning the samples in field and gathering the particles in lab, led to a mass loss of 23% (Table 1). The filtrated siphoned solution did not contain many particles as weighing the filter of this solution after filtration and oven dessication did not reveal any mass change higher than the detection level of the analytical balance. This indicates that siphoning did not induce any mass loss. Gathering the particles in lab is thus a critical step. The smallest particles are probably the most affected as they can easily be adsorbed on the large surface of the collection bottle. There is still room for progress for this step.

The mass loss induced by the complete protocol “APD” was of 27% while the loss of H-ADD protocol was of 31%.

Determination of the fractions POM and ADD in APD estimated with the protocol “APD”

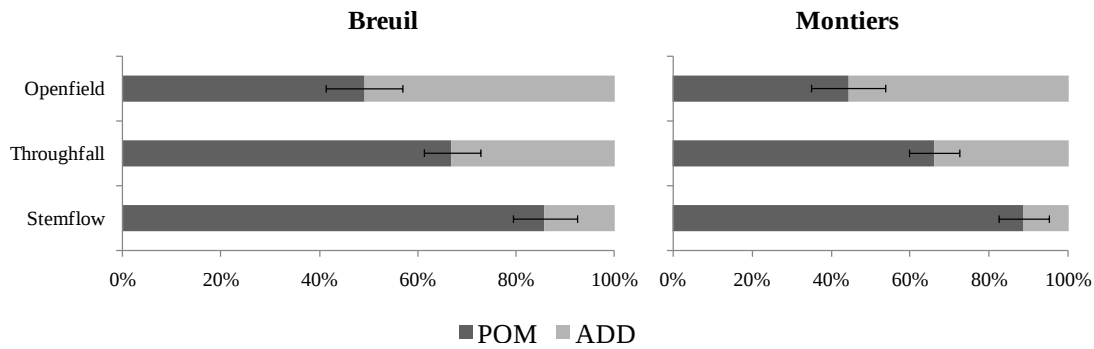


Figure 3: Mass repartition of the organic fraction POM (dark grey) and the mineral fraction ADD (light grey) of the samples “APD” in % of weight. The bars are the standard deviation of the OM content in these samples.

These results were remarkably similar for the two sites (Figure 3). The organic content of the samples increased from open field samples ($49 \pm 10\%$ of OM) to through fall ($66 \pm 6\%$ of OM) and stem flow ($75 \pm 5\%$ of OM); this highlights the influence of the canopy on the POM content of APD below canopy.

The composition of POM seemed to vary in openfield and in throughfall, as their C:N ratios were on average 10 ± 2 and 14 ± 5 , respectively. The maximal C:N ratios were found in throughfall at 27, what is intermediate between that in openfield and that of fresh beech leaves around 40 (Rademacher et al., 2009).

In the throughfall samples, we found out that ADD and POM contributed respectively to $34 \pm 6\%$ and $66 \pm 6\%$ of APD (Figure 3)..

The POM content in openfield was higher than what was found in suspension in the atmosphere in the sub-micrometric fraction with 29% of the mass samples composed by POM and elemental carbon (EC), but concordant with the sup-micrometric fraction, composed for 46% of its mass of POM and EC (Putaud et al., 2004), suggesting the sup-micrometric part governs the mass composition of our samples. This is also in good agreement with the study of Kufmann (2006) who determined POM composed 44% of APD in German Alps.

However, these results came from a sampling period during autumn, winter and early spring. POM content may differ in summer, when ADD raises its maximum (Lequy et al, in prep).

Determination of the fraction S-ADD with a combination of the two treatments

H-ADD values are below those of APD: the difference is the association of POM and S-ADD that solubilized in the H_2O_2 solution (Figure 4a).

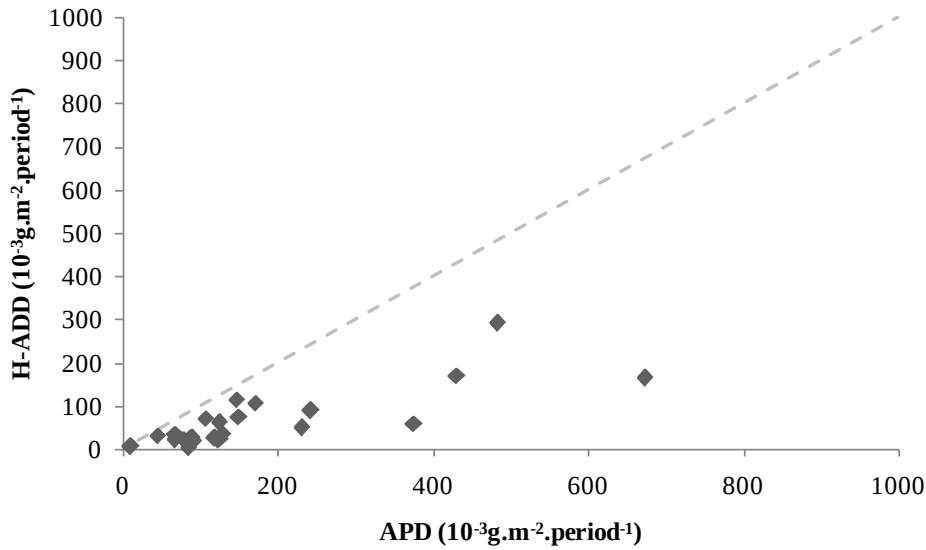


Figure 4a: Atmospheric particulate deposition (APD) vs. that of hardly soluble Aeolian dust (H-ADD) in 10^{-3}g.m^{-2} from September 2011 to March 2012 in Breuil and Montiers, in openfield. The dotted line is the first bisector.

The “H-ADD” samples’ mass were generally lower than the calculated ADD reference (according to formula [4]), as they are generally under the first bisector (Figure 4b), a linear regression revealing that H-ADD accounted for about 80% of ADD with a good correlation coefficient. The S-ADD was estimated as the difference between ADD and H-ADD (see equation [7]). It accounted for about 20% of ADD in openfield samples at site Montiers.

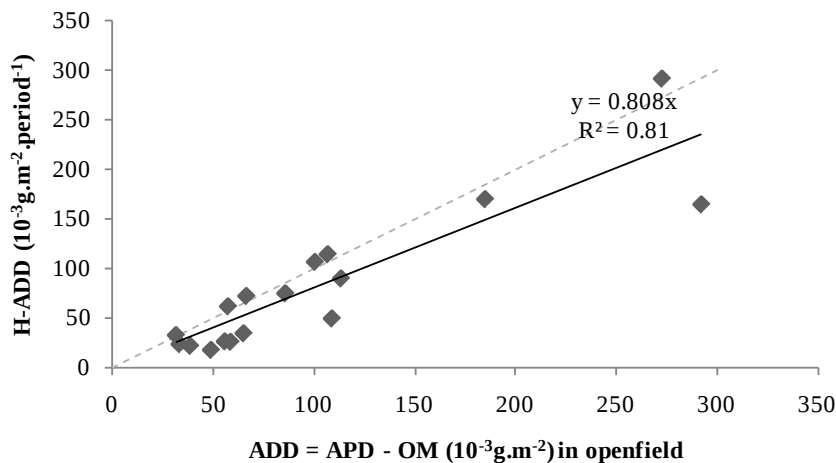


Figure 4b: contribution of the hardly soluble Aeolian dust deposition (H-ADD) to Aeolian dust deposition (ADD), the mineral atmospheric particulate deposition in openfield samples of Montiers. ADD was calculated according to the formula [4]. The dotted line is the first bisector.

The combination of “APD” and “H-ADD” treatments helped us to clarify the composition of APD in the respective fractions: particulate matter POM and mineral matter H-ADD and S-ADD counted for 53%, 38% and 9% of APD, respectively. This is in agreement with the study of Küfmann (2006), in which H_2O_2 was used to destroy and quantify organic matter, while HCl was used to dose carbonates and deduce silicates minerals. Küfmann (2006) determined 7% of carbonates and 93% of silicates in the mineral fraction of APD (*i.e.* ADD), what corresponds to 4% and 52% of APD. In Spain, the mineral fraction of APD was composed between *ca.* 2 and 40 % of carbonates (Lequy et al, 2012). The S-ADD found in this study was more constant than the carbonate fraction in Spain, suggesting that the supply of carbonates in ADD in Montiers was more constant than in Spain or that S-ADD was not only composed of carbonates. We could not determine the mineralogy of S-ADD because this fraction was dissolved. However, the elemental composition of S-ADD, in association with that of the dissolved POM, will be presented in next section.

3.3. Chemical composition of the samples : H-ADD and the solubilized S-ADD and POM in H_2O_2 solution

Sensitivity of three pure minerals to the treatment of OM removal

In order to study the effects of H_2O_2 on the minerals of ADD, 15 mL of H_2O_2 (diluted at 15%) were added three times a week during 47 days to solutions of deionized water with pure biotite, calcite and labradotite. The recovery rates of the initial masses of biotite, calcite and labradorite were respectively of $94\pm2\%$, $10\pm6\%$ and $94\pm3\%$ (table 3).

	Biotite	Labradorite	Calcite
Recovery rate (%)	94 (2)	94 (3)	10 (6)
$\text{Log}_{10}(k_0)$ at 25°C	-5.4 ⁽¹⁾	-4.4 ⁽³⁾	2.3 ⁽²⁾

Table 3: Average (standard deviation) recovery rate of the pure minerals (biotite, calcite and labradorite) in % of initial mass after the 6 weeks testing protocol to assess the effect of H_2O_2 on the dissolution of minerals with contrasted dissolution rates. (1): Lin and Clemency (1981) at pH 5; (2): Busenberg and Plummer (1982); (3): Busenberg and Clemency (1976) at pH 5.

Calcite is considerably more influenced by the H_2O_2 treatment than the two silicates that have similar and much larger recovery rates. This suggests that silicates are less sensitive to H_2O_2 than carbonates (under the conditions of temperature and the dilution of H_2O_2). It is in good agreement with the $\log_{10}$ of dissolution constants of calcite (Table 3).

Sensitivity of the elements to the treatment of OM removal

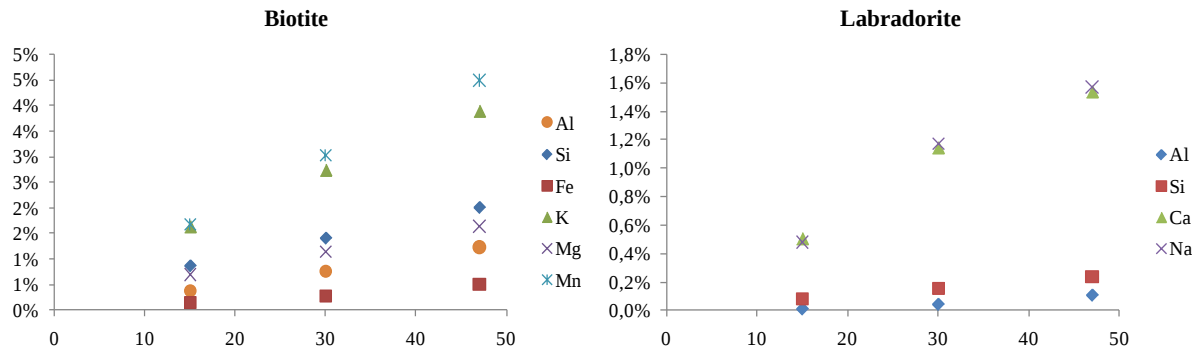


Figure 6: average dissolution of the elements from the minerals of the three repetitions of biotite and labradorite after 47 days of treatment with H_2O_2 at $35^\circ C$ as percentage of the mass loss for each element in the two minerals.

The three repetitions of biotite and labradorite did not dissolve stoichiometrically during the H_2O_2 treatment (Figure 6). Indeed, their elements were not released at the same rate, for example Mn and K for biotite and Ca and Na for labradorite were released the most quickly. For biotite, this released K would be released from the interlayer part of this mica, while Mn would be sensitive to the oxidizing power of H_2O_2 .

This suggests that the preferential dissolution of solid particles from ADD depends on the type of minerals.

Relative contribution of H-ADD and SOR to the APD chemical composition

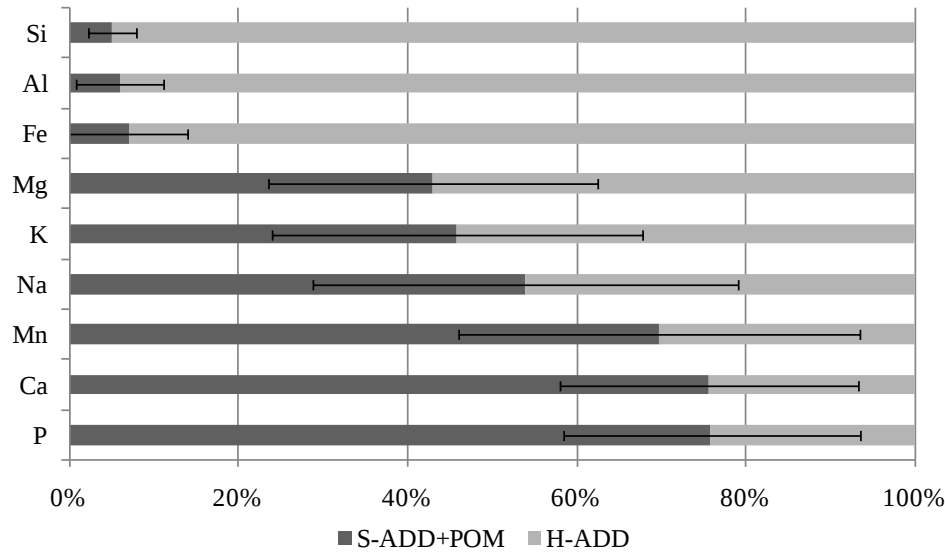


Figure 7: distribution of the average (S.D. as error bars) of the 9 elements in the soluble fraction S-ADD+POM (dark grey) and in the hardly soluble minerals (H-ADD, light grey) (in % of total weight) in open field and throughfall in the sites Breuil and Montiers (N=26 samples).

The protocol “H-ADD” allowed us to determine the solubility of the analyzed elements in the solution of H_2O_2 (SOR) and the total chemical composition of APD. Indeed, the content of SOR gathered elements coming from POM and S-ADD. It also allowed us to calculate the relative contribution of H-ADD and SOR to APD for 9 elements (Figure 7).

These nine elements can be divided into three groups: those majorly in H-ADD (Si, Al and Fe with less than $7 \pm 7\%$ in SOR), those half in H-ADD and half in the fraction POM+S-ADD (Mg, K and Na with up to $54 \pm 25\%$ in SOR) and those mainly in SOR (Mn, Ca and P with up to $76 \pm 18\%$ in SOR). Altogether, the weight of the elements in SOR stood for less than 5% of total weight in openfield but they are the main part of the readily soluble elements such as Ca and P.

We must keep in mind that the protocol “H-ADD” used the powerful oxidizer H_2O_2 , which solubilized elements from POM and S-ADD: it is impossible to distinguish which respective parts come from one and the other without using an isotopic tool.

4. Summary and perspectives

We have conducted this study to develop a protocol adapted to characterize APD from bucket samplers located far from large Aeolian dust sources, in areas with a high POM content, such as forest ecosystems. Organic matter should be removed for two reasons: it varies between sampling sites and periods, what hampers comparisons of APD in throughfall and considerably limits the analyses of mineralogy, notably. Previous studies of APD in the Mediterranean Basin have corrected POM content in APD by calculations while most of studies based on northern sites have removed it.

These two approaches, calculation and removal, were compared using two contrasted preparation methods after two common sampling steps in the field and in the laboratory: (i) the protocol “APD” that allowed weighting and analyzing samples with OM, and (ii) the protocol “H-ADD” that solubilized POM with a warm H_2O_2 treatment and allowed the analysis of the chemical composition of SOR and H-ADD fractions of the samples.

POM masses were estimated using the “APD” protocol. POM masses reach $48 \pm 10\%$ of total APD in open field samples, $66 \pm 6\%$ in throughfall and $75 \pm 5\%$ in stemflow. The “H-ADD” protocol leads to the visual dissolution of POM and of large parts of the minerals that were referred to soluble ADD (S-ADD) containing notably Ca and P. These 2 elements were mainly dissolved in the fraction POM+S-ADD (more than 70%) rather than in the fraction H-ADD. The less soluble elements Al, Fe and Si were predominantly found in the H-ADD fractions rather than in the fraction POM+S-ADD.

Combining data from the two protocols helped us to reveal that H-ADD was a quite constant fraction of ADD in openfield at Montiers, contributing for about 80% to ADD.

The “APD” protocol is a simple and successful way to quickly get samples: it allows determining the OM content of APD, although strong hypothesis were assumed as little information of OM in APD are available (OM fraction of APD is based on the relation of total C and OM commonly used in soil sciences). The “H-ADD” protocol allows analyzing the mineralogy of H-ADD as well as the solubility of the minerals of S-ADD although it simultaneously solubilized OM.

The major technical limitation of this study is the mass loss during the first step (common to the two protocols), due to the difficulty to get the particles from the collection bottle, as the yield of this step is 77%, *i.e.* 23%. This step still needs improvements and serious consideration about the material used and the method to collect particles from the collection bottle. Then, the particles were extracted using a centrifugation technique. Further comparisons with filtration methods need to be done but an accurate filtration method still need to be developed for the highly organic APD samples contained in several liters of rainwater in the North of France.

In spite of its ease of use, the protocol “APD” provided samples that were difficult to work with, because they contained electrically charged flakes that were not easily powdering for analysis. On the other hand, the protocol “H-ADD” is very long and time demanding and needs more steps. While the quantity and chemical compositions of ADD and SOR were estimated, the chemical contribution of S-ADD could not be distinguished from that of POM. Nonetheless, these inputs, whether from organic or mineral matter, had never been quantified in temperate deciduous forest monitoring sites.

At last, we suggest the two protocols can be used successively accordingly to the objectives of the study: the protocol “APD” could be applied first to get the APD rate, OM content and ADD rate, and then the “H-ADD” protocol could be used with successive dissolution protocols to analyze the mineralogy of the samples and determine the soluble (S-ADD) and hardly soluble (H-ADD) fractions of ADD. The chemical composition of the samples could be analyzed with APD or H-ADD samples depending on the needs of the authors.

5. Acknowledgements

Financial support: ANDRA, GIP-ECOFOR and INRA

We are grateful to the ONF (French Office for Forest Management) for the access to the study sites

Design and set-up of the collectors: Jérôme Demaison and Serge Didier

Sampling in the field and preparation in the laboratory: Christophe Calvaruso, Pascale Battung, Perrine Mathieu, Claire Pantigny, Maxime Simon

Analysis of the samples: Carine Cochet, Ludovic Mouton (SCMEM, Université de Lorraine) and Jérôme Marin (SARM, CRPG Nancy)

6. References

- Augusto, L., Turpault, M.P., Ranger, J., 2000. Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. *Geoderma* 96, 215-237.
- Avila, A., Alarcon, M., Queralt, I., 1998. The chemical composition of dust transported in red rains - Its contribution to the biogeochemical cycle of a Holm oak forest in Catalonia (Spain). *Atmospheric Environment* 32, 179-191.
- Avila, A., QueraltMitjans, I., Alarcon, M., 1997. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 102, 21977-21996.
- Calvaruso, C., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2006. Root-associated bacteria contribute to mineral weathering and to mineral nutrition in trees: A budgeting analysis. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 1258-1266.
- Drees, L.R., Manu, A., Wilding, L.P., 1993. Characteristics of Aeolian dusts in Niger, West-Africa. *Geoderma* 59, 213-233.
- Franzen, L.G., Hjelmroos, M., Kallberg, P., Brorstromlunden, E., Juntto, S., Savolainen, A.L., 1994. The yellow-snow episode of northern Fennoscandia, march-1991 - a case-study of long-distance transport of soil, pollen and stable organic-compounds. *Atmospheric Environment* 28, 3587-3604.
- Goudie, A.S., Middleton, N.J., 2006. *Desert Dust in the Global System*. Springer.
- Jacobson, M.C., Hansson, H.C., Noone, K.J., Charlson, R.J., 2000. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Reviews of Geophysics* 38, 267-294.
- Kufmann, C., 2006. Measurement and climatic control of eolian sedimentation on snow cover surface in the Northern Calcareous Alps (Wetterstein-, Karwendel and Berchtesgadener Alps, Germany). *Zeitschrift Fur Geomorphologie* 50, 245-268.
- Lequy, É., Conil, S., Turpault, M.-P., 2012. Impacts of Aeolian dust deposition on European forest sustainability: A review. *Forest Ecology and Management* 267, 240-252.
- Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M., 1996. Saharan dust input to the western Mediterranean: an eleven years record in Corsica. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of African Dust Across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 406.
- Mahowald, N.M., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R.A., Jickells, T.D., Kubilay, N., Prospero, J.M., Tegen, I., 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 19, GB4025.
- Pett-Ridge, J.C., 2009. Contributions of dust to phosphorus cycling in tropical forests of the Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Biogeochemistry* 94, 63-80.
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004.

European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.

Stoorvogel, J.J., VanBreemen, N., Janssen, B.H., 1997. The nutrient input by Harmattan dust to a forest ecosystem in Cote d'Ivoire, Africa. *Biogeochemistry* 37, 145-157.

Aeolian dust deposition rates in Northern French forests and inputs to their biogeochemical cycles

Lequy Émeline^{1,2}, Conil Sébastien², Legout Arnaud¹, Leclerc Elisabeth², Turpault Marie-Pierre^{1,*}

1: INRA, Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers, F-54280 Champenoux, France

2: ANDRA, Centre Meuse Haute Marne, F-55290 Bure, France/ANDRA, Service DS/OS, 1-7 rue Jean Monnet, 72280 Châtenay-Malabry

* Corresponding author: turpault@nancy.inra.fr

Article en préparation

Abstract

This study describes the Aeolian dust deposition (ADD) in 4 sites of Northern France, far from large direct dust sources such as the Saharan desert. Aeolian dust was sampled every four weeks from November 2009 to March 2012, and 6 episodes of forecasted high atmospheric dust load were also sampled. These samples were treated with oxygen peroxide to remove organic matter so as to (i) compare only the mineral fraction of the samples in the 4 sampling sites and (ii) analyze their mineralogy. The solid samples contained the hardly or non soluble part of hardly soluble Aeolian dust (H-ADD) that deposited at a rate of $1.9 \pm 0.3 \text{ g.m}^{-2}.\text{year}^{-1}$ with a seasonal pattern of high deposition from spring to early autumn and a low deposition in winter. H-ADD deposition during the forecasted episodes of high atmospheric load did not systematically exceed the deposition rate during the rest of the sampling period, indicating that such episodes did not contribute much to the annual H-ADD rate. The mineralogy revealed a heterogeneous set of minerals dominated by silicates with a common basis of major types (quartz, feldspars, mica, chlorite-like and kaolinite in every sample) and minor types (inter-layered clay minerals and pyroxenes) with randomly trace minerals (Fe-oxides, sulfates, amphibole, talc, gibbsite and carbonates). Such mineralogy suggests a composite origin of H-ADD, with distant sources and local soils probably mixed up into an atmospheric background. The chemistry of H-ADD led to a dominant input of Si (up to $4.4 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{year}^{-1}$), while the nutrients inputs from APD (ADD and the atmospheric organics) Ca, K, Mg and P were together of $1.5 \pm 0.5 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{year}^{-1}$ with a high contribution of soluble minerals and organic matter of *ca.* 80% for Ca and P and *ca.* 40% for Mg and K.

Contents

1. Introduction.....	127
2. Material and methods.....	128
2.1. Sites description	128
2.2. Sampling and sample preparation	129
2.3. Analyses of mineralogy and chemistry	132
2.4. Calculations on ADD and H-ADD	133
3. Results and discussion	134
3.1. Aeolian dust deposition rates	134
3.2. Mineralogy of H-ADD	137
3.3. Chemistry of H-ADD and ADD	141
3.4. Inputs of elements from H-ADD and ADD	143
4. Conclusion.....	145
5. Acknowledgements	146
6. References.....	147

1. Introduction

Atmospheric particulate matter is an organo-mineral complex mixture in suspension in the atmosphere coming from natural or anthropogenic sources. The organic fraction includes primary and secondary organic aerosols, microorganisms, fungal spores and pollens, and the mineral fraction includes sulphate, nitrate, ammonium, elemental carbon, sea salts and terrestrial particles (Jacobson et al., 2000; Rodriguez et al., 2007; 2009). Atmospheric particles are usually studied in two complementary ways: when they are in suspension in the air, and when they deposit. Ambient air particles are extensively studied for their climate influence, by direct and indirect radiations effects (Satheesh and Moorthy, 2005), for their impacts on human health and ecosystem state (CAFE and EMEP European program, Yttri et al., 2011) but also for their social and economic impact during industrial catastrophes or natural episodes (such as the air traffic closure during the Eyjafjallajökull eruption). Atmospheric particulate deposition also influences the nutrition of ecosystems for which the oceans are the most studied (Jickells et al., 2005; Mahowald et al., 2005), while the influence of atmospheric particulate deposition remains poorly understood in terrestrial ecosystems, especially in forests (Lequy et al., 2012). Once particles are suspended in the atmosphere they can be altered and removed: atmospheric particulate removal occurs under wet conditions mainly through washout, rainout and occult deposition, but also under dry conditions mainly through gravitational settling and turbulent deposition. Wet processes (washout and rainout) are currently considered as the most efficient deposition process (Prospero et al., 1987). While ambient air particles and their sources, transformation processes and sinks are extensively studied, atmospheric particulate deposition (APD) remains insufficiently analyzed and lacks for ongoing continuous samplings and measurements (Lawrence and Neff, 2009; Shao et al.,

2011). Mineral Atmospheric particles deposition is often referred to as Aeolian Dust Deposition (ADD). In Europe, Aeolian dust comes from large dust sources such as deserts, as the Sahara, from volcanic eruptions and from the erosion of regional soils. Several ADD studies were carried out in Southern Europe around the Mediterranean Sea because of its proximity to the Sahara Desert major dust source and because its regional environmental impact (Prodi and Fea, 1979; Loyepilot et al., 1986; Herut and Krom, 1996; Mattsson and Nihlen, 1996; Avila et al., 1997; Guerzoni et al., 1997; Avila et al., 1998; Avila and Penuelas, 1999; Guieu et al., 2002). In these areas, Saharan dust outbreaks largely influence annual ADD rates, as they varied from 4.0 to 26.2 g.m⁻².year⁻¹, depending on the occurrence of such Saharan outbreaks (Loye-Pilot and Martin, 1996). However, little is known in the North of Europe (here defined as Europe above 46°N) with the exception of huge and rare Saharan episodes reaching Scandinavia (Franzen et al., 1994; Ansmann et al., 2003). Several studies and review papers have highlighted the role of ADD and atmospheric long range transport in the inputs of nutrients to global biogeochemical cycles and biosphere functioning (Jickells et al., 2005; Mahowald et al., 2005; Lawrence and Neff, 2009).

To determine the element inputs of Aeolian dust deposition to forest ecosystems far from large sources, a two-year sampling was conducted in four beech stands in the North of France. The deposition rates of Aeolian dust were measured on a monthly basis, and forecasted episodes of high atmospheric load were also sampled. The mineralogical and chemical compositions of the samples were determined and the total element inputs of Aeolian dust deposition to the forest ecosystems were calculated.

2. Material and methods

2.1. Sites description

Four forest stands with beech (*Fagus sylvatica* L.) were equipped to sample Aeolian dust deposition (Figure 1 and Table 1). The four sampling sites are at the heart of forests, so they are sheltered from local urban and anthropogenic pollution, except the site Hesse, which is 5 km west of a cement factory. Breuil-Chenue (B), Montiers-sur-Saulx (M) and Hesse (H) are inland sites located in the Northeastern France, while Fougères (F) is located on the Atlantic coast. The forests of B and F developed on acidic soils (pH(water)=3.8 and 4.3 for the 0-5 cm topsoil, respectively) with a base saturation under 20 %, while the soil of H and M are slightly acidic (pH(water)=5.0 and pH(water)=5.1 for the 0-5 cm topsoil, respectively) with a base saturation above 60 %. These sites were chosen because they belong to the French network SOERE F-ORE-T (long-term observation and experiment system for the environmental research that studies the functioning of forest ecosystems), so they have been equipped to study biogeochemical cycles since at least the 2000's for B, H and F.

The M site also belongs to the SOERE OPE (long-term environmental monitoring system) managed by Andra (the French National Radioactive Waste Management Agency).

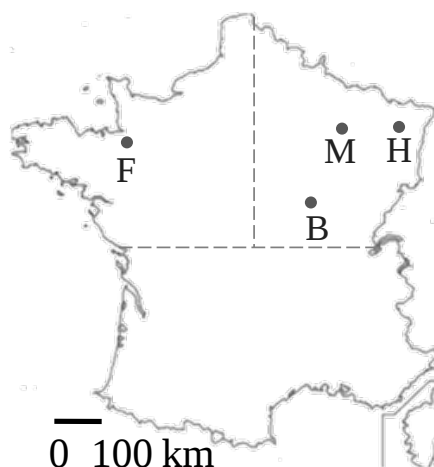


Figure 38: Localization and characteristics of the four study sites. The broken lines mark the Northwestern and Northeastern quarters of France.

Site	Localization			Collectors	
	Latitude (North)	Longitude (East)	Altitude (m)	Number	Set up
Breuil-Chenue (B)	47°18'	04°04'	650	4	clearing
Montiers-sur-Saulx (M)	48°32'	05°18'	380	4	clearing
Hesse (H)	48°40'	07°05'	300	1	tower
Fougères (F)	48°23'	01°09'	180	1	tower

Table 1: characterization of the four study sites

2.2. Sampling and sample preparation

Continuous sampling during two years

From December 2009 to March 2012, ADD was continuously collected and sampled every four weeks on a 30 meters high tower above forest canopy in H and F and in clearing covered by low herbaceous vegetation in B and M (table 1) to minimize the remobilization of soils just around the collectors. The collectors for B and M were at least 100 m far from the edge of forests. The sites F and H had one collector all year long. B and M had one collector in December 2009 and January 2010, and they had 4 collectors from February 2010 to March 2012. Data are also available from May to December 2009 in

H and M but corresponded to the development phase of the sampling system and are considered here only as supporting data. Sampling ended in December 2011 at F site.

Episodic sampling during one year

During the sampling period December 2009- March 2011, high atmospheric dust load episodes, such as those due to Saharan dust outbreaks, were monitored. This monitoring was based on the 24h to 72h forecasts provided by the model CHIMERE-Dust (Menut et al., 2009), and the model Dust Regional Atmospheric Modeling DREAM (Nickovic et al., 2001), both available online. When an episode with an atmospheric load over $0.05 \text{ g.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$ was forecasted (Figure 2) an extra sampling of the episode was organized at the M and B sites. A dedicated collector was used in M and B during the ADD episode to analyze it individually and quantify its contribution to the current monthly ADD. Six Saharan outbreaks occurred during the sampling period and were sampled at M (only three at B due to logistical matters) between January 2010 and March 2011, and the eruption of the Eyjafjöll was sampled in the two sites in April 2010. The Eyjafjöll eruption lasted from 14 to 20 April 2010 when ash covered large areas of northern Europe (Table 2).

Episode starts	Duration of episode	Rain amount in M	Sampling duration in M	Sampling duration in B
	(days)	(mm)	(days)	(days)
10/01/2010	3	0.2 (snow)	10	
07/04/2010	2	0.4		
14/04/2010*	7	8.8	10	15
07/05/2010	1	6.2	10	14
10/06/2010	1	6.8	6	
10/10/2010	1	0.2	7	
08/03/2011	2	0	6	
14/03/2011	3	5	6	6

Table 2: list of the forecasted and sampled episodes of high atmospheric load in B and M from December 2009 to March 2011 in Breuil-Chenue (B) and Montiers-sur-Saulx (M).

Sample collection and preparation

APD is made of mineral (ADD) and organic particles. The organic matter makes proper mineralogical analyses impossible, but may also contain elements that enter the biogeochemical cycles. Moreover the minerals of sampled ADD may have a gradient of solubility, as the mineralogy of previous studies revealed various silicates and carbonates. The objective of this study was to quantify the soluble and

non soluble parts of ADD. To do so, APD samples were treated with H_2O_2 on heating plates to remove the organic matter and the soluble minerals that can dissolve under such conditions.

Thus we could quantify (i) the non soluble part of minerals that resisted the removal of organic matter, called hardly soluble ADD or H-ADD, and (ii) the organics and minerals that are soluble in the solution of OM removal (SOR).

APD was sampled by passive collectors. Openfield bulk deposition samplers consisted in 0.22 m^2 polyethylene funnels directly connected to 20 L high density polyethylene collecting containers with a nylon sieve to protect samples from coarse pollution such as leaves, twigs and insects. A dark protection limited the influence of light in the collection bottles and notably prevents algal development. Collectors dedicated to the sample of episodes of high atmospheric load consisted in assembling four funnels of 0.22 m^2 connected to a 20 L collecting container.

The preparation included 6 distinct phases:

1. In field, the supernatant of rainwater was sampled and siphoned and the collection surfaces thoroughly cleaned with deionized water and plastic brushes in collection containers. The sampled of supernatant was filtrated at $0.45 \mu\text{m}$ in lab and stored at 4°C for elemental analyses.
2. The organic removal phase starts in the lab with a transfer of the sample from the containers to plastic pots.
3. The plastic pots are centrifuged during 40 minutes at 3500 tr.min^{-1} .
4. Each sample are then transferred in a borosilicate glass beaker placed on heating plates (35°C) where $8.10^{-5} \text{ mol H}_2\text{O}_2$ were added to the samples three times a week until visible removal of organic matter.
5. A sample of the SOR is then taken, filtrated at $0.45 \mu\text{m}$ and stored at 4°C for further analyses.
6. The rest of the sample in the beaker, containing H-ADD and a few milliliters of SOR, is centrifuged during 40 minutes at 3500 tr.min^{-1} .
7. The sample of H-ADD is then transferred in plastic tubes and dried at 35°C in a ventilated oven and weighted to get the H-ADD.
8. Physical losses could not be avoided due to the numerous steps of the protocol. They were quantified by tests with hardly soluble minerals (quartz, chlorite, kaolinite, white mica, vermiculite, K-feldspar, albite and Ti-oxides) with a diameter less than $20 \mu\text{m}$ from the soil of a site F and showed a recovery of $69 \pm 3\%$ of the tested minerals' mass (Lequy et al, in prep). This will be referred to as *E*, the protocol efficiency, and used to correct the deposition estimation. This correction might not take into account the variability of the H-ADD between sites and sampling periods as the particle size distribution might change from site to site as well as event to event. Indeed, the smallest particles are the most likely to be lost during the protocol.

2.3. Analyses of mineralogy and chemistry

Given that the masses of the samples were under 50 mg with a few exceptions and given that the analyses of chemistry needed at least 30 mg of sample, the analyses of mineralogy and chemistry could not be carried out for every sample. In order to spare the samples for chemistry analyses, the mineralogical analyses were performed on oriented deposits and not on powder; mineralogy was skipped for samples with too low masses. Moreover, no additional treatments were realized to precise the types of phyllosilicates (heating, saturation with K, specific treatment to remove hydroxyl-Al-interlayers...).

X-ray diffraction (XRD) allows the determination of the principal minerals contained in the continuous H-ADD samples between March and October 2011. XRD analyses were performed using a Siemens D5000 diffractometer, equipped with a graphite monochromator and a Cu tube (Cu-K α radiation). The samples were analyzed within the range 1.5 to 70°2-theta with the followings set ups: a 0.01°2-theta step, a counting time of 3s per step and power of 40 kV and 30 mA. Diffractograms were recorded using a DACO-MP recorder associated with a microcomputer using Diffrac AT software (Socabim, Champs-Sur Marne, France), which allowed us to identify the following minerals using the mineralogical database included in the software. Interstratified clay minerals were highlighted by a large intensity band between 1.4 and 1.0 nm but their type could not be specified; in the absence of additional treatment, the type 2:1 hydrated phyllosilicate with a peak of 1.4 nm was named “chlorite-like”. The frequencies of occurrence of minerals or classes of minerals were calculated in the four sampling sites.

Some samples were also analyzed by SEM after metallization with C with a Hitachi S-4800 equipped with an energy-dispersive system (EDS) at the laboratory SCMEM (University Henry Poincaré, Vandoeuvre-lès-Nancy). The semi-quantitative analyses of the observed minerals allowed their identification.

Chemistry analyses were performed on annual composite samples of the four sites. The composite samples are a proportional mix of each 4-weeks samples according to their contribution to the annual H-ADD. Moreover seasonal composite samples (January-March, April-June, July-September and October-December) were also analyzed at B and M sites in 2010. Samples chemistry were analyzed by ICP-AES after alkaline fusion with LiBO₂ and dissolution in HNO₃ at the SARM (CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy), after the samples were drought at 105°C to express results as % of total dry weight. The major elements came in oxide forms: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, and P₂O₅. Loss on ignition at 1000°C and total analyzed were also determined. The undetermined fraction corresponds to the non analyzed elements, such as sulfates and chlorine. The uncertainties of measurement are less than 1% for SiO₂ and Al₂O₃, less than 2% for Fe₂O₃, less than 5% for MgO, K₂O and TiO₂, less than 10% for MnO and CaO and less than 20% for P₂O₅. The

chemistry of the samples of supernatant and SOR were analyzed for 10 elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S and Si) by ICP-AES (Agilent Technologies 700 series ICP-OES) with uncertainties of measurement less than 10%.

2.4. Calculations on ADD and H-ADD

Aeolian dust deposition was here considered as the sum of the H-ADD and the contents of the solution of OM removal (SOR), containing dissolved particles (organic and mineral).

H-ADD rates were calculated on different time scales: during a year (R_y), during the sampling period (R_c), within the sampling period during a forecast Saharan dust episode (R_e) and the complementary of R_e during the rest of the sampling period (R_o).

Annual H-ADD rates (R_y) in $\text{g.m}^{-2}.\text{year}^{-1}$ were calculated as the total weight of the samples of the year, normalized to 365 days.

Continuous and episodic H-ADD rates R_i in $\text{g.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$ were calculated for each site between two dates of sampling according to the formula [1].

$$R_i = \frac{W_i}{E \times S_i \times D_i} \quad [1]$$

where $i = c$ for continuous sampling and $i = e$ for episodic sampling, where W_i is the weight of the sample during the period of sampling, in grams, S_i is the collection surface in square meters, E is the efficiency of the protocol (69%) and D_i is the sampling duration in days.

To evaluate the importance of the episode compared to the other sources of ADD, the H-ADD rates R_e were compared to those of the corresponding sampling months outside the episode (R_o).

$$R_o = \frac{W_c - W_e}{E \times S \times (D_c - D_e)} \quad [2]$$

where W_c is the weight of the four weeks continuous sample in grams, W_e the weight of the episodic sample in grams, E is the efficiency of the protocol, D_c is the duration of the continuous sampling in days and D_e is the duration of the episodic sampling in days.

The deposition rates of the element X in H-ADD, $X_{\text{H-ADD}}$, was calculated as follows:

$$X_{\text{H-ADD}} = \%X_{\text{H-ADD}} \times R_y \quad [3]$$

where R_y is the annual H-ADD rate in $\text{g.m}^{-2}.\text{year}^{-1}$ and $\%X_{\text{H-ADD}}$ the content of X in H-ADD in g.g^{-1} ;

The deposition rates of the element X in ADD, X_{ADD} , was calculated as follows:

$$X_{\text{ADD}} = X_{\text{H-ADD}} + X_{\text{SOR}} \quad [4]$$

Where $X_{\text{H-ADD}}$ was calculated after the formula [3] and X_{SOR} is the deposition rate from the dissolved particles in the solution of OM removal.

The content of the element X in ADD between April 2011 and March 2012, $\%X_{\text{ADD}}$, was calculated as follows:

$$\%X_{\text{ADD}} = \frac{X_{\text{ADD}}}{H\text{-ADD} + \text{SOR}} [5]$$

Where X_{ADD} was calculated from the formula [4], H-ADD is the mass of H-ADD during this period and SOR is the sum of the elements found in the solution of OM removal during this period.

To discuss the variations of the samples, we used the coefficient of variation (CV), calculated as standard deviation/average, in %.

3. Results and discussion

3.1. Aeolian dust deposition rates

Annual deposition

Annual H-ADD rates (R_y) were relatively homogeneous in the four sites with an annual mean of 1.8 ± 0.3 and $2.0 \pm 0.4 \text{ g.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$ in 2010 and 2011, respectively (Table 3).

H-ADD rate ($\text{g.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$)	Breuil-Chenue	Montiers-sur-Saulx	Hesse	Fougères
2010	1.7	1.7	1.5	2.1
2011	1.5	2.0	2.5	2.0

Table 3: Hardly soluble Aeolian dust deposition (H-ADD) rates for the four sites for the years 2010 and 2011.

The average H-ADD rate on the North of France over the two years 2010 – 2011 was $1.9 \pm 0.3 \text{ g.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$. This rate is lower than atmospheric deposition rates observed in Southern Europe. In Spain, the APD rate reached $5.2 \text{ g.m}^{-2}.\text{year}^{-1}$ including organic and mineral matter (Avila, 1996), while in Corsica ADD rate was comprised between 5.9 and $12.5 \text{ g.m}^{-2}.\text{year}^{-1}$ (Bergametti et al., 1989; Loyepilot and Martin, 1996; Guieu et al., 2002). But the H-ADD rates measured in this study in the North of France are higher than the results published in previous studies under similar latitudes, in which Central France and Alps had received less than $1 \text{ g.m}^{-2}.\text{year}^{-1}$ (Bücher and Lucas, 1984; Wagenbach and Geis, 1989; Deangelis and Gaudichet, 1991). The latter were included in the review of Lawrence and Neff (2009), who suggested an ADD rate range of $0\text{--}1 \text{ g.m}^{-2}.\text{year}^{-1}$ for a transport over 1000 km. However, the H-ADD rates we observed in the North of France are consistent with the estimation given by the global

models of Jickells et al. (2005) and Mahowald et al. (2005) that suggested ADD rates ranges of 1-2 and 1-5 $\text{g.m}^{-2}.\text{year}^{-1}$ for this area, respectively.

Seasonal variations

The continuous H-ADD rates (R_c) of the four sites showed seasonal variations (Figure 3). In 2010 and 2011, the global pattern was a progressive increase from winter to spring or summer and a decrease until winter: R_c reached a maximum (i) during summer in July for the year 2010 with 16.3, 7.9 and 6.9 $\text{mg.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$ for B, M and H, respectively, and (ii) during spring in April, May, and June 2011 with 4.9, 5.2 and 10.1 $\text{mg.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$ for B, M and H, respectively. This was also similar in 2009 in M and H and in 2011 in F. Then R_c was found to be at a minimum at the end of the autumn 2010 and in winter 2011. While consistent H-ADD peaks were noticed in April, June and September 2011, the R_c decreased at site B early in September explaining a lower 2011 annual mean. The largest monthly mean H-ADD had been observed at B site July 2010 reaching 16.3 $\text{mg.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$.

The H-ADD seasonal cycle is thus marked by a maximum around late spring-beginning of summer, a minimum during winter and transitions in between.

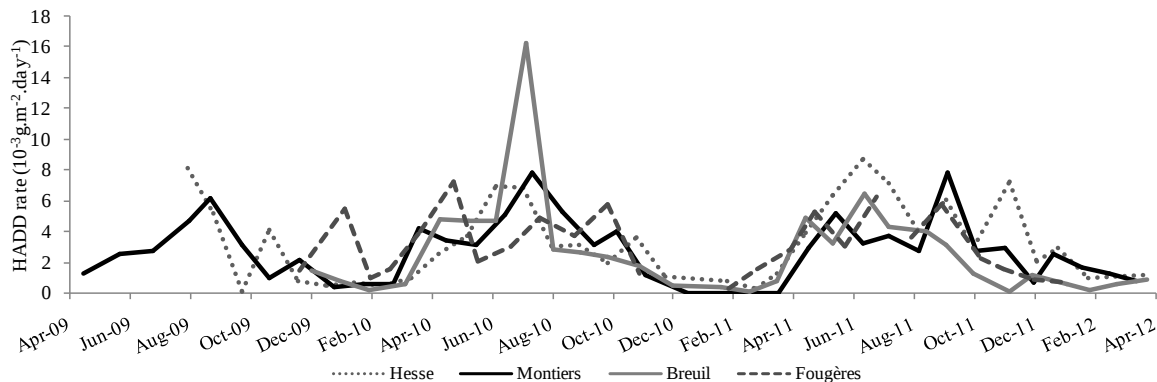


Figure 39: Continuous hardly soluble Aeolian dust deposition rates (R_c) of the four sites. The broken vertical line stands for the beginning of the sample in the four sites: the period April-November 2009 belongs to the protocol development phase and is not taken into account for the calculations.

This seasonal pattern might have three origins: (i) long-distance sources such as the Saharan desert, (ii) regional remobilizations from the erosion of fields and road traffic or (iii) atmospheric background load mixing mid-distance ADD, regional erosion and anthropogenic activities that deposit according to meteorological conditions. The hypothesis of a Saharan origin rose from the Saharan dust deposition episodes that occurred up to North Europe and are known to take place in spring and summer, according to favorable meteorological conditions. This hypothesis was invalidated by a dedicated sampling of forecast Saharan dust episodes with a high atmospheric load, which was conducted to quantify the Saharan contribution to the H-ADD rates.

Variations within a sampling period: the case of episodic sampling

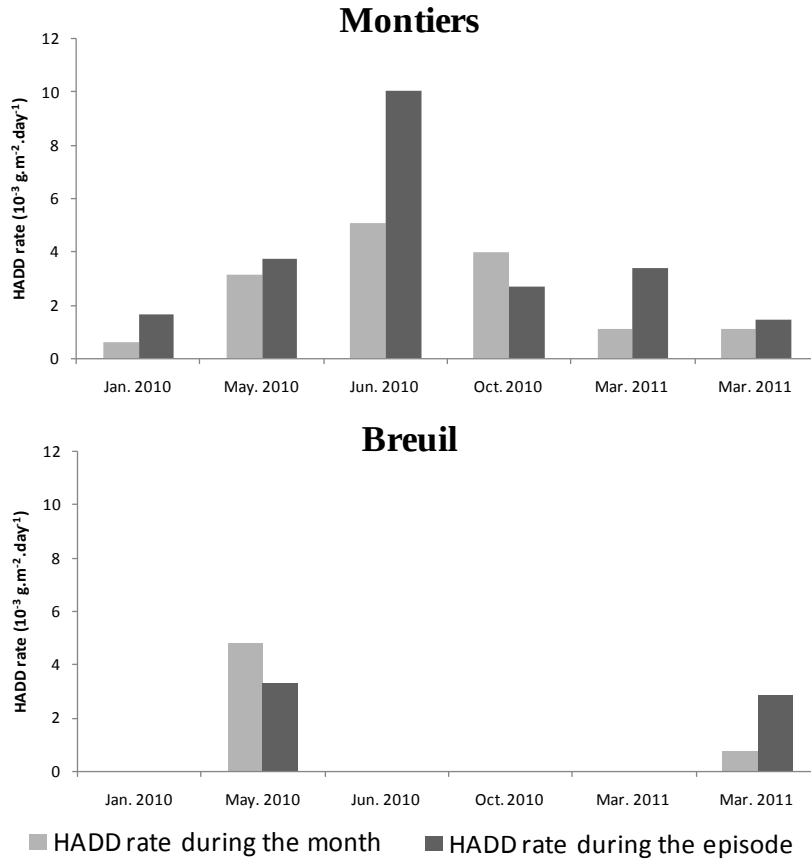


Figure 40: Continuous H-ADD rates (in light gray) in Montiers (top) and Breuil (bottom) in $\text{g.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$, and deposition rate of the episodic sampling (in dark gray) during the sampling periods of dust episodes forecasted by the models CHIMERE and DREAM.

Episodes of high atmospheric load of Saharan dust announced by the CHIMERE and DREAM forecast models on the North of France were sampled on six (two) occasions in M (B, respectively), between December 2009 and March 2011. The ash plume from the Eyjafjöll's eruption was also sampled in April 2010 in B and M. While the ash plume was clearly observed above Northern France (as revealed by aerosol lidar observations, for example (Derimian et al., 2012)), no clear deposition of ashes from this event was observed. The deposition rate during that event was identical as the other days of the sampling period leading to similar R_e ($2.6 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$) and R_o ($2.4 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$). In March and October 2010, the forecasted episodes did not contribute significantly to the deposition (no significant difference between the episode deposition rate and the baseline rate). On the other hand the Saharan dust events of January and June 2010 and March 2011 greatly contributed to the total deposition. High Saharan dust load might occur over Northern France during specific meteorological

conditions but may not be associated with any deposition, if the air masses doesn't mix with the boundary layer or if it doesn't rain.

The Saharan dust contributes less to ADD in the North of France that it does in the South of France, as shown in Corsica by the study of Loye-Pilot and Martin (1996). Corsica is ca. 600 km far from the Tunisian coast and is highly influenced by Saharan dust: years with no major Saharan dust episode have significantly lower ADD rates than years with numerous large Saharan dust episodes. The site Breuil is ca. 1300 km far from North Africa and shows no major influence of Saharan dust during the dedicated samplings. Thus, during the periods of high Rc, regional sources or atmospheric background loads seem to be the major contributors of ADD in the sites of the North of France.

3.2. Mineralogy of H-ADD

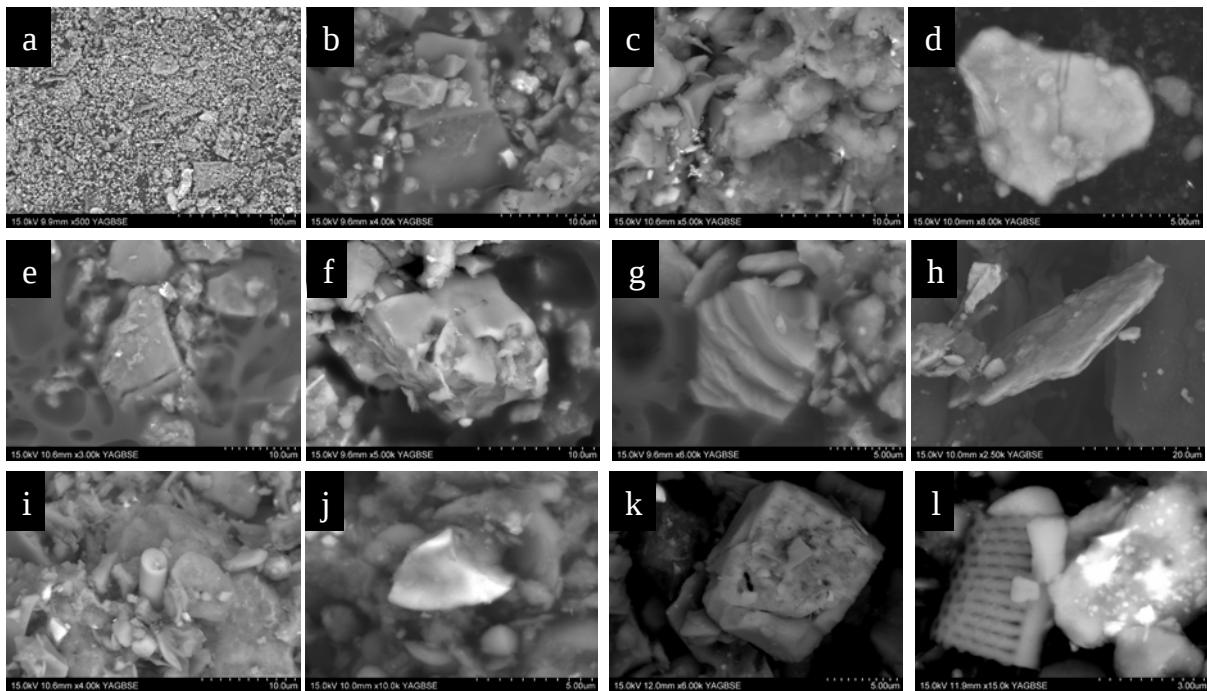


Figure 41: SEM photographs of the overall shape of the sample of March 2011 in Montiers (a) and of 11 types of minerals (b: quartz, c: chlorite-like, d: chlorite, e: mica, f: plagioclase, g: K-feldspar, h: mica or vermiculite being inter-layered, i: amphibole, j: Fe-oxide, k: apatite and l: diatom skulls).

The overall view by EDS-SEM revealed that H-ADD was composed of a heterogeneous particle size distribution with aggregates of small minerals and larger minerals that distinguished from these aggregates (figure 6). The semi-quantitative chemistry suggested the dominance of quartz, and other silicates were generally detected in the samples: K-feldspars and plagioclase, Fe-oxides, Ti-oxides, micas (biotite and muscovite) and chlorites or vermiculite that had a large range of K and could be considered as interlayered (table 4). Other minerals were detected on a less frequent basis: talc,

pyroxenes, amphibole, gypsum, calcite, apatite and diatom skulls. The minerals were generally quite damaged with blunt edges and eroded faces.

Frequency	Quantity	Site	Breuil	Fougères	Hesse	Montiers
		N	7	6	8	8
Common basis	High	Quartz	100%	100%	100%	100%
		Chlorite-like	100%	100%	100%	100%
		Micas	100%	100%	100%	100%
		Kaolinite	100%	100%	100%	100%
		Feldspars	100%	100%	100%	100%
	Low	Interstratified clay minerals	100%	100%	100%	100%
		Pyroxenes	100%	100%	100%	100%
Non systematic minerals	Low	Fe-oxides	86%	83%	63%	100%
		Sulfates	100%	83%	50%	75%
		Amphibole	71%	50%	75%	75%
		Talc	57%	17%	25%	63%
		Gibbsite	14%	0%	63%	38%
		Carbonates	0%	0%	75%	75%

Table 4: Frequencies of the occurrence of the detected types of minerals in the hardly soluble Aeolian dust deposition in the four sites from March to October 2011. N is the number of analyzed samples.

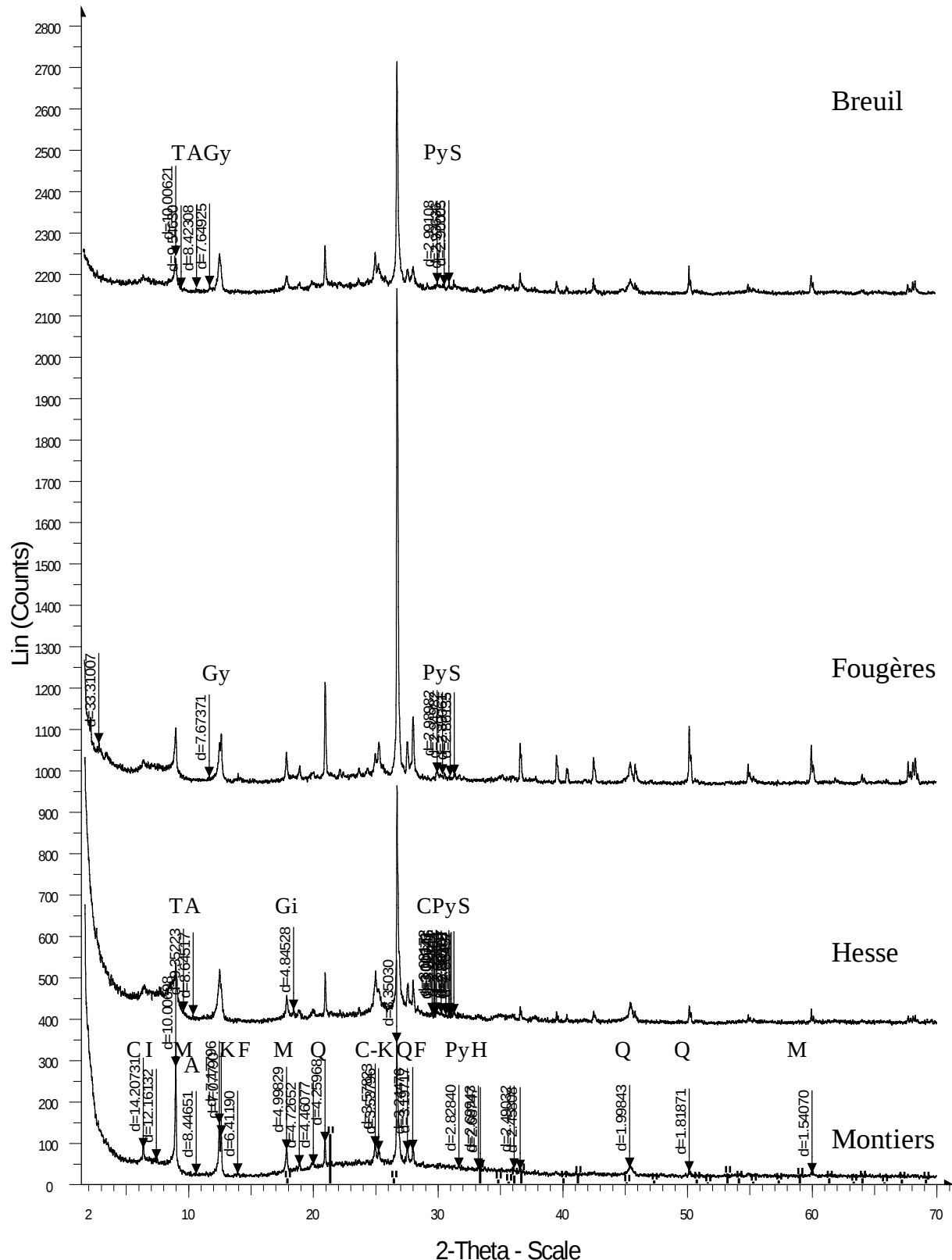


Figure 42: X-ray diffractograms of the H-ADD sample of July 2011 in the four sampling sites. The detected minerals in the four sites are presented on the diffractogram of Montiers (bottom), the other are presented in the sites where they are present. C: chlorite-like, I: interstratified clay minerals, M: mica, A: amphibole, K: kaolinite, F: feldspars, Q: quartz, Py: pyroxenes, H: hematite, S: sulfates (other than Gypsum), T: talc, Gy: gypsum, Gi: gibbsite. The multiple peaks of pyroxenes and sulfates between were limited to those of $d=0.299$ nm and $d=0.283$ nm to clarify the figure.

Contrary to the random detections of minerals by SEM-EDS, the X-ray diffraction analyses allowed the identification of all minerals present in the continuous sampling. They revealed a varied set of minerals in H-ADD with a common basis for all the sites and the periods (figure 5 shows the X-ray diffractograms of the H-ADD July 2011 sample of the four sites): major species with highest intensities are quartz (0.425, 0.334 and 0.246 nm), micas (1.0, 0.500 and 0.447 nm), chlorite-like (1.4, 0.70 and 0.35 nm), kaolinite (0.70 and 0.35 nm) and two feldspars (plagioclase and K-feldspar at respectively 0.324 and 0.319 nm). Chlorite-like and kaolinite were discriminated by the peaks of 0.70 and 0.35 nm dividing into two peaks. This basis also encompasses minor minerals with much lower intensities: interstratified clay minerals and pyroxenes: the large band corresponding to interstratified clay minerals varied in intensity and its major peaks varied between 1.4 and 1.0 nm; pyroxenes were represented by jadeite (discriminating peak at 0.283 nm), augite (discriminating peak at 0.299 nm) and clinoenstatite (discriminating peaks at 0.287), which could be detected together or alone. Other minerals of low intensity appeared occasionally. Thus Fe-oxides and sulfates, dominated by hematite and gypsum (discriminating peaks at 0.270 and 0.764), respectively, appeared in the four sites in 50% to 100% of the samples; the Fe-oxide goethite (0.269 nm) was also detected as well as the sulfate alunite (0.289 nm). Talc (0.949 nm) and amphibole (from 0.84 to 0.87 nm according to the type of amphibole) were detected in the four sites but not more than 75% of the samples. Gibbsite (discriminating peak at 0.482) was not detected in F samples. The carbonates, dominated by calcite (0.303 nm), were detected in 75% of the samples in H and M.

There is a remarkable similarity between the samples in the four sites. These results are concordant with those of previous studies: quartz was quantified from 5 to 50% (Fiol et al., 2005; Kandler et al., 2007), feldspars from 1 to 14% (Kandler et al., 2007; Diaz-Hernandez and Parraga, 2008). Chlorite, kaolinite and micas represented from 3 to 16%, from 1 to 38% and from 1 to 12%, respectively. Amphibole was typical of our study, but does not seem to correspond to any particular source. On the other hand, palygorskite, a mineral typical from the Saharan desert, was not found here. The absence of calcite in Fougères and Breuil and its very low content in Hesse and Montiers, are also remarkable, because it was quantified between 7 and 26% of ADD in the Mediterranean basin (Alastuey et al., 2005; Fiol et al., 2005). Moreover the detected minerals in H-ADD have very different origins: amphibole and pyroxene would indicate long-distance metamorphic rocks. The mixed-layer minerals between the peaks 1.4 nm and 1.0 nm indicated an evolution of phyllosilicates characterizing a pedogenetic evolution and that soil largely contributes to H-ADD. However, gibbsite was not found in Breuil whereas this mineral is contained in the soil of Breuil (Mareschal et al., 2012) indicating that the local soils did not contribute much to H-ADD. The sites of Hesse and Montiers were under a calcareous influence but this was not highlighted by XRD analyses as only few carbonates were detected; nevertheless, XRD analyses revealed exogenous minerals, indicating H-ADD did not majorly come from a regional source. This, combined with the low influence of Saharan dust to the

ADD rates, would favor the hypothesis of an atmospheric background containing a mixture of minerals coming from diverse remote sources.

3.3. Chemistry of H-ADD and ADD

N=2	(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
Breuil	Average	60.0	16.2	6.8	0.1	1.7	0.6	1.0	2.7	1.1	0.9	7.8	98.8
	S.D.	0.9	0.8	0.5	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.1	0.0	0.3	0.2
Montiers	Average	60.2	12.9	7.0	0.1	1.3	0.6	0.9	2.4	1.0	0.7	10.9	97.8
	S.D.	3.9	0.6	0.2	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.2	0.9	2.0
Hesse	Average	59.9	12.1	6.2	0.1	1.4	0.5	0.9	2.5	0.9	0.6	11.8	97.1
	S.D.	4.1	0.9	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.3	0.2	0.1	4.6	1.3
Fougères	Average	64.7	12.0	6.0	0.1	1.2	0.5	1.4	2.3	0.8	0.4	8.2	97.6
	S.D.	1.9	0.2	1.2	0.0	0.0	0.2	0.2	0.1	0.0	0.3	0.0	2.5

Table 5: Average chemical composition (% of total weight) and standard deviations (S.D.) of the two composite annual samples of hardly soluble Aeolian dust in the four sites during the sampling period January 2010-December 2010 and January 2011-December 2011 (N=2). LOI: loss on ignition.

The analyses of continuous H-ADD revealed that the major oxides were SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ contributing to an average of 81.0±3.7% of the weight in the four sites (table 5). The chemistry is surprisingly very similar between the sites, with percentages of SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ of 61.2±3.1%, 13.3±1.9% and 6.5±0.6%, respectively. The other oxides are together under 10% of the total weight: K₂O is dominant with an average of 2.5±0.2%. Globally the chemical compositions showed little variation with coefficient of variation (CV) less than 16%, except MnO in Breuil and Fougères, CaO in Montiers and Fougères, P₂O₅ in Hesse, Fougères and Montiers. The undetermined fraction (100% - Total), indicating non analyzed elements notably chlorides, sulfates and trace elements, varied between the samples. As loss on ignition (LOI) varied between the sites, it suggests that the sample might contain more constitutive water, carbonates or residual organic matter but this cannot be discriminated.

This is relevant with the mineralogy dominated by silicates such as quartz and feldspars. The low content of calcite in H-ADD led to the very low contents of CaO, as the mineralogy did not reveal any other Ca-rich mineral.

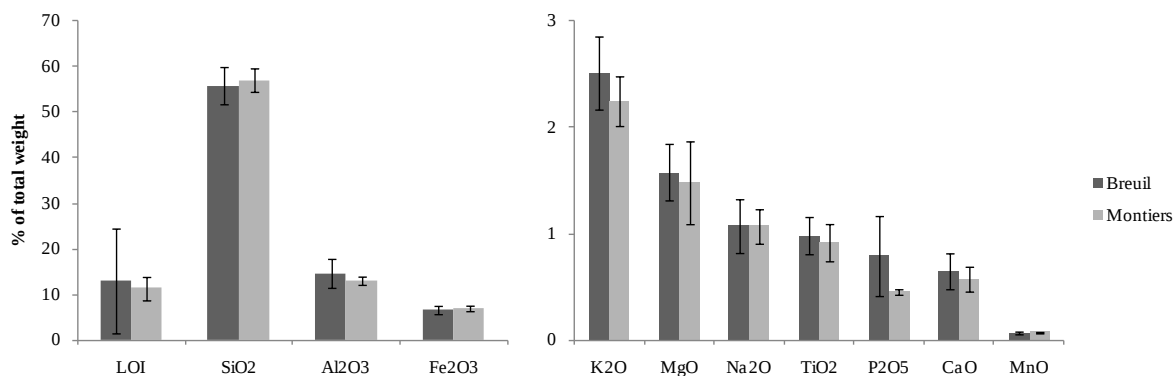


Figure 43: Average oxides contents and loss on ignition (LOI) of the four seasonal samples in Breuil (dark gray) and Montiers (light gray). The bars represent the standard deviations of the four seasons.

Although the H-ADD rates varied between the seasons, its chemistry is relatively constant throughout the year and in the two sites (Figure 7). The mineralogical diversity highlighted by XRD analyses was not observed in the chemistry of the samples, because this mineralogical diversity is governed by minerals present in low quantities.

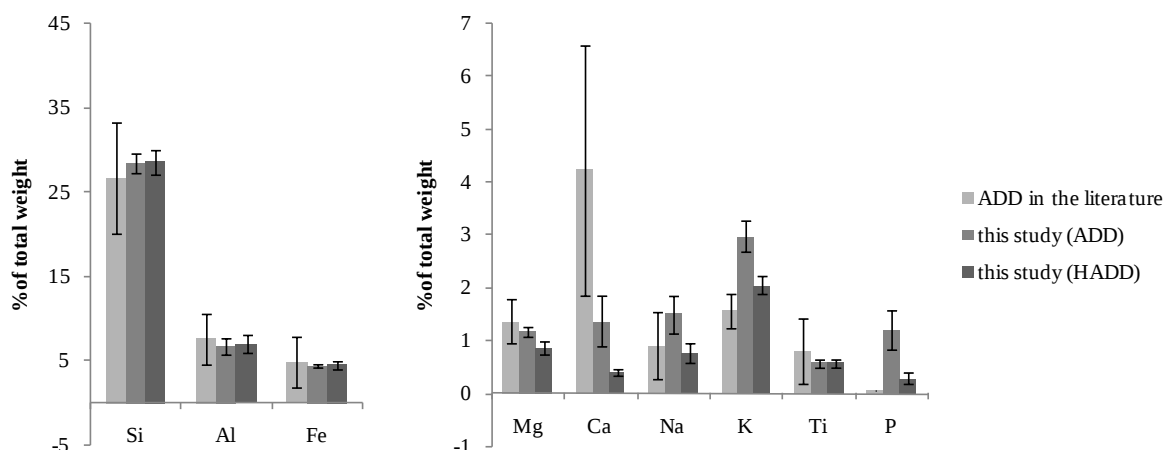


Figure 44: Comparison of mean chemical composition in ADD (in association with atmospheric organic matter) and in H-ADD of this study and in ADD in Europe in Northern Spain (Avila et al., 1998), in Czech Republic (Hladil et al., 2008) and in Southern Europe (Goudie and Middleton, 2001). The bars are the standard deviations.

We had designed our model of APD as follows: $APD = H-ADD + S-ADD + POM$, where S-ADD is the soluble ADD, H-ADD the hardly soluble ADD and POM is the atmospheric particulate organic matter.

The chemistry of APD, *i.e.* the association of the chemical contents in H-ADD with that in S-ADD and POM, was determined by adding the contents of elements analyzed in the solution of OM removal to the chemistry analysis of H-ADD (Table 5). The chemistry of APD is enriched in Ca, P, Na, K and Mg relatively to that of H-ADD (Figure 8). This indicates that a large part of these elements are under a readily soluble form in ADD.

ADD-OM had lower concentrations of Ca compared to the results of the literature (Figure 8), which put forward a Ca concentration of $4.2 \pm 2.4\%$ in Europe (Lequy et al., 2012). Magnesium seemed also slightly depleted in our samples compared to the literature, with $1.2 \pm 0.1\%$ in this study versus $1.4 \pm 0.4\%$ in the literature review. The dominance of Si, Al and Fe is also in good agreement with previous studies of Aeolian dust characterization. The element concentrations in the Lequy et al., 2012 review varied more than those of this study. As the European average was compiled from studies in Northern Spain, southern France, Czech Republic, Belgium and the review of Goudie and Middleton (2001) between 1992 and 2007, with Aeolian dust coming from Sahara to Ukraine, this variability may be due to geochemical differences between the eroded soils from which ADD derived, or to transformations and dissolution of soluble minerals during its transport in the atmosphere.

3.4. Inputs of elements from H-ADD and ADD

Inputs from H-ADD

The 2-year sampling of H-ADD presented here is too short to assess temporal trends or spatial patterns. The elemental deposition has thus been averaged over the sampling period and over the four sites.

kg.ha⁻¹.year⁻¹	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P
Average	5.00	1.21	0.79	0.01	0.15	0.07	0.14	0.36	0.10	0.05
S.D.	1.14	0.25	0.16	0.00	0.03	0.02	0.05	0.07	0.02	0.02

Table 6: Average inputs of elements and standard deviations (S.D.) from the hardly soluble Aeolian dust deposition (H-ADD) of the 10 studied elements in the four study sites in 2010 and 2011.

The most important deposition rates are those of Si, Al and Fe because of their concentrations in the samples (Table 6). The inputs of Si are of $5.0 \pm 1.1 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{year}^{-1}$. Particulate Si enters the Si biogeochemical cycle after the Si containing minerals are weathered. As Si is contained in low soluble minerals such as quartz and feldspars, its release in a bioavailable form in the soil solution may take a long time. However, as ADD has occurred permanently since the last 15000 years, as highlighted with Antarctic samples (Jouzel et al., 1987), it might be hypothesized that Si release is delayed because of the low dissolution constants of the minerals but occurs permanently due to the long term deposition. Since Si is the second element of the terrestrial crust, this Si input must be a minor contributor to the Si cycle given the likely large flux of Si from soil weathering.

The inputs of other elements in H-ADD were lower than that of Si and might also enter their respective biogeochemical cycles. In decreasing order, the inputs of Al, Fe, Mg, Na, P, K, Ca, Ti and Mn, are ranging from 0.79 to 0.01 $\text{kg.ha}^{-1}.\text{year}^{-1}$ (Table 6).

Inputs from APD_o

kg.ha ⁻¹ .year ⁻¹	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
Breuil	3.75	1.07	0.58	0.02	0.20	0.19	0.21	0.46	0.27
Fougères	4.85	1.05	0.77	0.01	0.18	0.19	0.43	0.50	0.10
Hesse	6.31	1.45	0.94	0.02	0.32	0.54	0.37	0.82	0.43
Montiers	5.02	1.11	0.83	0.03	0.25	0.46	0.35	0.68	0.39

Table 7: Total deposition of elements from Aeolian dust deposition (ADD) in association with organic matter (POM), calculated as the sum of hardly soluble ADD (H-ADD) and the released elements of the solubilized fraction S-ADD+POM in the solution of OM removal onto the four sites between April 2011 and March 2012.

The one-year analysis of the fraction S-ADD+POM was too short to give temporal trends or spatial patterns. As expected, the inputs of APD are shifted upwards relatively to those of H-ADD, between April 2011 and March 2012 (Table 7). In particular, Ca deposition rates increased: in Montiers and Hesse, Ca gained more than 300%. In Breuil and Fougères, however, the changes were not as large, revealing that the dissolved minerals S-ADD were not identical in the four sites. Hesse and Montiers had a more Ca-rich S-ADD+POM than Breuil and Fougères, what is in good agreement with the regional soils compositions and in agreement with the literature review (figure 8), contrary to the composition of H-ADD. This revealed that the solubilized fraction S-ADD+POM between April 2011 and March 2012 contained the main part of soluble Ca (79±8%), Na (61±9%) and P (86±4%) and a non negligible part of soluble K (43±9%) and Mg (39±7%).

Comparison of APD_o with the other inputs of nutrients in forest ecosystems

Classically, nutrient budgets are calculated as follows: Budget = SW+AD – WD – WH (Ranger and Turpault, 1999) [6],

where SW is the soil weathering, AD the atmospheric deposition, WD the water drainage and WH the wood harvesting. AD takes into account the elements in the <0.45 µm fraction of the mean deposition in bulk rainfall measured in openfield as well as dry deposition in throughfall. Atmospheric dry deposition was estimated using the equations defined by Ulrich (1983a). In this section, we will compare nutrients inputs by APD_o to those by atmospheric deposition and soil weathering. AD was only available in Breuil so APD_o will be compared to bulk dissolved deposition in the three other sites. Sites with available data concerning AD and SW are scarce in the literature. In our study, only the sites B and F provided such data (Legout, 2008; van der Heijden et al., Submitted). The sites H and M had only data on APD_o and dissolved deposition measured in this study (Table 8).

	Inputs (kg.ha ⁻¹ .an ⁻¹)	Ca	K	Mg	P
Breuil	Atmospheric deposition	3.7	1.6	0.8	NA
	Soil Weathering	0.2	2.9	0.5	NA
	APD _o	0.2	0.5	0.2	0.3
	Dissolved deposition 2011	1.1	0.7	0.3	0.1
Fougères	Soil Weathering	1	12.2	22.3	0.7
	APD _o	0.2	0.5	0.2	0.1
	Dissolved deposition 2011	3.4	1.3	1.8	0.1
Hesse	APD _o	0.5	0.8	0.3	0.4
	Dissolved deposition 2011	4.2	1	3.7	0.3
Montiers	APD _o	0.5	0.7	0.3	0.4
	Dissolved deposition 2011	3.1	1.6	0.4	0.6

Table 8: Comparison of the four nutrients inputs in the four study sites. Atmospheric deposition in the throughfall takes into account bulk deposition in openfield and dry deposition in throughfall. Soil weathering was calculated by the PROFILE model. APD_o is the atmospheric particulate deposition in openfield. Dissolved deposition 2011 is the bulk deposition measured simultaneously to APD_o in this study, in openfield. Atmospheric deposition was available only at the site Breuil. Soil weathering was available at the sites Breuil and Fougères. The sites Hesse and Montiers present data of this study only. NA stands for non available.

We will focus on the elements Ca, K and Mg as information on soil weathering is available.

The inputs of AD, DD and SW are more variable than those of APD_o, which are very coherent between the sites. The inputs of APD_o in P seem important in forest ecosystems as it generally brings almost as much P as dissolved deposition. The inputs of APD_o in Mg and K strongly depend on the site. They are thus almost as important as dissolved deposition in Breuil but are very minor in the other sites (except Mg in Montiers). As for Ca, APD_o is not a great contributor compared to the dissolved deposition and soil weathering, except in the site Breuil, whose soil is very poor in Ca. Thus APD_o is the third input of nutrients to forests. However it still helps increasing forest fertility, especially in P.

It also must be kept in mind that these results were obtained during two years where no major Saharan event occurred and may greatly differ during years with major Saharan event bringing nutrient bearing minerals.

4. Conclusion

This two-year study of Aeolian dust deposition in the North of France, without any major direct Saharan outbreak, revealed a homogenous annual H-ADD rate of $1.9 \pm 0.3 \text{ g.m}^{-1}.\text{year}^{-1}$ with seasonal variations: high deposition in spring and summer and low deposition in winter. Contrary to the ADD observed in the South of France, these variations are not due to the Saharan desert outbreaks. Despite these mass variations, the mineralogical composition was remarkably similar between the sites and the

sampling periods: all the samples exhibited a common basis made of dominant minerals (quartz, chlorite-like, mica, kaolinite and feldspars) and of minor minerals (interlayered clay minerals and pyroxenes). This basis seemed completed by non systematic minerals: Fe-oxides, sulfates, amphiboles, talc, gibbsite and carbonates (only in the sites on calcareous bedrock), revealed by very low intensity peaks by X-ray diffraction. As this mineralogy differs from that of local and regional soils with exogenous minerals and also from that of the Saharan desert, the origin of ADD would rather be an atmospheric background mixing particles from various origins (local and long-distance). Even if the ADD sampled in this study seems composed of an atmospheric background mixing different regional Aeolian dust, the origins of ADD in France could be specified by using a natural isotopic tracer, such as Sr.

The chemistry of the samples was greatly consistent with the mineralogy, revealing a dominance of Si, Al and Fe, contributing to $39.6 \pm 1.5\%$ of ADD in association with atmospheric organic matter (ADD-OM). These chemistry analyses revealed that the organic matter and soluble minerals (under the conditions of the sample preparation) contained $79 \pm 8\%$, $61 \pm 9\%$, $86 \pm 4\%$, $43 \pm 9\%$, $39 \pm 7\%$ of Ca, Na, P, K and Mg. However, it was impossible to distinguish which part came from soluble minerals or from organic matter. The nutrient inputs of APD_0 to forest ecosystems did not exceed 0.5, 0.8, 0.3 and 0.4 $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$ of Ca, K, Mg and P, highlighting it is a minor flux of nutrients in forests compared to those of atmospheric dissolved deposition and soil weathering (except for Ca on very acidic soils). This 2-year sampling and analysis will be pursued using a lighter protocol in order to complement the results presented here but also to analyze the long-term temporal trend of ADD in the North of France and better isolate the soluble minerals from atmospheric organic matter. Further investigations are still necessary to quantify to what extent these inputs contribute to the biogeochemical cycles of forest ecosystems.

5. Acknowledgements

Funding of the study: Andra and GIP ECOFOR

Technical support: Inra. We are also grateful to the ONF (French Office for Forest Management) for allowing the access to the study sites.

Sampling and sampling preparation: Pasclale Battung, Perrine Mathieu, Claire Pantigny, Maxime Simon, Gregory van der Heijden

Sampling analyses: Carine Cochet. We are grateful to Christophe Calvaruso for his help in the field and his useful discussion.

6. References

- Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Avila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P.M., Exposito, F., Garcia, O., Diaz, J.P., Van Dingenen, R., Putaud, J.P., 2005. Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izana and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment* 39, 4715-4728.
- Ansmann, A., Bosenberg, J., Chaikovsky, A., Comeron, A., Eckhardt, S., Eixmann, R., Freudenthaler, V., Ginoux, P., Komguem, L., Linne, H., Marquez, M.A.L., Matthias, V., Mattis, I., Mitev, V., Muller, D., Music, S., Nickovic, S., Pelon, J., Sauvage, L., Sobolewsky, P., Srivastava, M.K., Stohl, A., Torres, O., Vaughan, G., Wandinger, U., Wiegner, M., 2003. Long-range transport of Saharan dust to northern Europe: The 11-16 October 2001 outbreak observed with EARLINET. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108, 15.
- Augusto, L., Turpault, M.P., Ranger, J., 2000. Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. *Geoderma* 96, 215-237.
- Avila, A., 1996. Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain for the period 1983-1994. *Atmospheric Environment* 30, 1363-1373.
- Avila, A., Alarcon, M., Queralt, I., 1998. The chemical composition of dust transported in red rains - Its contribution to the biogeochemical cycle of a Holm oak forest in Catalonia (Spain). *Atmospheric Environment* 32, 179-191.
- Avila, A., Penuelas, J., 1999. Increasing frequency of Saharan rains over northeastern Spain and its ecological consequences. *Science of the Total Environment* 228, 153-156.
- Avila, A., QueraltMitjans, I., Alarcon, M., 1997. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 102, 21977-21996.
- Badeau, V., Dambrine, E., Walter, C., 1999. Propriétés des sols forestiers français : résultats du premier inventaire systématique. *Etude et Gestion des Sols* 6, 165-180.
- Bergametti, G., Gomes, L., Remoudaki, E., Desbois, M., Martin, D., Buat-Menard, P., 1989. Present-day transport and deposition patterns of African dusts to the northwestern Mediterranean of global atmospheric transport. In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, pp. 227-252.
- Berger, T.W., Glatzel, G., 1998. Canopy leaching, dry deposition, and cycling of calcium in Austrian oak stands as a function of calcium availability and distance from a lime quarry. *Canadian Journal of Forest Research-Revue Canadienne De Recherche Forestiere* 28, 1388-1397.
- Braun, S., Thomas, V.F.D., Quiring, R., Fluckiger, W., 2010. Does nitrogen deposition increase forest production? The role of phosphorus. *Environmental Pollution* 158, 2043-2052.
- Busenberg, E., Clemency, C.V., 1976. Dissolution kinetics of feldspars at 25degreesC and 1 atm CO₂ partial-pressure. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 40, 41-49.
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 1982. The kinetics of dissolution of dolomite in CO₂-H₂O systems at 1.5-degrees-C to 65-degrees-C and 0-atm to 1-atm pCO₂. *American Journal of Science* 282, 45-78.
- Calvaruso, C., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2006. Root-associated bacteria contribute to mineral weathering and to mineral nutrition in trees: A budgeting analysis. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 1258-1266.
- Capo, R.C., Stewart, B.W., Chadwick, O.A., 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* 82, 197-225.
- Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Magonthier, M.C., Chatenet, B., 1998. Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols. *Geophys. Res. Lett.* 25, 983-986.
- Celle-Jeanton, H., Travi, Y., Loye-Pilot, M.D., Huneau, F., Bertrand, G., 2009. Rainwater chemistry at a Mediterranean inland station (Avignon, France): Local contribution versus long-range supply. *Atmospheric Research* 91, 118-126.

- Chadwick, O.A., Derry, L.A., Vitousek, P.M., Huebert, B.J., Hedin, L.O., 1999. Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature* 397, 491-497.
- Cornelis, J.T., Delvaux, B., Cardinal, D., Andre, L., Ranger, J., Opfergelt, S., 2010. Tracing mechanisms controlling the release of dissolved silicon in forest soil solutions using Si isotopes and Ge/Si ratios. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 74, 3913-3924.
- Croisé, L., Ulrich, E., Duplat, P., Jaquet, O., 2005. Two independent methods for mapping bulk deposition in France. *Atmospheric Environment* 39, 3923-3941.
- Da Lage, A., Arnould, P., 1993. Pluies acides" et presse forestière française : 1980-1989, une information sans repères ? *Annales de Géographie* 102, 397-411.
- Dambrine, E., Pollier, B., Bonneau, M., Ignatova, N., 1998. Use of artificial trees to assess dry deposition in spruce stands. *Atmospheric Environment* 32, 1817-1824.
- De Schrijver, A., Geudens, G., Augusto, L., Staelens, J., Mertens, J., Wuyts, K., Gielis, L., Verheyen, K., 2007. The effect of forest type on throughfall deposition and seepage flux: a review. *Oecologia* 153, 663-674.
- Desboeufs, K., 2001. Processus de dissolution des aérosols atmosphériques au sein des gouttes d'eau nuageuses. Université Paris-Diderot - Paris VII, Paris.
- Diaz-Hernandez, J.L., Martin-Ramos, J.D., Lopez-Galindo, A., 2011. Quantitative analysis of mineral phases in atmospheric dust deposited in the south-eastern Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment* 45, 3015-3024.
- Diaz-Hernandez, J.L., Parraga, J., 2008. The nature and tropospheric formation of iberulites: Pinkish mineral microspherulites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 72, 3883-3906.
- Draaijers, G.P.J., VanLeeuwen, E.P., DeJong, P.G.H., Erisman, J.W., 1997a. Base-cation deposition in Europe .2. Acid neutralization capacity and contribution to forest nutrition. *Atmospheric Environment* 31, 4159-4168.
- Draaijers, G.P.J., VanLeeuwen, E.P., DeJong, P.G.H., Erisman, J.W., 1997b. Base cation deposition in Europe .1. Model description, results and uncertainties. *Atmospheric Environment* 31, 4139-4157.
- Drees, L.R., Manu, A., Wilding, L.P., 1993. Characteristics of Aeolian dusts in Niger, West-Africa *Geoderma* 59, 213-233.
- Elser, J.J., Bracken, M.E.S., Cleland, E.E., Gruner, D.S., Harpole, W.S., Hillebrand, H., Ngai, J.T., Seabloom, E.W., Shurin, J.B., Smith, J.E., 2007. Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Ecol. Lett.* 10, 1135-1142.
- Erisman, J.W., Draaijers, G.P.J., 2003. Deposition to forests in Europe: most important factors influencing dry deposition and models used for generalisation. *Environmental Pollution* 124, 379-388.
- Favez, O., Colette, A., Chiappini, L., 2010. Evaluation de l'impact sur la qualité de l'air des émissions particulières du volcan - Eyjafjallajökull au cours du mois d'Avril 2010. INERIS.
- Field, J.P., Belnap, J., Breshears, D.D., Neff, J.C., Okin, G.S., Whicker, J.J., Painter, T.H., Ravi, S., Reheis, M.C., Reynolds, R.L., 2009. The ecology of dust. *Frontiers in Ecology and the Environment* 8, 423-430.
- Fiol, L.A., Fornos, J.J., Gelabert, B., Guijarro, J.A., 2005. Dust rains in Mallorca (Western Mediterranean): Their occurrence and role in some recent geological processes. *Catena* 63, 64-84.
- Franzen, L.G., Hjelmroos, M., Kallberg, P., Brorstromlund, E., Juntto, S., Savolainen, A.L., 1994. The yellow-snow episode of northern Fennoscandia, march-1991 - a case-study of long-distance transport of soil, pollen and stable organic-compounds. *Atmospheric Environment* 28, 3587-3604.
- Frechen, M., Oches, E.A., Kohfeld, K.E., 2003. Loess in Europe - mass accumulation rates during the Last Glacial Period. *Quaternary Science Reviews* 22, 1835-1857.
- Fuglsang, K., 2002. An automatic sampler for measurement of dust-deposition rates around fugitive sources. *Journal of the Air & Waste Management Association* 52, 789-795.
- Goossens, D., 2001. The aeolian dust accumulation curve. *Earth Surface Processes and Landforms* 26, 1213-1219.
- Goossens, D., Gross, J., Spaan, W., 2001. Aeolian dust dynamics in agricultural land areas in lower Saxony, Germany. *Earth Surface Processes and Landforms* 26, 701-720.
- Goudie, A.S., Middleton, N.J., 2001. Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth-Science Reviews* 56, 179-204.
- Goudie, A.S., Middleton, N.J., 2006. *Desert Dust in the Global System*. Springer.

- Granier, A., Longdoz, B., Gross, P., Bréda, N., 2010. Réponse d'une forêt feuillue tempérée aux facteurs du climat, à la disponibilité en eau et à la gestion Ecologie 2010, Montpellier (France).
- Grousset, F.E., Biscaye, P.E., 2005. Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes. *Chem. Geol.* 222, 149-167.
- Guerzoni, S., Molinaroli, E., Chester, R., 1997. Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: Depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 44, 631-654.
- Haase, D., Fink, J., Haase, G., Ruske, R., Pecs, M., Richter, H., Altermann, M., Jager, K.D., 2007. Loess in Europe - its spatial distribution based on a European Loess Map, scale 1 : 2,500,000. *Quaternary Science Reviews* 26, 1301-1312.
- Harrison, R.M., Jones, M., 1995. The chemical-composition of airborne particles in the UK atmosphere *Science of the Total Environment* 168, 195-214.
- Hermann, L., Jahn, R., Stahr, K., 1996. Identification and quantification of dust additions in peri-Saharan soils. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of Desert Across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, pp. 173-182.
- Hladil, J., Strnad, L., Salek, M., Jankovska, V., Simandl, P., Schwarz, J., Smolik, J., Lisa, L., Koptikova, L., Rohovec, J., Bohmova, V., Langrova, A., Kocianova, M., Melichar, R., Adamovic, J., 2008. An anomalous atmospheric dust deposition event over Central Europe, 24 March 2007, and fingerprinting of the SE Ukrainian source. *Bulletin of Geosciences* 83, 175-206.
- Jacobson, M.C., Hansson, H.C., Noone, K.J., Charlson, R.J., 2000. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Reviews of Geophysics* 38, 267-294.
- Jickells, T.D., An, Z.S., Andersen, K.K., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J.J., Boyd, P.W., Duce, R.A., Hunter, K.A., Kawahata, H., Kubilay, N., laRoche, J., Liss, P.S., Mahowald, N., Prospero, J.M., Ridgwell, A.J., Tegen, I., Torres, R., 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science* 308, 67-71.
- Johnson, D.W., Turner, J., Kelly, J.M., 1982. The effects on acid-rain on forest nutrient status. *Water Resources Research* 18, 449-461.
- Johnson, M.S., Meskhidze, N., Kiliyanpilakkil, V.P., Gasso, S., 2011. Understanding the transport of Patagonian dust and its influence on marine biological activity in the South Atlantic Ocean. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 2487-2502.
- Kandler, K., Benker, N., Bundke, U., Cuevas, E., Ebert, M., Knippertz, P., Rodriguez, S., Schutz, L., Weinbruch, S., 2007. Chemical composition and complex refractive index of Saharan Mineral Dust at Izana, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy. *Atmospheric Environment* 41, 8058-8074.
- Kufmann, C., 2006. Measurement and climatic control of eolian sedimentation on snow cover surface in the Northern Calcareous Alps (Wetterstein-, Karwendel and Berchtesgadener Alps, Germany). *Zeitschrift Fur Geomorphologie* 50, 245-268.
- Kurtz, A.C., Derry, L.A., Chadwick, O.A., 2001. Accretion of Asian dust to Hawaiian soils: Isotopic, elemental, and mineral mass balances. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 65, 1971-1983.
- Lawrence, C.R., Neff, J.C., 2009. The contemporary physical and chemical flux of aeolian dust: A synthesis of direct measurements of dust deposition. *Chem. Geol.* 267, 46-63.
- Legout, A., 2008. Cycles biogéochimiques et bilans de fertilité minérale en hêtraies de plaine. Thèse en Sciences Forestières. AgroParisTech, Nancy, p. 283.
- Lequy, É., Conil, S., Turpault, M.-P., 2012. Impacts of Aeolian dust deposition on European forest sustainability: A review. *Forest Ecology and Management* 267, 240-252.
- Levy, M., 1995. International Co-operation to Combat Acid Rain. In: Bergesen, H.O., Parmann, G., Thommessen, O.B. (Eds.), *Green Globe Yearbook of International Co-operation on Environment and Development 1995*. Oxford University Press, Oxford, pp. 59-68.
- Likens, G.E., Driscoll, C.T., Buso, D.C., 1996. Long-term effects of acid rain: Response and recovery of a forest ecosystem. *Science* 272, 244-246.
- Lin, F.C., Clemency, C.V., 1981. Dissolution kinetics of phlogopite .1. Closed system *Clays and Clay Minerals* 29, 101-106.
- Longhurst, J.W.S., Raper, D.W., Lee, D.S., Heath, B.A., Conlan, B., King, H.J., 1993. Acid deposition - a select review 1852-1990 .1. Emissions, transport, deposition, effects on fresh-water systems and forests. *Fuel* 72, 1261-1280.

- Lovett, G.M., 1994. Atmospheric Deposition Of Nutrients And Pollutants In North-America - An Ecological Perspective. *Ecol. Appl.* 4, 629-650.
- Loye-Pilot, M.D., 1995. Impact géologique, géochimique et écologique des apports atmosphériques. *Bulletin A.P.B.G* 1, 83-107.
- Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M., 1996. Saharan dust input to the western Mediterranean: an eleven years record in Corsica. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of African Dust Across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, pp. 191-199.
- Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M., Morelli, J., 1986. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature* 321, 427-428.
- Loye-Pilot, M.D., Morelli, J., 1988. Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols. *Journal of Aerosol Science* 19, 577-585.
- Mahowald, N., Jickells, T.D., Baker, A.R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C.R., Bergametti, G., Bond, T.C., Chen, Y., Cohen, D.D., Herut, B., Kubilay, N., Losno, R., Luo, C., Maenhaut, W., McGee, K.A., Okin, G.S., Siefert, R.L., Tsukuda, S., 2008. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. *Global Biogeochemical Cycles* 22, GB4026.
- Mahowald, N.M., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R.A., Jickells, T.D., Kubilay, N., Prospero, J.M., Tegen, I., 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 19, GB4025.
- Mantau, U., Steierer, F., Verkerk, H., Lindner, M., Anttila, P., Asikainen, A., Oldenburger, J., Leek, N., Prins, K., 2010. EUwood - Real potential for changes in growth and use of EU forests. Final report. Hamburg/Germany, p. 160.
- Mareschal, L., 2008. Effet des substitutions d'essences forestières sur l'évolution des sols et de leur minéralogie : bilan après 28 ans dans le site expérimental de Breuil (Morvan). Thèse en Géosciences. Université Henri Poincaré, Nancy, p. 332.
- Mattsson, J.O., Nihlen, T., 1996. The transport of Saharan dust to southern Europe: A scenario. *Journal of Arid Environments* 32, 111-119.
- Mayewski, P.A., Meeker, L.D., Morrison, M.C., Twickler, M.S., Whitlow, S.I., Ferland, K.K., Meese, D.A., Legrand, M.R., Steffensen, J.P., 1993. Greenland ice core signal characteristics - an expanded view of climate-change. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 98, 12839-12847.
- Menut, L., Chiapello, I., Moulin, C., 2009. Predictability of mineral dust concentrations: The African Monsoon Multidisciplinary Analysis first short observation period forecasted with CHIMERE-DUST. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 114.
- Meybeck, M., 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. *Ass. Int. Hydrol. Sci. Publ* 141, 173-192.
- Muhs, D.R., Budahn, J.R., Prospero, J.M., Carey, S.N., 2007. Geochemical evidence for African dust inputs to soils of western Atlantic islands: Barbados, the Bahamas, and Florida. *J. Geophys. Res.-Earth Surf.* 112, 26.
- Negrel, P., Roy, S., 1998. Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study. *Appl. Geochem.* 13, 941-952.
- Nickovic, S., Kallos, G., Papadopoulos, A., Kakaliagou, O., 2001. A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106, 18113-18129.
- Okin, G.S., Mahowald, N., Chadwick, O.A., Artaxo, P., 2004. Impact of desert dust on the biogeochemistry of phosphorus in terrestrial ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles* 18, GB2005.
- Ozanne, C.M.P., Anhof, D., Boulter, S.L., Keller, M., Kitching, R.L., Korner, C., Meinzer, F.C., Mitchell, A.W., Nakashizuka, T., Dias, P.L.S., Stork, N.E., Wright, S.J., Yoshimura, M., 2003. Biodiversity meets the atmosphere: A global view of forest canopies. *Science* 301, 183-186.
- Pédro, G., Dercourt, J., Gaillardet, J., Berthelin, J., 2007. Rapport sur la Science et la Technologie N° 27 - Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux. Edp Sciences.
- Petroff, A., Mailliat, A., Amielh, M., Anselmet, F., 2008. Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part I: Review of present knowledge. *Atmospheric Environment* 42, 3625-3653.

- Pett-Ridge, J.C., 2009. Contributions of dust to phosphorus cycling in tropical forests of the Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Biogeochemistry* 94, 63-80.
- Pett-Ridge, J.C., Derry, L.A., Barrows, J.K., 2009. Ca/Sr and Sr-87/Sr-86 ratios as tracers of Ca and Sr cycling in the Rio Icacos watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Chem. Geol.* 267, 32-45.
- Piot, C., 2011. Polluants atmosphériques organiques particulaires en Rhône-alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions. Thèse en Chimie. Université de Grenoble, Grenoble, p. 294.
- Plaisance, H., Galloo, J.C., Guillermo, R., 1997. Source identification and variation in the chemical composition of precipitation at two rural sites in France. *Science of the Total Environment* 206, 79-93.
- Prodi, F., Fea, G., 1979. Case of transport and deposition of Saharan dust over the Italian peninsula and Southern Europe *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres* 84, 6951-6960.
- Prospero, J.M., 1979. Dust from the Sahara. *Natural History* 88, 54-61.
- Prospero, J.M., Nees, R.T., Uematsu, M., 1987. Deposition rate of particulate and dissolved aluminum derived from Saharan dust in precipitation at Miami, Florida. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 92, 14723-14731.
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.
- Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitznerberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Loschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology-3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment* 44, 1308-1320.
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Perez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., Kocak, M., 2009. Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 4575-4591.
- Rademacher, P., Khanna, P.K., Eichhorn, J., Guericke, M., 2009. Tree Growth, Biomass, and Elements in Tree Components of Three Beech Sites. In: Brumme, R., Khanna, P.K. (Eds.), *Functioning and Management of European Beech Ecosystems*. Springer, Berlin, pp. 105-136.
- Ranger, J., Colin-Belgrand, M., Nys, C., 1995. Le cycle biogéochimique des éléments majeurs dans les écosystèmes forestiers. *Etude et Gestion des Sols* 2, 119-134.
- Ranger, J., Marques, R., Colin-Belgrand, M., Flammang, N., Gelhaye, D., 1996. La Dynamique d'incorporation d'éléments nutritifs dans un peuplement de Douglas (*Pseudotsuga menziesii* Franco). Conséquences pour la gestion sylvicole. *Revue Forestière Française* XLVIII, 167-183.
- Ranger, J., Turpault, M.P., 1999. Input-output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management. *Forest Ecology and Management* 122, 139-154.
- Reinap, A., Wiman, B.L.B., Svenningsson, B., Gunnarsson, S., 2009. Oak leaves as aerosol collectors: relationships with wind velocity and particle size distribution. Experimental results and their implications. *Trees-Structure and Function* 23, 1263-1274.
- Rodrigo, A., Avila, A., 2002. Dry deposition to the forest canopy and surrogate surfaces in two Mediterranean holm oak forests in Montseny (NE Spain). *Water Air and Soil Pollution* 136, 269-288.
- Rogora, M., Mosello, R., Marchetto, A., 2004. Long-term trends in the chemistry of atmospheric deposition in Northwestern Italy: the role of increasing Saharan dust deposition. *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.* 56, 426-434.
- Sanusi, A., Wortham, H., Millet, M., Mirabel, P., 1996. Chemical composition of rainwater in eastern France. *Atmospheric Environment* 30, 59-71.
- Saxena, P., Hildemann, L.M., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* 24, 57-109.

- Schmitt, A.D.S., Stille, P., 2005. The source of calcium in wet atmospheric deposits: Ca-Sr isotope evidence. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 69, 3463-3468.
- Schutz, L., Sebert, M., 1987. Mineral aerosols and source identification. *Journal of Aerosol Science* 18, 1-10.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change* Second Edition. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Seinfeld, J.H., Pankow, J.F., 2003. Organic atmospheric particulate material. *Annual Review of Physical Chemistry* 54, 121-140.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33, 173-182.
- Soderberg, K., Compton, J.S., 2007. Dust as a nutrient source for fynbos ecosystems, South Africa. *Ecosystems* 10, 550-561.
- Sow, M., Goossens, D., Rajot, J.L., 2006. Calibration of the MDCO dust collector and of four versions of the inverted frisbee dust deposition sampler. *Geomorphology* 82, 360-375.
- Stachurski, A., Zimka, J.R., 2000. Atmospheric input of elements to forest ecosystems: a method of estimation using artificial foliage placed above rain collectors. *Environmental Pollution* 110, 345-356.
- Staelens, J., Houle, D., De Schrijver, A., Neirynck, J., Verheyen, K., 2008. Calculating dry deposition and canopy exchange with the canopy budget model: Review of assumptions and application to two deciduous forests. *Water Air and Soil Pollution* 191, 149-169.
- Stoorvogel, J.J., VanBreemen, N., Janssen, B.H., 1997. The nutrient input by Harmattan dust to a forest ecosystem in Cote d'Ivoire, Africa. *Biogeochemistry* 37, 145-157.
- Stuut, J.B., Smalley, I., O'Hara-Dhand, K., 2009. Aeolian dust in Europe: African sources and European deposits. *Quaternary International* 198, 234-245.
- Sverdrup, H., Warfvinge, P., 1993. Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE. *Appl. Geochem.* 8, 273-283.
- Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R., Kallberg, P., 1992. Saharan Dust in the Amazon Basin. *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.* 44, 133-149.
- Tanaka, T.Y., Chiba, M., 2006. A numerical study of the contributions of dust source regions to the global dust budget. *Global and Planetary Change* 52, 88-104.
- Ulrich, B., 1983. Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO₂, alkali and earth alkali cations and chloride. Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems, 33-45.
- Ulrich, E., LeLong, N., Lanier, M., Schneider, A., 1998. Regional differences in the relation between monthly precipitation and bulk concentration in France (renecofor). *Water Air and Soil Pollution* 102, 239-257.
- van der Heijden, G., Legout, A., Pollier, B., Turpault, M.P., Ranger, J., Dambrine, E., Submitted. Sustainability of broadleaved forest nutrition facing reduced atmospheric deposition - A case study in the Morvan Mountains. *Forest Ecology and Management*.
- Vanderstraeten, P., Lenelle, Y., Meurrens, A., Carati, D., Brenig, L., Delcloo, A., Offer, Z.Y., Zaady, E., 2008. Dust storm originate from Sahara covering Western Europe: A case study. *Atmospheric Environment* 42, 5489-5493.
- Verheijen, F.G.A., Jones, R.J.A., Rickson, R.J., Smith, C.J., 2009. Tolerable versus actual soil erosion rates in Europe. *Earth-Science Reviews* 94, 23-38.
- Yao, T.D., Wu, G.J., Pu, J.C., Jiao, K.Q., Huang, C.L., 2004. Relationship between calcium and atmospheric dust recorded in Guliya ice core. *Chinese Science Bulletin* 49, 706-710.
- Yttri, K.E., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J.N., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M.C., Forster, C., Hanssen, J.E., Hansson, H.C., Jennings, S.G., Maenhaut, W., Putaud, J.P., Tørseth, K., 2007. Elemental and organic carbon in PM₁₀: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 5711-5725.
- Yttri, K.E., Aas, W., Tørseth, K., Fiebig, M., Fjæraa, A.M., Tsyro, S., Simpson, D., Robert Bergström, Marečková, K., Wankmüller, R., Klimont, Z., Jens Borken-Kleefeld, Cavalli, F., Putaud, J.-P., Schultz, M., Querol, X., Alastuey, A., Amato, F., Cusack, M., Reche, C., Karanasiou, A., Viana, M., Moreno, T., Pey, J., Pérez, N., Laj, P., Wiedensohler, A., 2011. Transboundary particulate matter in Europe Status report 2011 Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, p. 129.

Zender, C.S., Bian, H.S., Newman, D., 2003. Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108.

Relationship between atmospheric dissolved deposition and Aeolian Dust deposition in French forests

Émeline Lequy^{1,3}, Manuel Nicolas², Sébastien Conil³, Marie-Pierre Turpault¹

1 : INRA (BEF) Route d'Amance, F-54280 Champenoux, France

2 : Office National des Forêts Direction technique et commerciale bois Département recherche, Bâtiment B, Boulevard de Constance, F-77300 Fontainebleau, France

3 : DRD - Observation Surveillance, Observatoire Pérenne de l'Environnement, Centre Meuse - Haute Marne, F- 55290 Bure, France

Article en preparation

Abstract

A large database of the French network RENECOFOR, gathering ionic deposition of 27 sites near forests during 236 4-weeks periods was used to determine the non sea salt deposition over France. Due to the contribution of southern air masses from Mediterranean Sea and Saharan desert to calcium deposition observed in this network, this study gave a particular attention to Ca. Periods of high non sea salt Ca deposition (*i.e.* higher than the average nssCa deposition for each site) were compiled and revealed nssCa deposited preferentially between May and August, even in Northern sites where lower Ca deposition than in Southern sites was noticed in RENECOFOR. These results were consistent with the observations of sand deposition in RENECOFOR and highlighted a relationship between sand and nssCa deposition. In particular the sand deposition periods of May 2000 and June 2008 corresponded to massive nssCa depositions in most of the sites RENECOFOR. In addition, during the period of June 2008, an air mass from Sahara with a high atmospheric load moved over France. Mineralogical and chemical analyses highlighted that the nssCa deposition of this period originated in Saharan dust. To better quantify this relationship, in four sites of the networks SOERE F-ORE-T and OPE, Aeolian dust was specifically sampled as well as dissolved deposition: encouraging relationships were found between depositions of Aeolian dust, nssCa and nssMg with ratios depending on the regions, suggesting nssCa or nssMg could be used as a proxy for Aeolian Dust deposition in regions where it is not monitored and in a retrospective approach in order to calculate the nutrient flux of this unknown input, in particular in case of huge sand deposition periods.

Contents

1. Introduction.....	155
2. Sampling networks, collection and preparation procedures and methodology.....	158
2.1. Sampling networks.....	158
2.2. Material and sampling of dissolved deposition and ADD in the two networks	160
2.3. Analyses of wet deposition	161
2.4. Calculations of the marine and non marine contribution to the total dissolved deposition with the Na-ratios method.....	161
2.5. Study of the periods of sand deposition and of high nssCa deposition	163
2.6. Analyses of the Aeolian dust episode of May 2008	163
3. Results and discussion	164
3.1. The non sea salt contribution and the origin of calculated nssCa.....	164
3.2. Non marine contribution to Ca dissolved deposition in the 27 sites RENECOFOR.....	165
3.3. Sand deposition and dissolved deposition in the 27 sites RENECOFOR	166
3.4. Relationship between Ca dissolved deposition and H-ADD deposition and suggestion of a proxy	170
4. Conclusion.....	173
5. Acknowledgements	173
6. References.....	174

1. Introduction

Atmospheric deposition is the downward flux of dissolved and suspended particulate matter components from the atmosphere to the surface. This deposition flux plays an important role in natural ecosystems: the negative effects of acidic deposition on ecosystems have received considerable attention, in particular in forests (Johnson et al., 1982; Longhurst et al., 1993), leading to international will to reduce acidification-induced damages (Levy, 1995), but atmospheric deposition is also known for its positive impacts on various ecosystems: it increases the alkalinity in rivers and lakes (Meybeck, 1983; Rogora et al., 2004), brings iron and phosphorus in oceans (Jickells et al., 2005; Mahowald et al., 2005; Mahowald et al., 2008), and nutrients in forests (Likens et al., 1996; Avila et al., 1998; Pett-Ridge, 2009).

Atmospheric deposition is made of a continuum from dissolved to particulate matter; studies generally set a limit between dissolved and particulate deposition at 0.45 μm , *i.e.* the size of the filters pores. Atmospheric deposition has natural marine and terrestrial origins, to which adds an anthropogenic component mostly since the industrial revolution (Negrel and Roy, 1998). The marine source contributes through sea salt spray. The anthropogenic components are mostly due to the industrial and agricultural activities, traffic emissions and biomass burning. The terrestrial component is composed of naturally wind-blown soil particles emitted by soil erosion and during volcanic eruptions, as well as organic aerosols emitted by continental ecosystems, and pollens. Local soils and remote terrains contribute to the terrestrial mineral components of atmospheric particles, mostly during field works for

the former and during favorable meteorological conditions for the latter. Desert regions are the world's largest source of Aeolian dust influencing climate but also marine and continental ecosystems in many regions. For example, the Sahara desert emits large pulses of dust that are transported to Europe and South America up to several times a year depending on the meteorological conditions (Swap et al., 1992; Loye-Pilot and Martin, 1996; Avila and Penuelas, 1999).

In France, atmospheric dissolved deposition has been monitored since 1992 in forest ecosystems by the RENECOFOR network (REseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers), where Ulrich and coauthors (1998) highlighted this deposition depended on the precipitation amount. Previous studies assessed the marine, terrestrial or anthropogenic contributions to dissolved deposition in France by discriminating groups formed by means of major elements: marine sources influenced samples are marked by dissolved and non dissolved salts (mainly based on Na, Cl and Mg), terrestrial sources by dissolved Ca, K and HCO_3 and particles, while the anthropogenic sources are marked by dissolved NO_3 and SO_4 and composites aerosols of sulfate, nitrate and black carbon (Meybeck, 1983; Sanusi et al., 1996; Plaisance et al., 1997; Celle-Jeanton et al., 2009).

This source attribution classification surely is a raw estimation (with clear limitations) as it does not take into account the multiple origins of several elements: Ca is emitted by cement factories and traffic but is also present in sea spray, Cl is emitted by the paper industry and sea salt spray, K by biomass and fossil fuel burning as well as, in a minor part, by sea salt spray, and SO_4 by industry and sea salt spray (Meybeck, 1983; Sanusi et al., 1996). The data from the network RENECOFOR suggested that the major influence of the northern regions was the Atlantic Ocean, even up to eastern regions near Germany and Switzerland, while the southern regions are mostly influenced by air masses from Mediterranean Sea (Ulrich et al., 1998). Croisé and coauthors (2005) determined the spatialization of typically marine elements Na, Cl and Mg. These three elements presented the same decreasing deposition gradient over France from the French west coast and the southeastern coast to the Northeastern frontiers with Belgium and Germany. In addition to that, terrestrial and anthropogenic contributions were regionally or locally responsible for great variations. Thus, the deposition of SO_4 and NO_3 was high in forests far from direct polluting zones, such as in the Vosges Mountains, while forests in Brittany and near Paris received lower NO_3 deposition. The deposition of SO_4 and NO_3 was also related to the distance to ocean, the type of agriculture and the type of forest (Croisé et al., 2005). Calcium presented a decreasing gradient from south to north with a clear preferential deposition in southeastern France: this seems to be related to air masses from the Sahara and/or local emissions from a calcareous plain (Croisé et al., 2005), suggesting a close relationship between Ca deposition and atmospheric terrestrial particulate load in this region. The case of magnesium is particular, as it is an ambivalent element associated with Cl in coastal regions and with carbonates in regions with dolomite geology as found in the United Kingdom and might also be partly related to terrestrial particles (Harrison and Jones, 1995).

The atmospheric solid mineral particles of terrestrial origin are often referred to as Aeolian Dust. They are transported in the atmosphere where they transform and partly dissolve, contributing indeed to the dissolved atmospheric deposition: CaCO_3 for example is known to contribute to the Ca concentration in the rainfall (Loye-Pilot and Morelli, 1988; Negrel and Roy, 1998). While Saharan dust traveled to Europe, it is partly dissolved and transformed and can be deposited mainly through wet processes causing red rain events (Diaz-Hernandez and Parraga, 2008). Such events are much frequent in the Mediterranean region (Spain and Corsica) but may occur in much northern location such as Scandinavia in some extraordinary cases (Franzen et al., 1994). Moreover, dissolved Ca was also suggested to be used as a proxy of Aeolian dust deposition (ADD) in ice cores coming from Greenland or Antarctic (Mayewski et al., 1993; Yao et al., 2004).

Despite these first results, the relationship between dissolved deposition and particulate deposition in France, particularly in the Northern regions, still need to be investigated. Indeed, while dissolved atmospheric deposition is extensively sampled and analyzed, ADD has only been poorly studied in the past. The study of ADD is often limited by the difficulty to get samples and data. To our knowledge, only some twenty studies in the world were carried out to quantify ADD, despite its potential nutrient inputs to poor ecosystems, such as forests on acidic or poor soils (Lequy et al., 2012). In such forests, the atmospheric inputs have been generally restricted to the dissolved atmospheric deposition, which has thus been systematically measured. Usually, dissolved deposition is sampled using bulk collectors that mix ions deposition during a rain episode (wet deposition), without any rain (dry deposition) and by fog (occult deposition). Bulk atmospheric deposition includes these three depositions made of dissolved ions as well as solid particles. However, in most cases, the analyses are restricted to dissolved deposition as they are performed after filtration at $0.45 \mu\text{m}$ excluding solid deposition and thus ADD. Aerosol deposition, including ADD, is mainly mentioned in studies of dry deposition, whereas wet deposition was evidenced to be the main way of ADD (Prodi and Fea, 1979; Prospero et al., 1987). Atmospheric deposition is subject to great spatio-temporal variability as it depends on the aerosol loads and deposition processes, particularly precipitation, which is highly variable.

This paper aims at characterizing the terrestrial atmospheric deposition in France and at specifying the relationship between ADD and dissolved deposition of terrestrial origin. In particular, due to the particularity of Ca in southeastern France (Croisé et al., 2005), we focused this study on the comparison of Ca deposition between ADD and dissolved deposition. Thus we used the former results from the RENECOFOR studies as well as the large concentrations database of this network to first specify the relative contribution of marine and non marine sources to total deposition; then spatio-temporal variations of dissolved deposition from terrestrial origin were studied with regard to Aeolian dust deposition periods. As most networks dedicated to the atmospheric deposition are centered on the dissolved components we also evaluated the use of a proxy for ADD based on chemical composition of dissolved deposition in four sites dedicated to this study.

2. Sampling networks, collection and preparation procedures and methodology

From a large database of concentrations from samples collected at 27 French forest sites during 18 years, we calculated and studied the bulk deposition of dissolved elements using correlations to reveal stoichiometry and indicate common sources, whether marine, terrestrial or anthropogenic. We could also determine the contribution of the marine and terrestrial sources to bulk dissolved deposition, and looked in details to a Saharan dust deposition episode in late May 2008. We then added a different and independent dataset from 2 years sampling of concomitant rain concentrations and ADD at four French forest sites to suggest a dissolved terrestrial element based indicator of ADD in France.

2.1. Sampling networks

Precipitations were collected in two different networks of metropolitan France (figure 1):

- 27 sites in the monitoring network RENECOFOR (National Network for the long term Monitoring of Forest Ecosystems), managed by the ONF (the French national forest agency) between 1992 and 2010: CHP 40, CHP 59, CHS 35, CHS 41, CPS 77, DOU 71, EPC 08, EPC 63, EPC 74, EPC 87, HET 30, HET 54a, HET 64, PL 20, PM 17, PM 40c, PM 72, PM 85, PS 44, PS 67a, PS 76, SP 05, SP 11, SP 25, SP 38, SP 57 and SP 68;
- 4 sites of the SOERE F-ORE-T (long-term observation and experiment system for the environmental research that studies the functioning of forest ecosystems), managed by the laboratory BEF of the Inra (National institute of Agronomic research) between December 2009 and August 2011: Montiers-sur-Saulx¹³ (M), Hesse¹⁴ (H), Fougères (F) and Breuil-Chenue (B).

The 27 RENECOFOR sites are presented in detail by Ulrich et al. (1998). Briefly, these sites were all set up in forested areas in edges or clearings of forests and are distant between 4 and 44 km from urban and industrial pollution sources. However, a diffuse agricultural source was shown to contribute to precipitations compositions in several regions (Ulrich et al., 1998). Croisé and coauthors (2005) distinguished 9 coastal sites under direct influence of the sea (CHP 59, PS 76, CHS 35, PS 44, PM 85, PM 17, PM 40, CHP 40 and HET 64), while the 16 other sites were classified as continental.

The 4 F-ORE-T sites are distant between 500 m to 20 km to the edge of the forests, what keeps them from direct pollution and are far from urban pollution: the sites H and F had a collector on a tower

¹³The experimental site Montiers-sur-Saulx is managed in collaboration between Andra and INRA and is also part of the SOERE OPE (Permanent Environment Observatory)

¹⁴ The experimental site Hesse is managed by the laboratory EEF from INRA

above canopy, and the sites B and M had collectors in clearings. The site H is 5 km away from a cement factory.

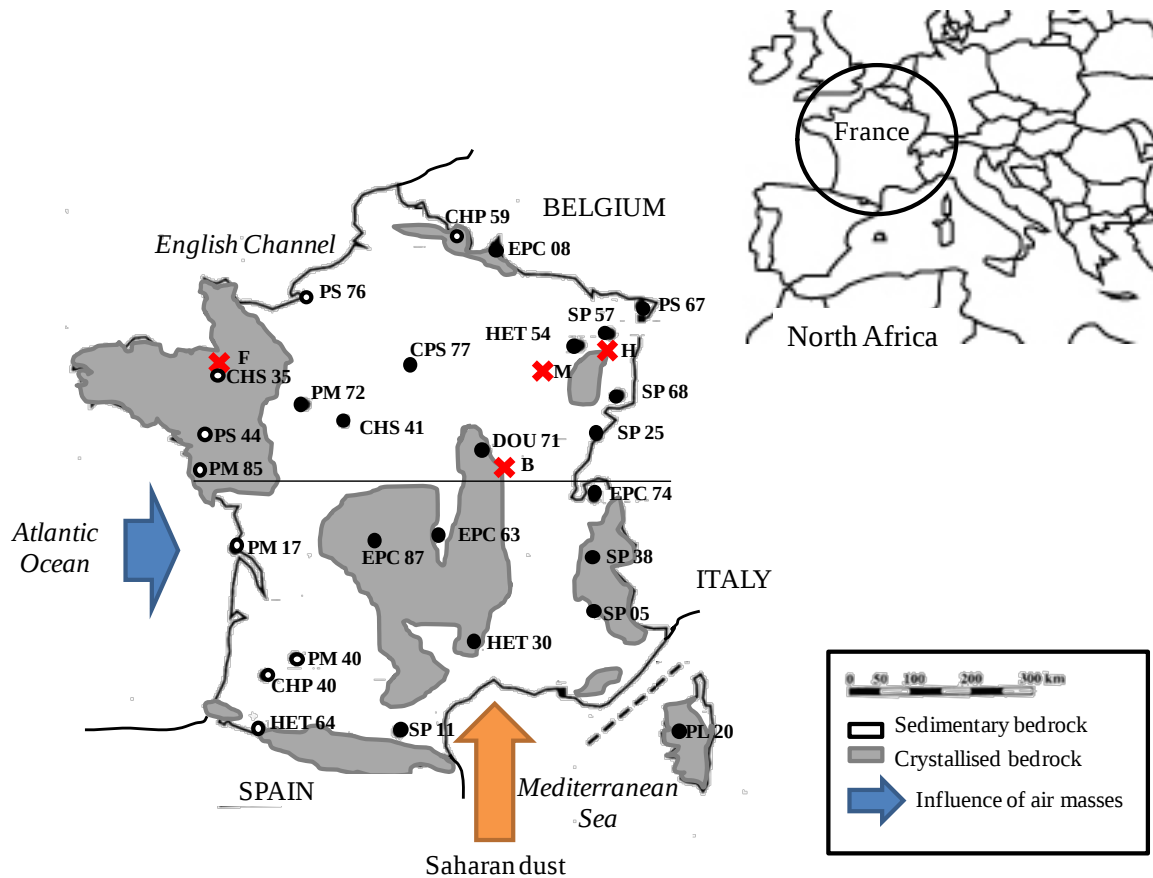


Figure 1: location of the 27 sampling sites of the RENECOFOR network (circles) and of the 4 sampling sites of the SOERE F-ORE-T used in this study (crosses), situation of France relatively to air mass broad trajectories and to Africa. The horizontal line separates northern from southern sites. White-filled circles are the 9 coastal sites under direct influence of the sea.

These two networks are spatially distributed over France and soil and climate conditions are different. Bedrocks belong to different types: sedimentary bedrocks with mainly limestone and crystallized ones (Figure 1). The climatic conditions greatly vary from the South West to North East: Atlantic Ocean wet and cool air masses influences decreasing from SW to NE. The Mediterranean area experiences a very specific climate with cool winters contrasting with hot and dry summers. While oceanic air masses may travel over France mostly from W to E and bringing some depression, Northerly and easterly winds may bring drier air masses influenced by the Eastern European terrain. During some specific meteorological conditions southerly flow from the Mediterranean Sea might travel over France from S to N and may be loaded with Saharan Dust that may deposit if rain episodes are met.

2.2. Material and sampling of dissolved deposition and ADD in the two networks

Dissolved deposition in the RENECOFOR network

A complete description of the sampling materials and procedures used in the RENECOFOR network is given in Ulrich et al. (1998). Briefly, bulk samplers were used to collect weekly samples. They are made of polyethylene funnels (20 cm diameter) that lead the water directly into the sampling bottle. A nylon sieve is used to prevent the sample pollution by coarse vegetal debris and insects. After taking a sample, the equipment is rinsed intensively with deionized water and dried. The weekly amount of precipitation is measured separately with a rain gauge. The sampling bottles are stored at 4°C near the sampling site; every four weeks, the bottles are sent to the central analysis laboratory, where they are pooled in proportion to the weekly precipitation to get a 4-week composite sample. Then the composite sample is filtered at 0.45 µm and stored at 4°C and analyzed.

ADD and dissolved deposition in the F-ORE-T network

In the F-ORE-T sites, similar bulk samplers as those of the RENECOFOR network with a PE funnel (53 cm diameter) are used to collect ADD and dissolved fraction. Every four weeks the deposition volume is measured onsite and a sample is taken from the top of the bottle to represent the dissolved fraction. This sample is then filtered at 0.45 µm, stored at 4°C and analyzed. As the particles have sedimented toward the bottom of the bottle, the collection bottle is siphoned to reduce the water volume taking great care to prevent any artificial removal of the particles. The bottle is then brought back to the lab where the particles are isolated according to the protocol hereafter. The bottle is then washed with a detergent and intensively rinsed with deionized water. The sites B and M had 4 collectors and the sites F and H had just one. In the site B, the samples were pooled in one sample per month. In the site M, the samples were treated individually from December 2009 to November 2010 and from April to May 2011, and were pooled in one sample per month from December 2010 to March 2011 and from June to August 2012.

The complete description of the particles extraction from the dissolved deposition protocol is detailed in (Lequy et al., in prep.). Briefly, the collection bottle is first siphoned to reduce the water volume, then transferred into centrifugation flasks and thoroughly rinsed with deionized water and ultrasonic tool. This rinsing water was also transferred into a centrifugation flask. The sample was centrifuged during 40 min at 3500 RPM. The supernatant was thrown out and the sample was transferred into a boron silicate beaker and placed on warming plates at 35°C. Twenty mL of H₂O₂ were added three times a week until total removal of organic matter, then the beaker was transferred again into centrifugation flasks, centrifuged at 3000 RPM during 40 min, the supernatant was thrown out, the

sample was transferred into a 4-mL plastic bucket and oven-dried at 35°C. The dried sample was then weighted.

2.3. Analyses of wet deposition

The elements Ca, Cl, K, Mg, Na, NH₄, SO₄ and NO₃ were analyzed in the RENECOFOR samples by ion chromatography according to the French norm AFNOR T90-042 (1988) and to the international norm ISO/CD 10304-5 (1995). HCO₃ has been titrated since 2007. For further details, please refer to Ulrich et al. (1998). In addition, the presence of sand in the samples was recorded.

The base cations (Ca, K, Mg, and Na) of the F-ORE-T samples were analyzed by ICP-AES (Agilent Technologies 700 series ICP-OES) with uncertainties of measurement less than 10%.

Since we deal with atmospheric deposition, we prefer to express our results, which basically are fluxes of deposition on a surface, in grams per square meters per sampling period (28 days) (g.m⁻²). For each element and for ADD, in each site and each sampling period, deposition fluxes were calculated by multiplying the concentration (mg.L⁻¹) with the rain amount (L.m⁻²) collected over a 4 weeks period.

2.4. Calculations of the marine and non marine contribution to the total dissolved deposition with the Na-ratios method

The Na-ratios method applied to the database of the RENECOFOR network

The first objective was to exclude the marine contribution from the total deposition of each element to get the non marine contribution that contains the terrestrial fraction mixed with the anthropogenic one. Only NO₃ and NH₄ were considered as totally anthropogenic and were not concerned by these calculations.

Thus Na, which was also analyzed in the sites F-ORE-T, was used as the marine reference in the coastal sites to determine the marine contribution of the elements (Negrel and Roy, 1998). To do so, ratios between marine Na and the considered elements were calculated from the highest values of Na corresponding to the low values of the considered elements that formed a straight line (figure 2). Such points were extracted in the coastal sites and extrapolated for lower Na values, giving marine ratios for the elements Ca, Mg, K, HCO₃ and SO₄

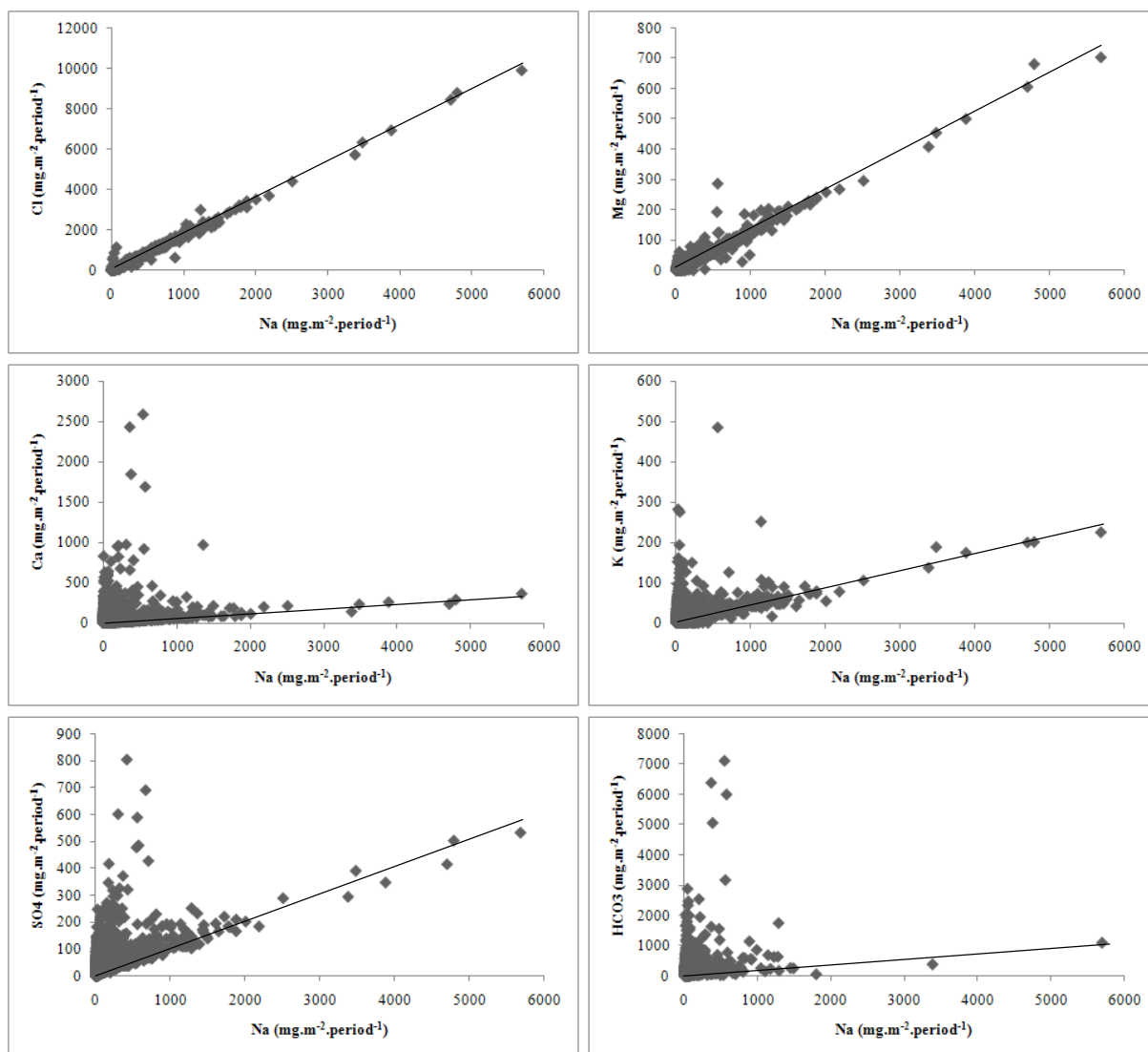


Figure 2: relationships between the dissolved deposition of marine element Na with Cl, Mg, Ca, K, SO₄ and HCO₃ in the 27 sites during the 236 4-weeks sampling periods in the network RENECOFOR. The lines indicate which values were extracted to calculate sea salt ratios of Na with the other elements.

The ratios of each element with Na better described the sea salt contribution in the sites RENECOFOR during the monitoring period than values found in the literature in other places and periods. Thus, these ratios were used to calculate the sea salt contribution of each element to the total deposition as follows:

$$ssX = x_{Na} * X \quad (1)$$

where ssX is the sea salt contribution of Ca, Mg, K, HCO₃ and SO₄, x_{Na} is the ratio X/Na (table) and X the total deposition of the element. Then the non sea salt contribution is calculated as follows:

$$nssX = X - ssX \quad (2)$$

If nssX is negative, then the sea salt value is assumed to contribute to 100% to the bulk deposition and the non sea salt contribution is considered null.

To get these correlations as well as those between nssCa, nssMg and ADD, we used simple linear regressions. The intercept was always negligible so we present results without any intercept. The correlation coefficient was thus slightly lower than with an intercept.

Ratios used in the calculations of sea salt and non sea salt contributions in this study

Reference	Place	Ca/Na	Mg/Na	K/Na	HCO ₃ /Na	SO ₄ /Na	Cl/Na
This study	France	0.06	0.13	0.04	0.2	0.11	1.69
Savenko (1976)	World	0.14	0.13	0.05	0.14	0.63	1.79
Meybeck(1983)	France	0.028	0.118	0.017	-	0.024	1.54
Savenko (1976)	Sea water	0.03	0.10	0.03	0.01	0.21	1.80

Table 1: Mass ratios between Na and Ca, Mg, K, HCO₃ and SO₄ dissolved deposition of marine origin in this study and two previous studies in France and worldwide, and comparison with those in sea water.

The ratio Na:Cl was remarkably constant over the 27 sites and the 18 years (1.69 ± 0.07), indicating no preferential deposition in space and validating the use of Na as marine reference. These ratios were however different of those in previous studies in the world and in France (table 1), as well as those in seawater. We thus considered our results were more suitable for our study so we used our calculated ratios to determine the non sea salt contribution to atmospheric dissolved deposition.

2.5. Study of the periods of sand deposition and of high nssCa deposition

The presence of sand in the samples was recorded in the RENECOFOR database. This allowed selecting the periods of sand deposition in the 27 sites of this network, which were then studied apart. The detection of high nssCa deposition periods was made on the following criterion: in each site, the threshold value was the mean nssCa deposition calculated from the 236 sampling periods. Periods during which nssCa deposition is higher than its mean were considered as high nssCa deposition periods. We then compiled the 27 sites during the 236 periods and selected synchronic periods when at least 15 sites had high nssCa deposition.

2.6. Analyses of the Aeolian dust episode of May 2008

Before this study began, an important Saharan dust event occurred over Europe at the end of May 2008. This event was noticeable with the DREAM model (Nickovic et al., 2001). This model is available online. It reveals an atmospheric load of African origin as high as 4.5 mg.m^{-2} on a 6 h forecast on the 26th May 2008.

As an exploratory study, oak leaves with visible traces of ADD at our laboratory were sampled. Saharan dust is known for its high content of Calcite, which is known to dissolve easily in the atmosphere. We meant here to study the links between ADD and dissolved Ca during this dust episode.

3. Results and discussion

3.1. The non sea salt contribution and the origin of calculated nssCa

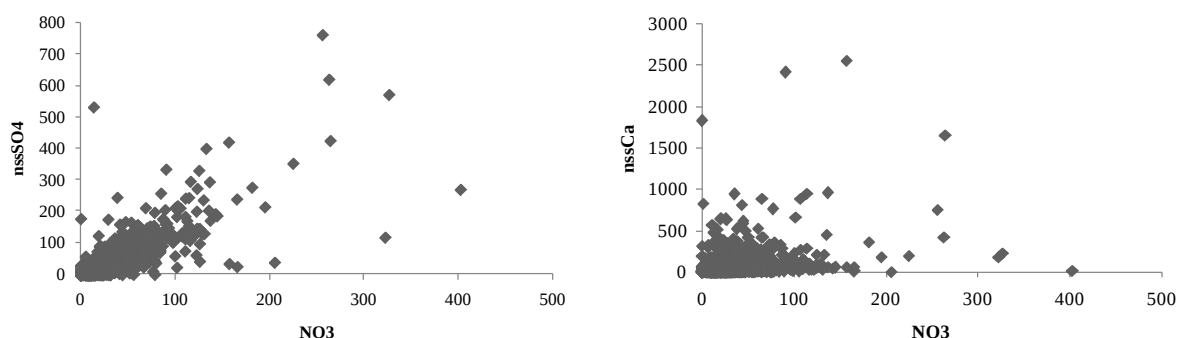


Figure 3: scatter plots of nssSO_4 vs. NO_3 depositions (left) and of nssCa vs. NO_3 depositions (right) in $\text{mg.m}^{-2}.\text{period}^{-1}$ for the 27 sites and the 236 periods.

The non sea salt Ca (nssCa) was calculated accordingly to the formulas (1) and (2). Non sea salt Ca is associated in the atmosphere with anions such as nitrate and sulfate, the latter having a marine and non marine origin. The anthropogenic fraction can be determined by using NO_3 deposition, as NO_3 is typically emitted by, notably, fossil fuels, coal burning, and biomass burning. For the 27 sites good correlations between nssSO_4 and NO_3 were found and are summarized together in the scatter plot (Figure 3): ratios nssSO_4 on NO_3 varied between 1.0 and 1.8. These good correlations indicate an anthropogenic origin of nssSO_4 . However, no good correlation was found in the 27 sites between nssCa and NO_3 (Figure 3) nor between nssCa and nssSO_4 (not represented), suggesting nssCa was not of anthropogenic but rather of terrestrial origin.

3.2. Non marine contribution to Ca dissolved deposition in the 27 sites RENECOFOR

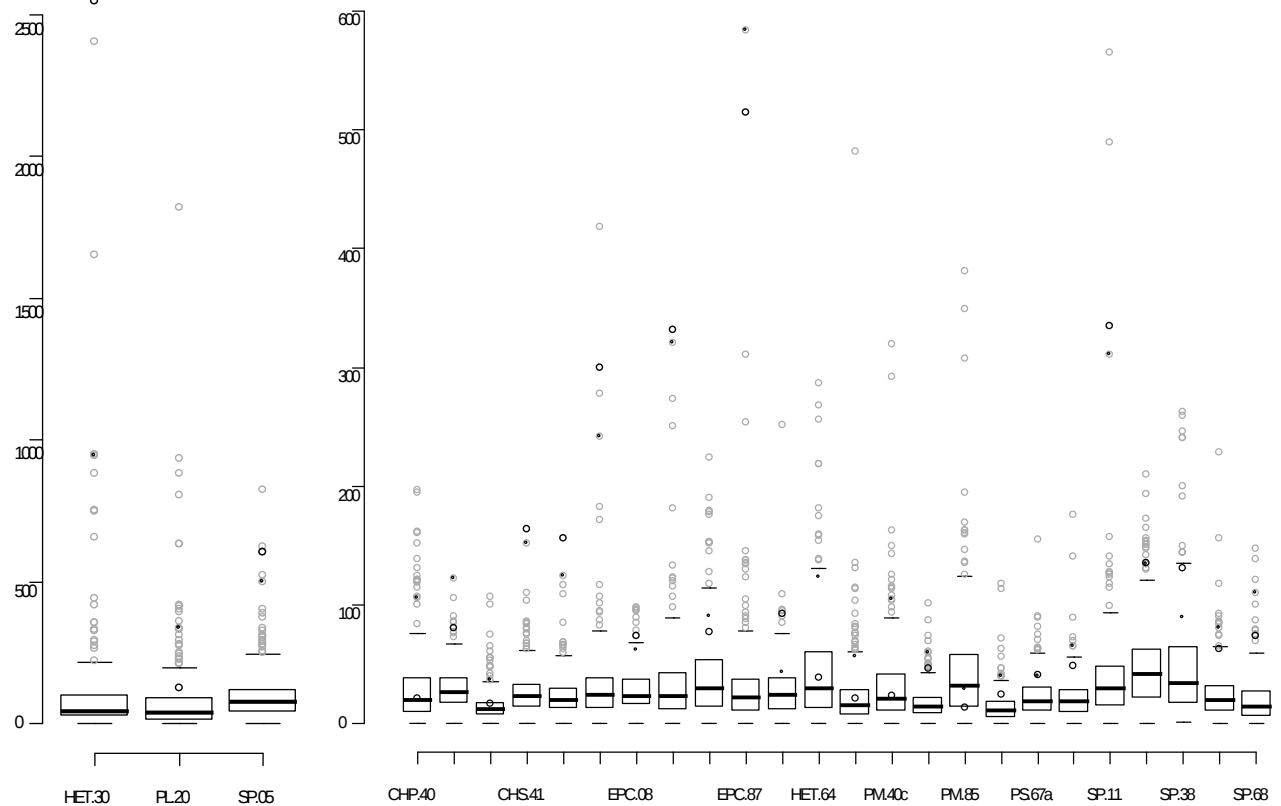


Figure 4: boxplots of the nssCa deposition ($\text{mg.m}^{-2}.\text{sampling period}^{-1}$) in the 27 sites RENECOFOR where minimum (lower dash), quartiles (lower and upper sides of the box), median (bold dash in the box), maximum (upper dash) and outliers (single rounds in dark gray) are represented. Small black points and normal black points are the values of the period May 2005 and June 2008, respectively.

The deposition of nssCa greatly varied between the sites (Figure 4). Globally, non sea salt Ca deposition decreased from North to the South when comparing the medians: maximum median is in the southern site SP 05 ($80 \text{ mg.m}^{-2}.\text{period}^{-1}$) and minimum values are in the northern coastal sites PS 44 and CHS 35 (less than $13 \text{ mg.m}^{-2}.\text{period}^{-1}$) and continental site SP 68 (less than $15 \text{ mg.m}^{-2}.\text{period}^{-1}$). Three sites distinguished because of particularly high outlier values of nssCa deposition more than $600 \text{ mg.m}^{-2}.\text{period}^{-1}$: HET 30, PL 20 and SP 05 (Figure 4), which are in the zone of Saharan influence pictured by Croisé and coauthors (2005). In the other sites, nssCa deposition was more narrowly dispersed around the median, indicating a smaller variability of nssCa deposition

3.3. Sand deposition and dissolved deposition in the 27 sites RENECOFOR

High nssCa deposition periods

Since the nssCa deposition is highly variable in space and time, we then searched synchronic periods of high nssCa deposition (when it was higher than the mean) that would indicate common Ca-rich air masses. Seventy one synchronic periods of high nssCa deposition, gathering at least half of the sites, appeared preferentially during summer (more than 50% of these high nssCa periods) and also in spring (30%) but winter was poor in synchronic high nssCa deposition periods (less than 3%)(Figure 5).

Results were similar in the northern sites of RENECOFOR. In particular, the period June 2008 was the largest synchronic high nssCa deposition period with 22 sites presenting the greatest average nssCa deposition ($232 \pm 512 \text{ mg.m}^{-2}.\text{period}^{-1}$, the high variability was due to values in the southern sites, especially that of HET 30); the second largest synchronic period is May 2005 with 26 sites and a Ca average of $148 \pm 190 \text{ mg.m}^{-2}.\text{period}^{-1}$.

This highlights that Ca-rich air masses take place in spring and summer, what also correspond to the highest ADD period in Northern France (Lequy et al, in prep).

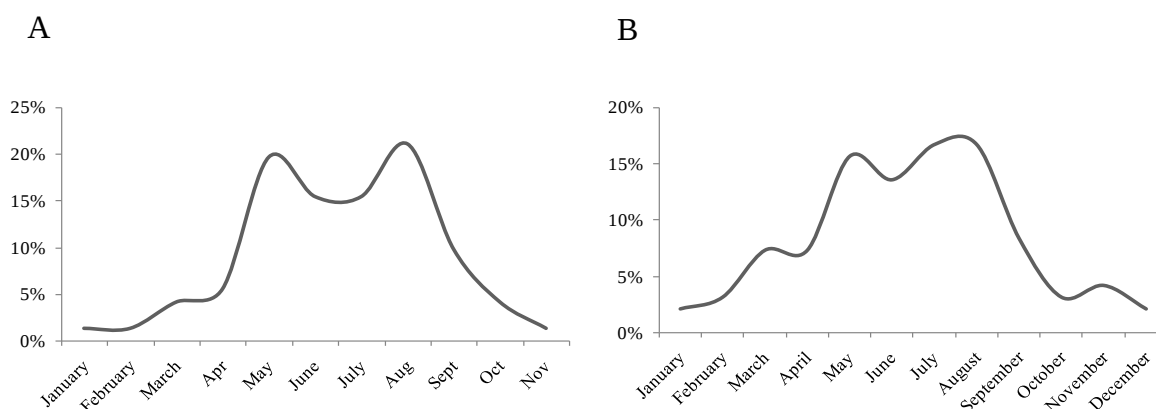


Figure 5: frequency of the sampling periods of nssCa deposition higher than the mean nssCa deposition (A) in the 27 sites of the network RENECOFOR among the 71 common periods of high nssCa deposition for at least 14 sites RENECOFOR and (B) in the 15 northern sites among the 96 common periods of high nssCa deposition for at least 7 sites.

Sand deposition and nssCa high deposition periods

Twenty six sites were noticed to have received sand deposition (the exception was site PS 76) from June 1994 to April 2010, totalizing 90 sand deposition periods. Amongst these periods of sand deposition, those of high nssCa deposition are partly recovered: notably June 1994, May 2000, May

2003 and June 2008. In particular, June 2008 was recorded in 14 sites RENECOFOR. It was interesting that the 5 sites which did not present a sand deposition or a high nssCa deposition were western sites near the mountains Pyrénées (CHP 40, PM 40 and HET 64) or very close to the ocean (PM 17 and PM 85). In the 22 other sites high nssCa deposition was observed concomitantly to sand (CHP 59, CHS 41, CPS 77, DOU 71, EPC 08, EPC 74, EPC 87, HET 30 PL 20, PS 67, PS 76, SP 05, SP 11 and SP 25) or not (CHS 35, EPC 63, HET 54, PM 72, PS 44, SP 38, SP 57 and SP 68) without any geographical pattern.

The other sand deposition periods were not as extended, some of them being quite large as they touched at least 30% of the sites (April 2002, February 2004, September-October 2004, January 1997, June-July 2002, April-May 2003, August 2005 or September-October 2008).

The sites that received the most sand deposition were HET 30 (40 sand periods), PL 20 (29) and SP 38 (22), the other sites receiving less than 20 sand periods. This is to relate with the previous section highlighting HET 30 and PL 20 were the sites the most influenced by nssCa and with the results of Croisé and coauthors (2005). During these periods nssCa was well correlated with nssHCO₃ (Figure 6), with a ratio Ca:HCO₃ of 0.3. This means HCO₃ was associated with Ca but also with other elements, for example Mg with which it is also correlated ($R^2=0.8$) with a ratio Mg:HCO₃ of 0.01. This suggests that they originate in calcite, dolomite or another carbonaceous mineral contained in Aeolian dust (Lequy et al., 2012) and also in the soil neighboring the site HET 30.

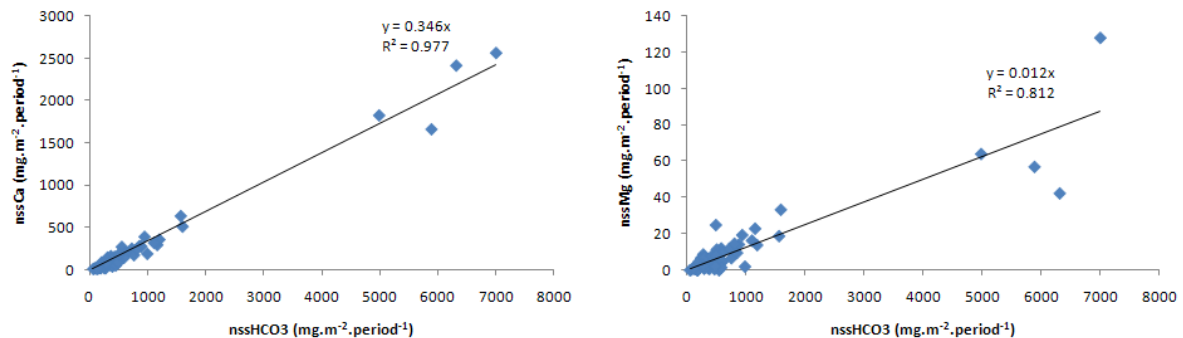


Figure 6: nssCa vs. nssHCO₃ deposition (left) and nssMg vs. nssHCO₃ (right) in mg.m⁻².period⁻¹ during sand deposition periods.

June 2008 was a remarkable period of high nssCa deposition in the sites RENECOFOR. The maximal nssCa deposition occurred in June 2008 in HET 30, a Southern coastal site with 2550 10⁻³g.m⁻². This was due to the high nssCa concentration (5.7 10⁻³g.L⁻¹) coupled with a huge rain amount of 449 mm. During this sampling period occurred a huge Saharan episode that reached the North of France with a very substantial atmospheric load of Saharan dust all over France according to the DREAM model (Figure 7). It led to noticeable dust deposition, especially on oak leaves at our laboratory (Figure 7).

Two samples of ADD on leaves were analyzed by EDS-SEM and crystallized minerals were identified on the surface of oak leaves (Table 2). The Ca concentration was on average of $1.6 \pm 0.2\%$. The chemistry was here dominated by low solubility elements: Si ($28.4 \pm 0.1\%$), Al ($9.3 \pm 1.9\%$) and Fe ($6.2 \pm 0.5\%$). The mineralogy of ADD on the leaves was observed with EDS-SEM and revealed no trace of calcite. This is not in agreement with the Saharan dust mineralogy in Spain, containing between 7 and 26% of calcite in Northern and Southern Spain (Alastuey et al., 2005; Fiol et al., 2005). However during this period, 22 sites RENECOFOR showed great nssCa deposition and 14 ones recorded sand deposition: this suggests a particularly Ca-rich Aeolian dust dissolved in the atmosphere in late May 2008 (period of the Saharan dust deposition), strongly contributing to the nssCa deposition of this sampling period.

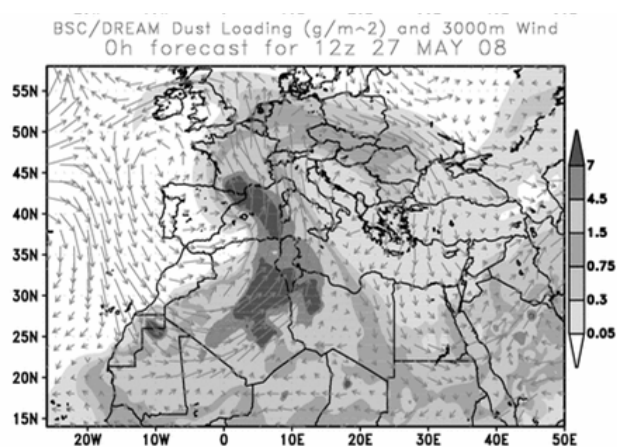


Figure 7: atmospheric load of Saharan dust in the end of May 2008 according to the model DREAM available online (Nickovic et al., 2001).

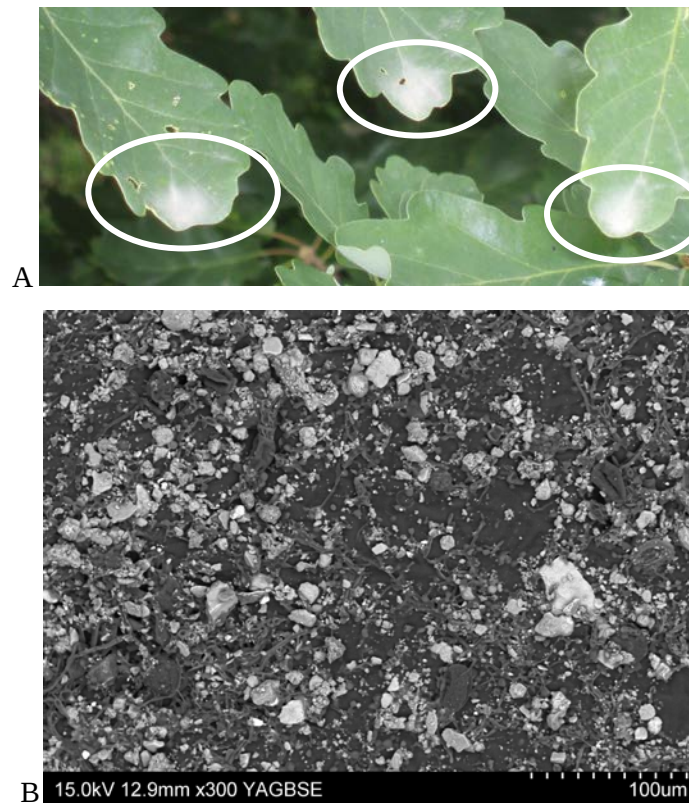


Figure 8: Observations of oak leaf with eye vision (A) and with EDS-SEM (B). Dust deposition is white-circled on the photograph A.

% of the sample	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	Si	S
Sample 1	6.9	1.8	6.5	4.6	2.2	0.5	1.0	28.3	0.8
Sample 2	9.7	1.5	5.8	3.9	2.2	0.0	0.4	28.5	0.0

Table 2: chemistry in % of two samples of the dust particles collected on tree leaves and analyzed by EDS-SEM

From this single event, we could hypothesize that the other high nssCa deposition in the sites, with our without recorded sand deposition by RENECOFOR operators, might be due to Saharan dust deposition as well as local erosion of soils containing calcite.

The sampling of this Saharan dust episode in May 2008 did not allow quantifying the Aeolian dust deposition so the results are only qualitative and no correlation could be calculated. However, the simultaneous sampling of dissolved and dust deposition in the sites INRA from November 2009 to August 2011 allows studying their correlations.

3.4. Relationship between Ca dissolved deposition and H-ADD deposition and suggestion of a proxy

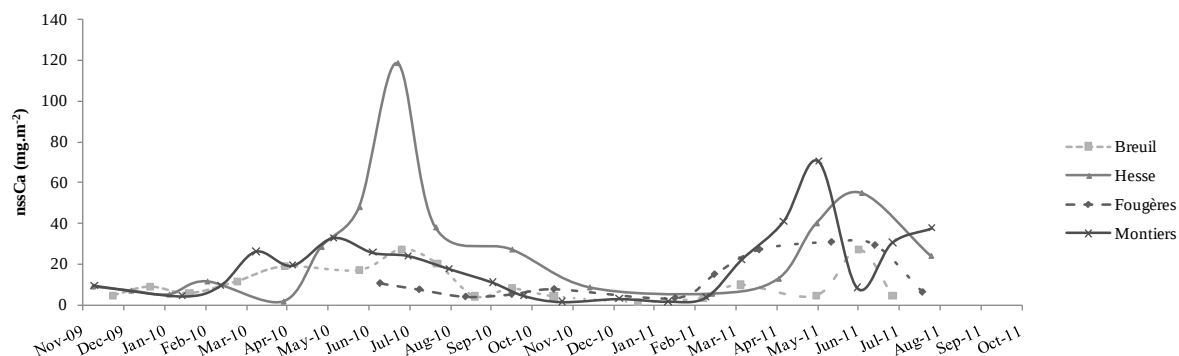


Figure 9: atmospheric deposition of nssCa (mg.m^{-2}) in the four sites B, H, F and M of the network F-ORE-T from November 2009 to August 2011.

Dissolved nssCa deposition generally followed seasonal variations in the sites F-ORE-T with minima in winter and maximum in spring and summer (Figure 9). Dissolved nssCa deposition did not peak simultaneously in the four sites: nssCa deposition was maximal in July 2010 then in June 2011 for the sites B and H, and in May 2010 and 2011 for the site M. The site F did not really peak in 2010 compared to the other sites and formed a plateau from April to June 2011 and then decreases in August. These variations of nssCa were concomitant of those of Aeolian dust deposition in the sites B, H and M, as shown in the scatter-plot (Figure 10).

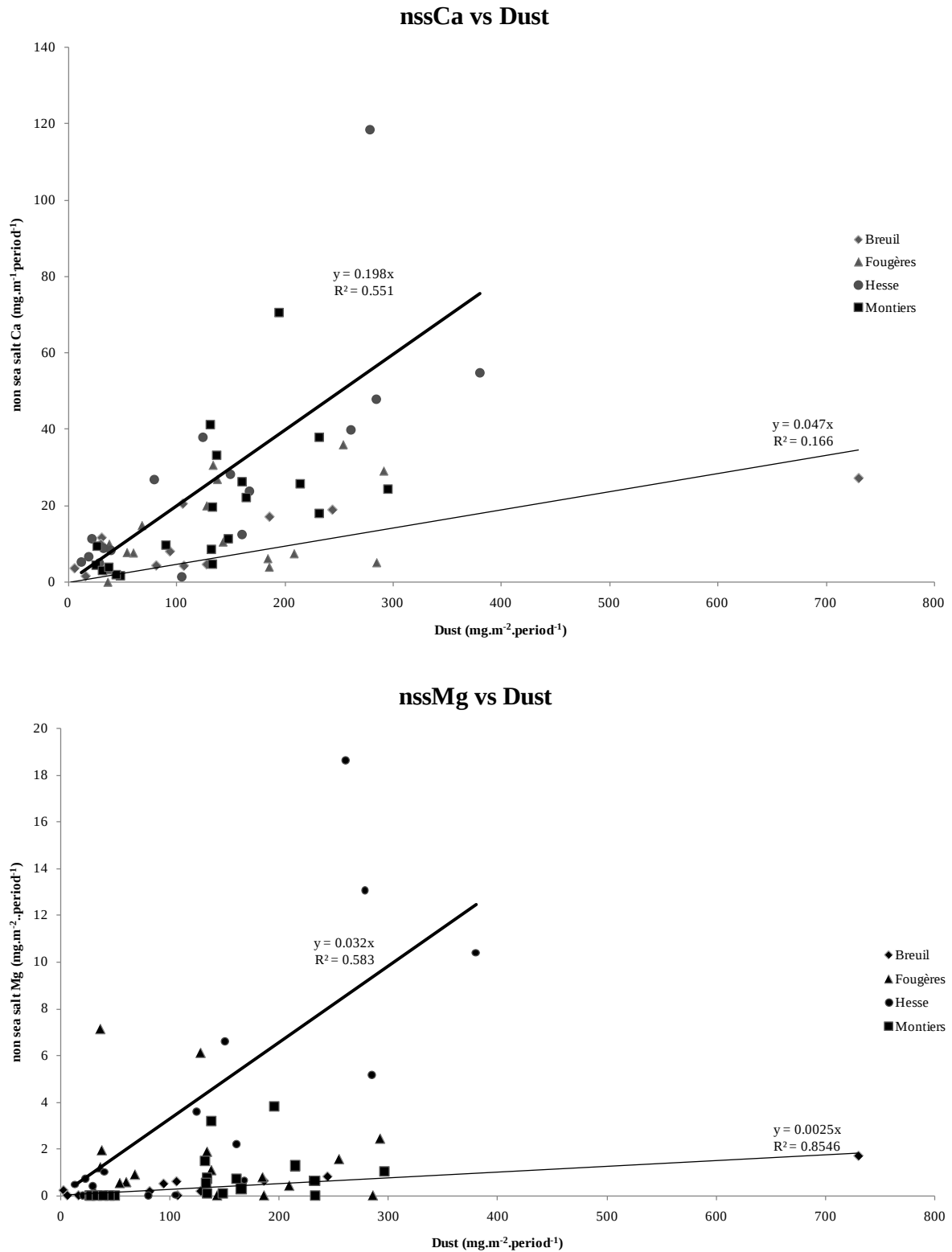


Figure 10: correlation between Aeolian dust deposition with dissolved nssCa (top) and nssMg (bottom) in 10^{-3}g.m^{-2} in the four sites F-ORE-T from November 2009 to June 2011 (June 2010 to December 2011 for site Fougères). The bold (resp. thin) line is the linear regression at site Hesse (resp. Breuil).

Two behaviors of nssCa in function of ADD appeared: one of a steep slope for the sites H and M (with a ratio of *ca.* 0.2 for the two sites but a better correlation coefficient for site H), and one of flatter slope for the site B (with a ratio of *ca.* 0.05 and a poor correlation coefficient). The site F seemed intermediate between these two relations. The other cations nssK and nssMg were tested and only nssMg gave concluding results: nssMg behaved depending on the site similarly as nssCa (Figure 10) with even better correlation coefficient for the site B. However, the ratio nssMg/Aeolian dust may be less reliable as the measurements of Mg were lower than those of Ca. The latter will be than preferred to the former for further calculations.

These results show clear limitation due to the short sampling period (2 years) but they also have a geochemical meaning: the site M is in a calcareous region, and the site H is near a cement factory, what can influence the Ca in rainwater (Sanusi et al., 1996). They also are under the influence of Saharan dust deposition, at least in the site M (article in prep). The site B is on granitic bedrock that is poor in Ca and Mg and may also be under the influence of Saharan dust deposition. This is also in agreement with another study that used the site “Morvan”, near the site B, and considered it as a “background site” far enough from any direct source of pollution (Plaisance et al., 1997), what can be extrapolated for the site B. The site “Morvan” was shown to be under marine influence of the west coast and also under terrestrial and anthropogenic influence of the air masses coming from the valley of the Rhone River (which is an important industrial basin on sedimentary bedrock) as well as that from Northeastern Europe.

Different hypothesis might explain this site-dependent difference between the ratios nssCa/Aeolian dust deposition: (i) the origin of Aeolian dust: in regions on calcareous bedrock, respectively on crystalline bedrock, the ratio would be of the order of magnitude of that found in Hesse, respectively in Breuil, (ii) the influence of anthropogenic pollution that we might have underestimated and (iii) the influence of pollens or other nutrient rich particles of vegetal origin.

The relationships between nssCa and nssMg with H-ADD are site-dependent. However, these correlations between Aeolian dust and nssCa deposition suggest nssCa dissolved deposition could be a proxy for studying ADD. These preliminary and encouraging results suggest ADD rates could be calculated with a simple formula of the following kind: $ADD = nssCa \times F$,

Where ADD and nssCa are Aeolian dust and non sea salt Ca depositions in $g.m^{-2}$ and F is a coefficient that would depend on parameters of the site (bedrock, level and origin of pollution). What more, these coefficient could also vary with time.

Clearly, this model needs a larger database of ADD to be properly calibrated and validated.

4. Conclusion

Dissolved depositions of the elements Ca, Cl, HCO₃, K, Mg, Na and SO₄ were studied from 1992 to 2010 in 27 sites near forests throughout metropolitan France. In addition, four sites of the network F-ORE-T were equipped to sample dissolved deposition of the base cations Ca, K, Mg and Na as well as the concomitant particulate terrestrial deposition or Aeolian dust deposition between December 2009 and August 2011.

From previous studies using the data of network RENECOFOR and from its large database of precipitation monitoring, we could specify the marine and non marine deposition of element Ca, notably. By studying the correlation of non sea salt Ca with that of NO₃, a typically anthropogenic pollutant, we concluded nssCa was majorly of terrestrial origin and studied its variations with regard to sand deposition episodes. Synchronic periods of high nssCa deposition were found to occur mainly during spring and summer, i.e. when ADD is maximal. Such variations may also be due to non terrestrial influences, such as anthropogenic emissions or vegetal particles rich in nutrients (pollens, seeds,...) that contribute to atmospheric particles during spring and summer.

We also found nssCa deposition was generally higher than its average (in each site) during sand deposition episodes recorded by RENECOFOR operators, particularly during two great periods of sand deposition May 2005 and June 2008. During the latter, nssCa deposition was likely due to the dissolution of carbonaceous minerals (notably calcite) from the Saharan dust that passed over France during this sampling period. This is especially relevant in southern sites very close to the Saharan source but remains true, although in a lesser extent, in northern sites: thus the four sampling sites F-ORE-T dedicated to this study, good correlations were found between non sea salt Calcium deposition and ADD, suggesting further investigations need to be done in order to build a deposition model based on non sea salt Ca. Such a model would be useful (i) to validate deposition models such as DREAM and (ii) retrospectively in areas where dissolved Ca was measured and to calculate its inputs to terrestrial ecosystems.

5. Acknowledgements

Andra and GIP ECOFOR for financial support and also the ONF (French Office for Forest Management) for the access to the study sites and the database RENECOFOR

Sampling and preparation of the samples: Pascal Courtois, Patrick Gross, Chris Fléhard, Yannick Fauvel, Pascale Battung, Perrine Mathieu, Claire Pantigny, Maxime Simon.

Analysis of the samples: Carine Cochet. We are also grateful to Christophe Calvaruso for his help on the field and the discussion.

6. References

- Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Avila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P.M., Exposito, F., Garcia, O., Diaz, J.P., Van Dingenen, R., Putaud, J.P., 2005. Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izana and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment* 39, 4715-4728.
- Ansmann, A., Bosenberg, J., Chaikovsky, A., Comeron, A., Eckhardt, S., Eixmann, R., Freudenthaler, V., Ginoux, P., Komguem, L., Linne, H., Marquez, M.A.L., Matthias, V., Mattis, I., Mitev, V., Muller, D., Music, S., Nickovic, S., Pelon, J., Sauvage, L., Sobolewsky, P., Srivastava, M.K., Stohl, A., Torres, O., Vaughan, G., Wandinger, U., Wiegner, M., 2003. Long-range transport of Saharan dust to northern Europe: The 11-16 October 2001 outbreak observed with EARLINET. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108, 15.
- Augusto, L., Turpault, M.P., Ranger, J., 2000. Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. *Geoderma* 96, 215-237.
- Avila, A., 1996. Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain for the period 1983-1994. *Atmospheric Environment* 30, 1363-1373.
- Avila, A., Alarcon, M., Queralt, I., 1998. The chemical composition of dust transported in red rains - Its contribution to the biogeochemical cycle of a Holm oak forest in Catalonia (Spain). *Atmospheric Environment* 32, 179-191.
- Avila, A., Penuelas, J., 1999. Increasing frequency of Saharan rains over northeastern Spain and its ecological consequences. *Science of the Total Environment* 228, 153-156.
- Avila, A., QueraltMitjans, I., Alarcon, M., 1997. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 102, 21977-21996.
- Bergametti, G., Gomes, L., Remoudaki, E., Desbois, M., Martin, D., Buat-Menard, P., 1989. Present-day transport and deposition patterns of African dusts to the northwestern Mediterranean of global atmospheric transport. In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, pp. 227-252.
- Bücher, A., Lucas, C., 1984. Aeolian intercontinental sedimentation, Saharan dust and Geology. *Bull. Centres Rech. Explor. Prod. Elf Aquitaine* 8, 151-165.
- Busenberg, E., Clemency, C.V., 1976. Dissolution kinetics of feldspars at 25degreesC and 1 atm CO₂ partial-pressure. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 40, 41-49.
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 1982. The kinetics of dissolution of dolomite in CO₂-H₂O systems at 1.5-degrees-C to 65-degrees-C and 0-atm to 1-atm pCO₂. *American Journal of Science* 282, 45-78.
- Calvaruso, C., Turpault, M.P., Frey-Klett, P., 2006. Root-associated bacteria contribute to mineral weathering and to mineral nutrition in trees: A budgeting analysis. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 1258-1266.
- Celle-Jeanton, H., Travi, Y., Loyer-Pilot, M.D., Huneau, F., Bertrand, G., 2009. Rainwater chemistry at a Mediterranean inland station (Avignon, France): Local contribution versus long-range supply. *Atmospheric Research* 91, 118-126.
- Croisé, L., Ulrich, E., Duplat, P., Jaquet, O., 2005. Two independent methods for mapping bulk deposition in France. *Atmospheric Environment* 39, 3923-3941.
- Deangelis, M., Gaudichet, A., 1991. Saharan dust deposition over Mont-Blanc (French Alps) during the last 30 years. *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.* 43, 61-75.
- Derimian, Y., Dubovik, O., Tanre, D., Goloub, P., Lapyonok, T., Mortier, A., 2012. Optical properties and radiative forcing of the Eyjafjallajökull volcanic ash layer observed over Lille, France, in 2010. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 117, D00U25.

- Diaz-Hernandez, J.L., Parraga, J., 2008. The nature and tropospheric formation of iberulites: Pinkish mineral microspherulites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 72, 3883-3906.
- Drees, L.R., Manu, A., Wilding, L.P., 1993. Characteristics of Aeolian dusts in Niger, West-Africa *Geoderma* 59, 213-233.
- Fiol, L.A., Fornos, J.J., Gelabert, B., Guijarro, J.A., 2005. Dust rains in Mallorca (Western Mediterranean): Their occurrence and role in some recent geological processes. *Catena* 63, 64-84.
- Franzen, L.G., Hjelmroos, M., Kallberg, P., Brorstromlundén, E., Juntto, S., Savolainen, A.L., 1994. The yellow-snow episode of northern Fennoscandia, march-1991 - a case-study of long-distance transport of soil, pollen and stable organic-compounds *Atmospheric Environment* 28, 3587-3604.
- Goudie, A.S., Middleton, N.J., 2001. Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth-Science Reviews* 56, 179-204.
- Goudie, A.S., Middleton, N.J., 2006. *Desert Dust in the Global System*. Springer.
- Guerzoni, S., Molinaroli, E., Chester, R., 1997. Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: Depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 44, 631-654.
- Guieu, C., Bozec, Y., Blain, S., Ridame, C., Sarthou, G., Leblond, N., 2002. Impact of high Saharan dust inputs on dissolved iron concentrations in the Mediterranean Sea. *Geophys. Res. Lett.* 29, 4.
- Harrison, R.M., Jones, M., 1995. The chemical-composition of airborne particles in the UK atmosphere *Science of the Total Environment* 168, 195-214.
- Herut, B., Krom, M., 1996. Atmospheric input of nutrients and dust to the SE Mediterranean. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, pp. 349-358.
- Hladil, J., Strnad, L., Salek, M., Jankovska, V., Simandl, P., Schwarz, J., Smolik, J., Lisa, L., Koptikova, L., Rohovec, J., Bohmova, V., Langrova, A., Kocianova, M., Melichar, R., Adamovic, J., 2008. An anomalous atmospheric dust deposition event over Central Europe, 24 March 2007, and fingerprinting of the SE Ukrainian source. *Bulletin of Geosciences* 83, 175-206.
- Jacobson, M.C., Hansson, H.C., Noone, K.J., Charlson, R.J., 2000. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Reviews of Geophysics* 38, 267-294.
- Jickells, T.D., An, Z.S., Andersen, K.K., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J.J., Boyd, P.W., Duce, R.A., Hunter, K.A., Kawahata, H., Kubilay, N., laRoche, J., Liss, P.S., Mahowald, N., Prospero, J.M., Ridgwell, A.J., Tegen, I., Torres, R., 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science* 308, 67-71.
- Johnson, D.W., Turner, J., Kelly, J.M., 1982. The effects on acid-rain on forest nutrient status. *Water Resources Research* 18, 449-461.
- Jouzel, J., Lorius, C., Petit, J.R., Genthon, C., Barkov, N.I., Kotlyakov, V.M., Petrov, V.M., 1987. Vostok ice core - a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years) *Nature* 329, 403-408.
- Kandler, K., Benker, N., Bundke, U., Cuevas, E., Ebert, M., Knippertz, P., Rodriguez, S., Schutz, L., Weinbruch, S., 2007. Chemical composition and complex refractive index of Saharan Mineral Dust at Izana, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy. *Atmospheric Environment* 41, 8058-8074.
- Kufmann, C., 2006. Measurement and climatic control of eolian sedimentation on snow cover surface in the Northern Calcareous Alps (Wetterstein-, Karwendel and Berchtesgadener Alps, Germany). *Zeitschrift Fur Geomorphologie* 50, 245-268.
- Lawrence, C.R., Neff, J.C., 2009. The contemporary physical and chemical flux of aeolian dust: A synthesis of direct measurements of dust deposition. *Chem. Geol.* 267, 46-63.
- Legout, A., 2008. *Cycles biogéochimiques et bilans de fertilité minérale en hêtraies de plaine*. AgroParisTech, Nancy, p. 283.
- Lequy, É., Conil, S., Turpault, M.-P., 2012. Impacts of Aeolian dust deposition on European forest sustainability: A review. *Forest Ecology and Management* 267, 240-252.
- Levy, M., 1995. International Co-operation to Combat Acid Rain. In: Bergesen, H.O., Parmann, G., Thommessen, O.B. (Eds.), *Green Globe Yearbook of International Co-operation on Environment and Development 1995*. Oxford University Press, Oxford, pp. 59-68.

- Likens, G.E., Driscoll, C.T., Buso, D.C., 1996. Long-term effects of acid rain: Response and recovery of a forest ecosystem. *Science* 272, 244-246.
- Lin, F.C., Clemency, C.V., 1981. Dissolution kinetics of phlogopite .1. Closed system
Clays and Clay Minerals 29, 101-106.
- Longhurst, J.W.S., Raper, D.W., Lee, D.S., Heath, B.A., Conlan, B., King, H.J., 1993. Acid deposition - a select review 1852-1990 .1. Emissions, transport, deposition, effects on fresh-water systems and forests. *Fuel* 72, 1261-1280.
- Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M., 1996. Saharan dust input to the western Mediterranean: an eleven years record in Corsica. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of African Dust Across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, pp. 191-199.
- Loye-Pilot, M.D., Morelli, J., 1988. Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols. *Journal of Aerosol Science* 19, 577-585.
- Loyepilot, M.D., Martin, J.M., 1996. Saharan dust input to the western Mediterranean: an eleven years record in Corsica. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of African Dust Across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 406.
- Loyepilot, M.D., Martin, J.M., Morelli, J., 1986. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean
Nature 321, 427-428.
- Mahowald, N., Jickells, T.D., Baker, A.R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C.R., Bergametti, G., Bond, T.C., Chen, Y., Cohen, D.D., Herut, B., Kubilay, N., Losno, R., Luo, C., Maenhaut, W., McGee, K.A., Okin, G.S., Siefert, R.L., Tsukuda, S., 2008. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. *Global Biogeochemical Cycles* 22, GB4026.
- Mahowald, N.M., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R.A., Jickells, T.D., Kubilay, N., Prospero, J.M., Tegen, I., 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 19, GB4025.
- Mareschal, L., Turpault, M.P., Bonnaud, P., J., R., 2012. Relationship between the weathering of clay minerals and the nitrification rate: a rapid tree species effect. *Biogeochemistry*.
- Mattsson, J.O., Nihlen, T., 1996. The transport of Saharan dust to southern Europe: A scenario. *Journal of Arid Environments* 32, 111-119.
- Mayewski, P.A., Meeker, L.D., Morrison, M.C., Twickler, M.S., Whitlow, S.I., Ferland, K.K., Meese, D.A., Legrand, M.R., Steffensen, J.P., 1993. Greenland ice core signal characteristics - an expanded view of climate-change
Journal of Geophysical Research-Atmospheres 98, 12839-12847.
- Menut, L., Chiapello, I., Moulin, C., 2009. Predictability of mineral dust concentrations: The African Monsoon Multidisciplinary Analysis first short observation period forecasted with CHIMERE-DUST. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 114.
- Meybeck, M., 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. *Ass. Int. Hydrol. Sci. Publ* 141, 173-192.
- Negrel, P., Roy, S., 1998. Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study. *Appl. Geochem.* 13, 941-952.
- Nickovic, S., Kallos, G., Papadopoulos, A., Kakaliagou, O., 2001. A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106, 18113-18129.
- Pett-Ridge, J.C., 2009. Contributions of dust to phosphorus cycling in tropical forests of the Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Biogeochemistry* 94, 63-80.
- Plaisance, H., Galloo, J.C., Guillermo, R., 1997. Source identification and variation in the chemical composition of precipitation at two rural sites in France. *Science of the Total Environment* 206, 79-93.
- Prodi, F., Fea, G., 1979. Case of transport and deposition of Saharan dust over the Italian peninsula and Southern Europe
Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres 84, 6951-6960.
- Prospero, J.M., Nees, R.T., Uematsu, M., 1987. Deposition rate of particulate and dissolved aluminum derived from Saharan dust in precipitation at Miami, Florida
Journal of Geophysical Research-Atmospheres 92, 14723-14731.

- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Perez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., Kocak, M., 2009. Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 4575-4591.
- Rademacher, P., Khanna, P.K., Eichhorn, J., Guericke, M., 2009. Tree Growth, Biomass, and Elements in Tree Components of Three Beech Sites. In: Brümme, R., Khanna, P.K. (Eds.), *Functioning and Management of European Beech Ecosystems*. Springer, Berlin, pp. 105-136.
- Ranger, J., Turpault, M.P., 1999. Input-output nutrient budgets as a diagnostic tool for sustainable forest management. *Forest Ecology and Management* 122, 139-154.
- Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., 2007. Atmospheric particulate matter and air quality in the Mediterranean: a review. *Environmental Chemistry Letters* 5, 1-7.
- Rogora, M., Mosello, R., Marchetto, A., 2004. Long-term trends in the chemistry of atmospheric deposition in Northwestern Italy: the role of increasing Saharan dust deposition. *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.* 56, 426-434.
- Sanusi, A., Wortham, H., Millet, M., Mirabel, P., 1996. Chemical composition of rainwater in eastern France. *Atmospheric Environment* 30, 59-71.
- Satheesh, S.K., Moorthy, K.K., 2005. Radiative effects of natural aerosols: A review. *Atmospheric Environment* 39, 2089-2110.
- Shao, Y.P., Wyrwoll, K.H., Chappell, A., Huang, J.P., Lin, Z.H., McTainsh, G.H., Mikami, M., Tanaka, T.Y., Wang, X.L., Yoon, S., 2011. Dust cycle: An emerging core theme in Earth system science. *Aeolian Research* 2, 181-204.
- Stoorvogel, J.J., VanBreemen, N., Janssen, B.H., 1997. The nutrient input by Harmattan dust to a forest ecosystem in Cote d'Ivoire, Africa. *Biogeochemistry* 37, 145-157.
- Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R., Kallberg, P., 1992. Saharan Dust in the Amazon Basin. *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.* 44, 133-149.
- Ulrich, B., 1983. Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO₂, alkali and earth alkali cations and chloride. In: Ulrich, B., Pankrath, J. (Eds.), *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*. D Reidel, Boston, pp. 33-45.
- Ulrich, E., LeLong, N., Lanier, M., Schneider, A., 1998. Regional differences in the relation between monthly precipitation and bulk concentration in France (renecofor). *Water Air and Soil Pollution* 102, 239-257.
- van der Heijden, G., Legout, A., Pollier, B., Turpault, M.P., Ranger, J., Dambrine, E., Submitted. Sustainability of broadleaved forest nutrition facing reduced atmospheric deposition - A case study in the Morvan Mountains. . *Forest Ecology and Management*.
- Wagenbach, D., Geis, K., 1989. The mineral dust record in a highalpine glacier (Colle Gnifett, Swiss Alps). In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, pp. 543-564.
- Yao, T.D., Wu, G.J., Pu, J.C., Jiao, K.Q., Huang, C.L., 2004. Relationship between calcium and atmospheric dust recorded in Guliya ice core. *Chinese Science Bulletin* 49, 706-710.

Atmospheric particulate deposition influenced by tree canopy in beech forests in the North of France

Émeline Lequy^{1,2}, Christophe Calvaruso¹, Sébastien Conil² and Marie-Pierre Turpault^{1,*}

1 INRA, Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers 1138, F-54280 Champenoux, France

2 ANDRA, Centre Meuse Haute Marne, F-55290 Bure, France

* Corresponding author: turpault@nancy.inra.fr

Article en preparation (premier draft non relu par l'ensemble des co-auteurs)

Abstract

Nutrients inputs in forest ecosystems strongly depend on the canopy that intercepts dry and occult deposition. However, only the $<0.45\ \mu\text{m}$ fraction of this interception is taken into account in the studies of forest nutrition. We propose here to investigate atmospheric particulate deposition $>0.45\ \mu\text{m}$ (APD). In order to better understand the effect of the canopy on APD, we studied the dynamics of APD in three pathways below the canopy, *i.e.* in litterfall, in stemflow and in throughfall in 2 beech stands of the North of France and compared it to APD in openfield. We designed a conceptual model that divided APD into an organic (POM) and a mineral (ADD) compartments.

Our results indicated that APD is intercepted by foliar surfaces but is rapidly washed off in the next rains; however, some particles remained trapped on the surface of dead leaves. Besides, the deposition in throughfall was synchronic with that in openfield, which highlighted no delay effect in the two study sites. This suggests a rapid leaching of the particles from the leaves in the canopy. Thus, we considered that litterfall is a minor pathway of deposition. We determined that the APD in the throughfall was on average $16 \pm 2\ \text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$. Stemflow deposition is a minor pathway as it represented less than 5% of the throughfall APD. Throughfall APD contains a significantly higher POM fraction than in openfield, revealing a strong influence of the canopy. However, we could not distinguish the organic matter brought by external sources to the forest from that brought by the internal recycling. In one study site, ADD was also significantly increased in throughfall. The increased ADD is probably made of soluble ADD, what might add almost $7\ \text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$ of ADD below the canopy. The nutrients inputs brought by APD in throughfall are slightly higher than that brought by APD in openfield. APD in throughfall contains nutrients of the internal recycling, so the input of external APD in throughfall may be intermediate and increase forest fertility.

Contents

1. Introduction.....	179
2. Experimental section	182
2.1. Study sites	182
2.2. Sampling and preparation of the samples	182
2.3. Comparing the two types of samplers.....	184
2.4. Analysis of APD and H-ADD.....	185
2.5. Calculations.....	186
3. Results and discussion	187
3.1. Dynamics of APD within the canopy	187
3.2. Quantifying H-ADD in stemflow and in throughfall.....	191
3.3. The influence of canopy in the main pathway, throughfall deposition.....	193
3.4. The effect of canopy on the nutrient contents of APD _t	195
4. Conclusions	196
5. Acknowledgements	196
6. References.....	197

1. Introduction

Forest canopies stand for 90% of the functional interfaces between terrestrial biosphere and atmosphere (Ozanne et al., 2003). Nevertheless our knowledge of their interaction with atmospheric matter still remains incomplete. Although a considerable effort has been made for the past years to determine the interactions between the canopy and atmospheric particulate matter, including its terrestrial part (referred to as Aeolian dust), the deposition of atmospheric particulate matter below the canopy as well as the elemental inputs induced by this deposition in forest ecosystems have received only little attention (Stoorvogel et al., 1997; Avila et al., 1998).

Research on atmospheric deposition in forest divides into (i) environmental studies that focus on bulk deposition in throughfall of chemicals under 0.45 µm diameter, and (ii) mechanistic research on dry deposition of gas and particles within the canopy. Many studies were interested in the interactions between canopy and aerosols containing nitrogen, sulfur, ozone (Lovett 1994) and base cations (Draaijers et al., 1997b, a).

Atmospheric particulate deposition (APD) occurs (i) with the scavenging of atmosphere by precipitation (wet deposition), (ii) by physical processes in the absence of rain (dry deposition), such as Brownian diffusion, interception, impaction and sedimentation (Petroff et al., 2008) and (iii) by the transfer of matter contained in droplets of fog on a solid surface (occult deposition).

In openfield, wet deposition is a highly effective mechanism of APD, in particular Aeolian dust (Prodi and Fea, 1979; Prospero et al., 1987). This is highlighted in Southern Europe by the so-called red rains that carry Saharan dust (Avila et al., 1998). Although nothing as impressive as red rains occur in the

rest of Europe, Aeolian dust deposits there between 10 and 20 kg.ha⁻¹.year⁻¹ in openfield according to recent measurements and models (Lequy et al, in prep).

Dry deposition involves complex processes, especially on foliar surfaces, which are now better explained by various mechanistic models and measurements (2008). These models and measurements used wind-tunnels (Reinap et al., 2009) or artificial foliages of needles (Dambrine et al., 1998; Stachurski and Zimka, 2000). They evidenced that leaves of deciduous trees can trap atmospheric components, although their efficiency is lower than that of needles for N and S (De Schrijver et al., 2007). The canopy was proven to greatly influence dry deposition in forest ecosystems (Draaijers et al., 1997a; Berger and Glatzel, 1998; De Schrijver et al., 2007).

The deposition of atmospheric particles containing nutrients in forests would thus contribute to the fertility of these ecosystems. Indeed, APD has been recently demonstrated to be an additional flux of nutrients to those of soil weathering and dissolved atmospheric deposition, in Northern Europe temperate forests developed on nutrient-poor soils (Lequy et al., 2012).

In forest ecosystems, studies of nutrient inputs and budgets classically take into account the interception by the canopy of particles with a diameter less than 0.45 µm. These studies are complicated by the internal recycling of nutrients, particularly by crown leaching, *i.e.* the release of nutrients in the throughfall that disturbs the analyses of the so called “dry deposition” induced by canopy. Inputs due to crown leaching are usually corrected by using an element that is not released by crown leaching, such as Na (Ulrich, 1983). The multiple stages of leaves give its structure and roughness to the forest canopy, which cause turbulences at the forest boundary layer and increase the particle impaction on the canopy compared to plain surface (Lovett, 1994; Rodrigo and Avila, 2002; Erisman and Draaijers, 2003). Because the samples of bulk deposition collected in the networks of forest monitoring (*e.g.* RENECOFOR) are filtrated on 0.45µm porosity membranes, the atmospheric particulate deposition of diameter larger than 0.45 µm is neglected. Nevertheless, it was determined to strongly contribute to the nutrition of Holm oak in Northern Spain (Avila et al., 1998), and to contribute to the nutrition of contrasted environments, from lakes and oceans to tropical forests.

In this study, we hypothesized that canopy enhances the deposition of sup-micrometric particles. We considered that APD in openfield is ruled by vertical fluxes in the absence of obstacles for horizontal fluxes; on the contrary canopy may act as a filter of the Aeolian dust transported by transversal winds (Figure 1). We also assumed three pathways of APD below canopy: in throughfall and in stemflow (interaction of APD with leaves and trunks, respectively, then leaching during rainfall) and by litterfall (interaction of APD with leaves and APD trapped on foliar surface).

We studied APD according to the following conceptual model. This model divides APD into organic and mineral compartments, referred to as POM and ADD, respectively. First, in openfield, as presented in Figure 45, APD is quite simple and comprises only a vertical flux made of an organic and a mineral fraction. The literature (Lequy et al., 2012) informs that ADD is composed of easily soluble minerals (S-ADD) such as carbonates, and of hardly soluble minerals (H-ADD) such as silicates [1] :

$$APD_o = POM_o + ADD_o = POM_o + S-ADD_o + H-ADD_o \quad [1]$$

Where POM_o is the particulate organic matter and ADD_o is the Aeolian dust deposition in openfield, $S-ADD_o$ is the soluble part of ADD_o and $H-ADD_o$ is the hardly soluble part of ADD_o .

Below the canopy, we suggest supplementary organic and mineral fluxes due to the influence of the canopy, which this article aims to validate or rebut [2]:

$$APD_t = POM_t + ADD_t = POM_o + POM_c + FOM + S-ADD_o + H-ADD_o + S-ADD_c + H-ADD_c \quad [2],$$

where POM_c is the intercepted POM in the canopy, FOM is made of internal recycling of matter from leaves and twigs, and ADD_c is the intercepted ADD in the canopy.

This study aims at (i) investigating and quantifying the 3 pathways of APD below the canopy (throughfall, stemflow and litterfall); (ii) studying the influence of the canopy by comparing APD below canopy with APD in openfield. For that purpose, APD in bulk deposition are measured in openfield and below the canopy in two beech stands on nutrient poor soils of the North-East of France by typical samplers used in forest monitoring studies and networks (such as the RENECOFOR in France).

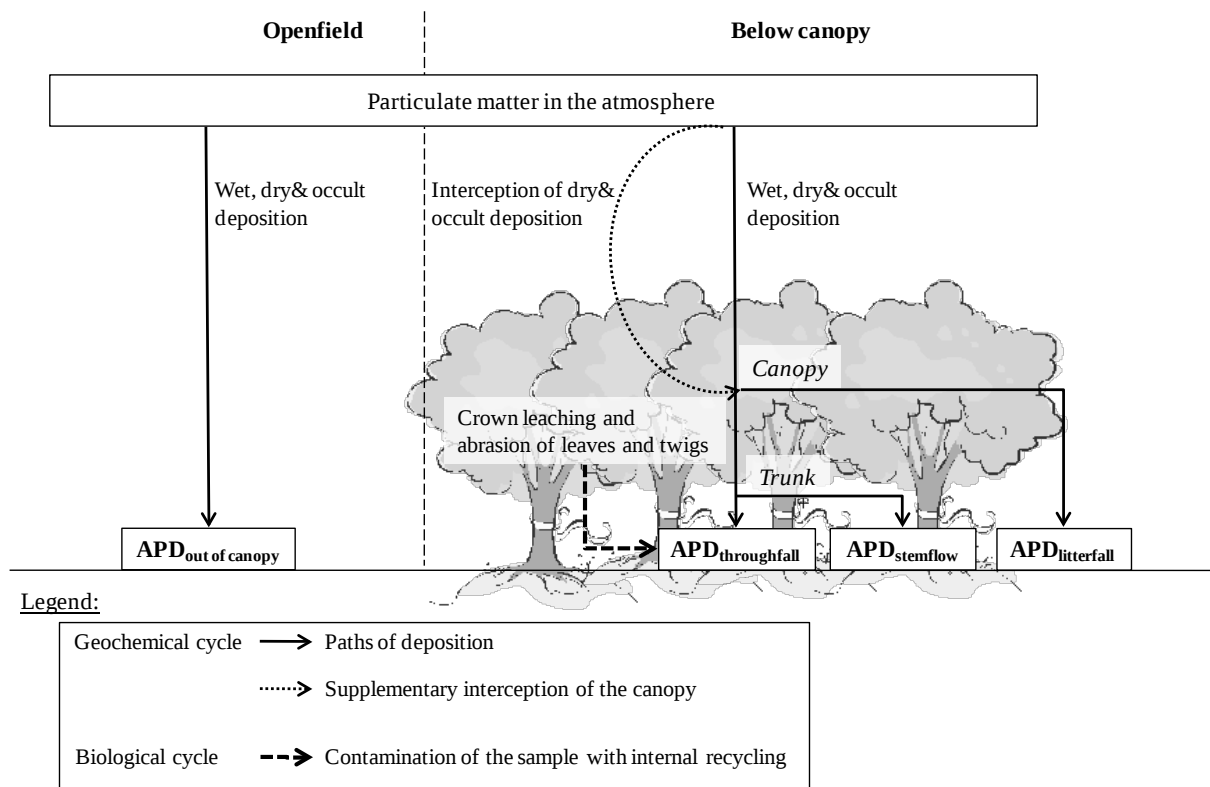


Figure 45 : Hypothesis of atmospheric deposition in openfield (on the left) and in forest ecosystems (on the right). The openfield deposition comprises only one vertical way of deposition, by wet, dry or occult deposition and belongs to the geochemical cycle. The deposition below canopy comprises (1) the potential interception of the canopy that traps particles of dry and occult deposition and (2) three possible pathways of deposition : in the throughfall, in stemflow and in litterfall in autumn. Those fluxes belong to the geochemical cycle. To that adds the contamination of the biological cycle, due to the crown leaching and the abrasion of the surface of leaves and twigs. This contamination adds matter to the APD but is a part of the internal recycling in forest and should not be considered as an external input.

2. Experimental section

2.1. Study sites

Two beech stands were chosen in the North of France in the sites Breuil-Chenue and Montiers-sur-Saulx (Figure 45). The soils of the sites B and M are alocrisols, respectively acidic and slightly acidic, developed on granite and Cretaceous acid detrital sediments, respectively (Table 9).

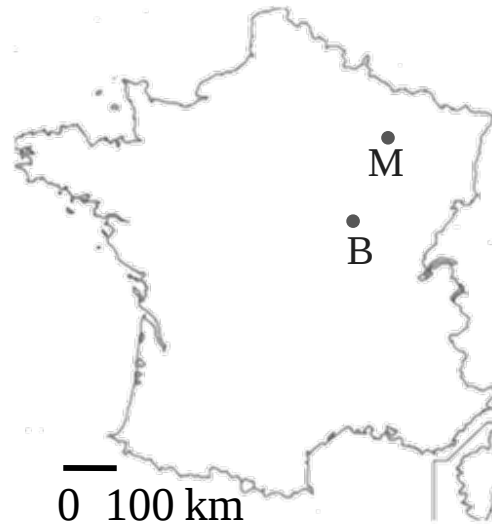


Figure 46 : localization of the two sampling sites of Montiers-sur-Saulx (M) and Breuil-Chenue (B) in the Northeastern quarter of France.

Site	Type of forest		Soil and bedrock		
	Dominant species	Age in 2011 (years)	Type	pH	Bedrock
Breuil-Chenue	<i>Fagus sylvatica</i> L.	35	Alocrisol	3.9	Granite
Montiers-sur-Saulx	<i>Fagus sylvatica</i> L.	50	Alocrisol	5.1	Acid detritic sediments

Table 9: Characteristics of the sites of Breuil-Chenue and Montiers-sur-Saulx

2.2. Sampling and preparation of the samples

The sampling and the preparation of the samples according to 2 protocols are detailed in Lequy et al. (in preparation).

Sampling

ADD was sampled in openfield and below the canopy, in throughfall, stemflow, fresh leaves and litterfall. In the two sites, a plot of 19 x 19 m was identified in the forest, in which tree diameter at

breast height (DBH) were inventoried and divided into 5 classes. One tree was chosen in each five classes of DBH to be equipped with the samplers.

Passive collectors of openfield and throughfall are based on the same principle: a collecting surface connected to a 20 L collection polyethylene bottle with a nylon sieve to limit coarse pollution of insects, twigs and leaves. APD is assumed to settle in the bottom of the collecting bottles.

Openfield collecting surfaces were polyethylene (PE) funnels with a surface of 0.22 m² and a rim to prevent suspension of APD out of the collector. Throughfall collecting surfaces were PE gutters, as those used in other forest measurement networks. Indeed they integrate the variation of foliar density of the canopy because they are placed radially under the canopy.

Stemflow was sampled by a silicon ring stuck directly on the trunk by a collar of polyurethane foam. Stemflow was conveyed by silicon tubing to a 120 L polyethylene container.

Sampling of openfield and throughfall followed the same protocol and was described in Lequy et al. (in preparation). Briefly, the 20 L bottles were siphoned and the collecting surfaces were cleaned with deionised water and brought back to lab. Stemflow containers were equipped of a tap to empty the upper 115 L and the last 5 liters were then transferred to lab after cleaning the 120 L containers. The samples of the site B were pooled for each sampling period while those of the site M were treated individually except during the winter period (December 2009 -March 2010 and December 2010 - March 2011 included).

Fresh leaves were gun shot in July 2010 in the site Montiers in the beech stand of our study.

Litterfall was sampled in each site by 5 litterbags of 1 m². They consisted of an open cube of plastic canvas hold 40 cm above the ground by metal stakes.

	Openfield	Throughfall	Stemflow	Litterfall
Breuil	4 collectors, pooled in one sample per sampling period	5 collectors, pooled in one sample per sampling period	5 collectors, pooled in one sample per sampling period	5 collectors, sampled in January
Montiers	4 collectors, treated individually per sampling period*	5 collectors, treated individually per sampling period*	5 collectors, treated individually per sampling period*	5 collectors, sampled in January

Table 10 : organization of the samplers in the sites B and M. (*: except during the winter months from December to March included in 2010 and 2011)

Samples preparation

We analyzed the influence of the canopy on APD below the canopy in the organic and mineral fractions of APD, according to the conceptual models [1] and [2]. To do so, 2 protocols were used to prepare the samples so the samples were divided into 2 sub-samples (article II). The protocol “APD” was designed to collect the organic (POM) and mineral (ADD) fractions of atmospheric particulate deposition according to the suggested conceptual model. The “H-ADD” protocol was designed to separate and study H-ADD, which is a quite constant-composition set of hardly soluble crystallized minerals (Article III in prep). Thus it allows comparing samples (i) between sites in openfield and (ii) between openfield and below canopy.

The protocols used in this study are detailed elsewhere (Article II in prep). Briefly, the two protocols started identically by siphoning the samples in field and bringing them back in lab. Then the collecting bottles were divided into 2 sub-samples. They were cleaned with deionized water in centrifugation flasks. Then, the samples were centrifuged at 3500 RPM, transferred in borosilicate beakers after the supernatant was siphoned. The samples “APD” were then oven-dried at 35°C, weighed and analyzed. The samples “H-ADD” were placed on heating plates at 35°C with an addition of 8.10^{-5} mol H_2O_2 three times a week until visible removal of OM. Then the samples were centrifuged at 3500 RPM, the supernatant was removed and the H-ADD samples were oven-dried at 35°C and weighed. The yield of this protocol was of $69\pm5\%$ (ref: Article II in prep).

The organic content (POM) of the APD samples was deduced from the C content of the samples and the factor 1.72, classically used in agronomy. This factor may overestimate POM because total C comprised not only OM but also elemental C.

Moreover, the OM in openfield and in throughfall and stemflow differ: OM in openfield is likely due to fuel or tree burning as well as organic aerosols (POMo, present in PM in suspension in the atmosphere and thus constitutive of APD), while below the canopy OM has a supplementary part (FOM) internal to the forest as it may include micro-debris of leaves and twigs. Thus using total C as a proxy for OM may bias the results.

2.3. Comparing the two types of samplers

To compare the results in the throughfall and openfield collected by using 2 types of samplers, we set up 4 gutters in openfield next to the funnels in openfield from June to November 2011. They were then treated according to the “H-ADD” protocol. We also used winter values, where the leaves are fallen from the beech trees, to this comparison. On average, gutters sampled 1.3 ± 0.2 times as much as the funnels for the same sampling periods (Figure 47).

In the rest of the paper, the APDt and the H-ADDt, *i.e.* the deposition rates in the throughfall, will be corrected by the factor 1.3.

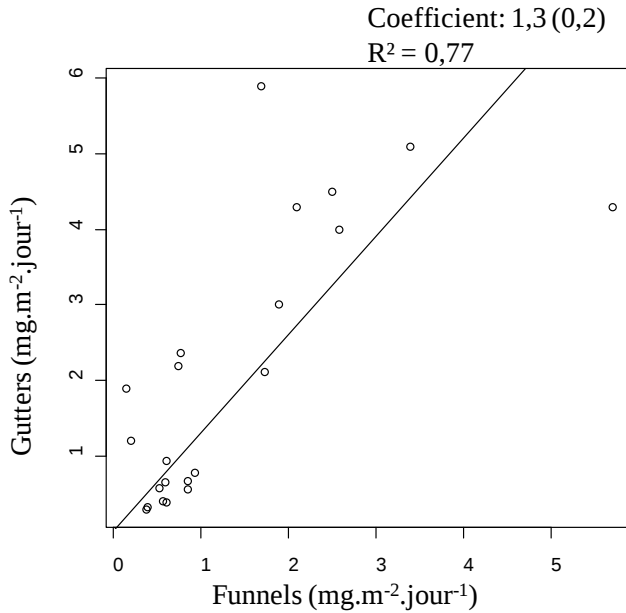


Figure 47: Relationship between the H-ADD deposition between the gutters and the funnels (in mg.m⁻².day⁻¹)

2.4. Analysis of APD and H-ADD

Analysis of C&N

The samples were then analyzed for their contents in C and N with a CHN « Thermo Quest » Type NCS 2500 (measurement uncertainty less than 5%). From the C content, we calculated the OM content, using the common fact used in soil sciences that OM contains on average 58% of C.

Observations of fresh beech leaves and litterfall

Fresh beech leaves were observed directly by EDS-SEM.

The surface of dead leaves was (1) directly observed by SEM and (2) washed out with ultrasounds in deionized water. The result was mounted on a glass for X-ray (XRD) diffraction analyses. XRD allowed determining principal on the foliar surface of litterfall. XRD analyses were performed using a Siemens D5000 diffractometer, equipped with a graphite monochromator and a Cu tube (Cu-K α radiation). The samples were analyzed within the range 1.5 to 70°2-theta with the followings set ups: a 0.01°2-theta step, a counting time of 3s per step and power of 40 kV and 30 mA. Diffractograms were recorded using a DACO-MP recorder associated with a microcomputer using Diffrac AT software (Socabim, Champs-Sur Marne, France), which allowed us to identify the detected minerals using the mineralogical database included in the software.

2.5. Calculations

The collecting surfaces in openfield and in throughfall varied. To take this variation into account, the results were normalized to 1 square meter.

Calculations of H-ADD and APD rates in openfield and in throughfall

To compare atmospheric particulate deposition (APD) in openfield and in throughfall, rates of APD and its mineral part H-ADD, *i.e.* the hardly soluble Aeolian dust deposition were calculated on different time scales: (i) annual scale (April 2010-March 2011 and April 2011-March 2012) and (ii) 4-weeks sampling periodic scale (Rc).

Annual H-ADD rates in $\text{g.m}^{-2}.\text{year}^{-1}$ were calculated as the total weight of the samples of the one year period normalized to one square meter.

Continuous H-ADD rates in a 4-week sampling period i , R_{ci} , in $\text{g.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$ were calculated for each site between two dates of sampling according to the formula [3].

$$R_{ci} = \frac{W_i}{E \times S_i \times D_i} \quad [3]$$

where W_i is the weight of the sample during the period of sampling, in grams, S_i is the collection surface in square meters, E is the efficiency of the protocol (69%) and D_i is the sampling duration in days.

During the sampling period September 2011-March 2012, APD rates in openfield and throughfall were calculated with the same methods as those of H-ADD.

Calculations of H-ADD in stemflow

Whereas the samples of openfield and throughfall were collected on a determined surface, the stemflow samples were collected directly on trunks. In order to normalize the stemflow APD to one square meter, the mass of the samples was converted to a deposition rate according to the followings formulas.

For each sampling period, the quantity of the stemflow sample is converted to a rate expressed in mass per surface according to the formula [4]:

$$M_{sfj} = T \times (1/S) \times (1/E) \times M'_{sfj} \quad [4]$$

Where M_{sfj} is the quantity of Aeolian dust during one period on one square meter (in g.m^{-2}), T is the proportionality coefficient taken into account the number of trees on the plot (7.2 and 9.2 in Breuil and Montiers, respectively, as there were 5 trees equipped on the 36 and 42 trees for the 19 x 19 m plots, respectively), S is the plot surface (361 m^2), E is the efficiency of the protocol (0.69) and M'_{sfj} is the quantity of Aeolian dust during one period for the five equipped trees.

3. Results and discussion

In order to study the influence of the canopy on atmospheric particulate deposition rate, we sampled APD in openfield, throughfall, stemflow and litterfall. We had hypothesized three pathways possible for APD below the canopy: by litterfall, by stemflow and by throughfall. We first observed the dynamics of APD within the canopy by observing foliar surfaces of fresh and fallen beech leaves. We then quantified APD in stemflow and in throughfall and focused on studying the influence of the canopy on the APD in throughfall.

3.1. Dynamics of APD within the canopy

In order to understand the interception effect of leaves on atmospheric particles, we sampled fresh beech leaves in summer 2010 by dry weather to avoid a rain induced washing off of the leaves. They were observed them by SEM-EDS. These observations revealed **particles on the foliar surface, preferentially near the hair-like trichomes of the leave**. These particles were mainly made of Si and Al, with even diatom skulls such as those observed in openfield (article III in prep), what corresponds to H-ADD (Figure 48). Some particles were also rich in Ca as that on the right in the Figure 48.

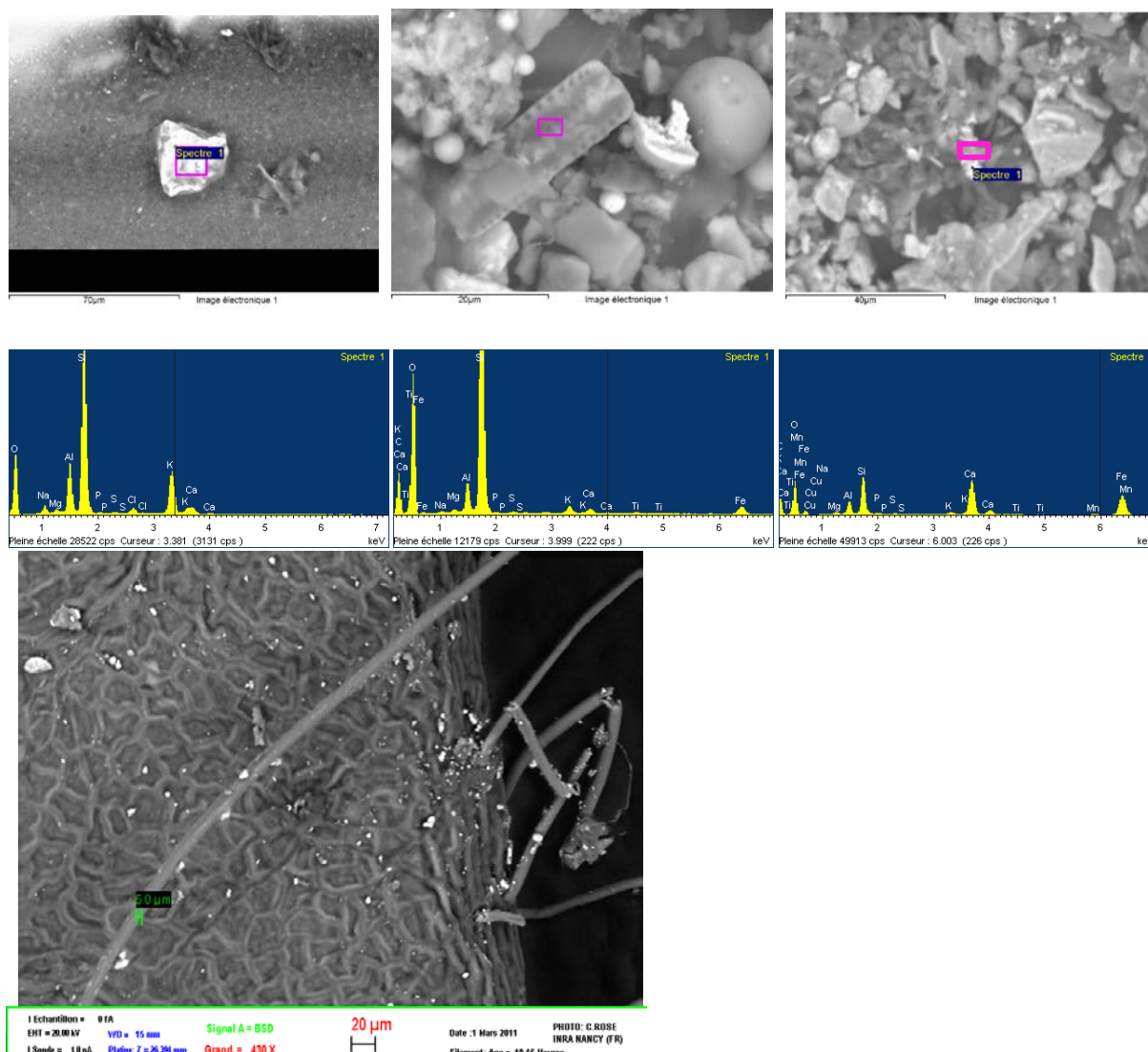


Figure 48: Pictures of mineral particles observed by SEM-EDS on fresh beech leaves dominated by Si (the pictures on the left and in the middle) and with a high content of Ca (on the right), and global view of the edge of a beech leaf.

The presence of coarse minerals on the surface of fresh beech leaves confirms the ability of the canopy to intercept sup-micrometric atmospheric mineral particles.

We then compared the seasonal variations of the average H-ADD rates in the 4 samplers in openfield and the 5 samplers in throughfall in 2010 (Figure 49). In the two sites, seasonal variations were quite similar in openfield and in the throughfall, with minimum and maximum values in winter and in spring and summer, respectively. The H-ADD rates were very synchronic in the two sites.

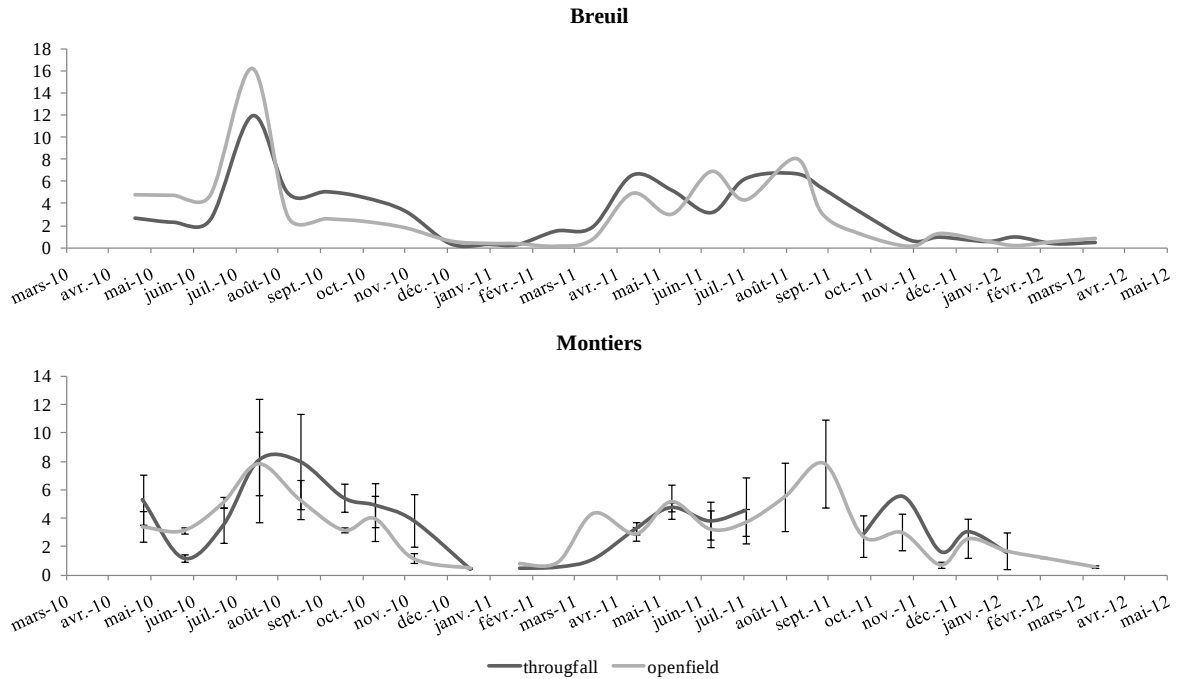


Figure 49 : Average H-ADD rates for 4 collectors in openfield (light grey) and for 5 collectors of throughfall (dark grey) in Montiers (top) and Breuil (bottom) between April 2010 and March 2012. The bars stand for the standard deviation. All values are in $\text{mg.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$.

To study H-ADD by litterfall, dead leaves were sampled in Montiers during the autumn 2010 in 5 litterbags and were observed by SEM-EDS.

SEM observation of dead beech leaves (Figure 50) revealed some scarce minerals on their surface.

According to this observation, the particle content on the foliar surface is lower than that observed on fresh beech leaves of July 2010. This suggests that a large part of the particles observed on fresh leaves were leached from their surface by rainfall. As the latter did not show any delay compared to the openfield, this indicates that the particles were rapidly washed off in the next rains, probably within the 4-weeks sampling period.

This is congruent with the results of Stoorvogel (1997) in Ivory Coast, who had observed a rapid scavenging of the particles from the leaves in the rain, near the Sahara, *i.e.* the largest source of dust particles in the world. However, the observations revealed that some mineral particles were still trapped on the surface of dead leaves.

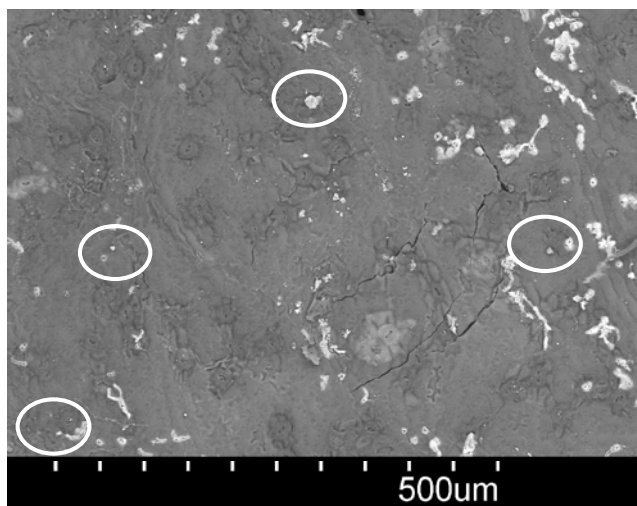


Figure 50: SEM-EDS observation of the surface of a dead beech leaf collected in a litterbag. Mineral particles are white circled.

The scarce SEM observation of litterfall was completed by XRD analysis of particles removed by the ultrasonic washing out of the surface of twenty dead beech leaves. The diffractogram, beyond the organic background, revealed the presence of silicates such as quartz, phyllosilicates and feldspars (Figure 33). This suggests that the washing off by rain is incomplete and that litterfall constitutes an input of H-ADD for the ecosystem. This flux may strongly depend on the rate of litterfall in beech forests. In Montiers, the litterfall was of *ca.* $5000 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$. If each dead leaf still contained $1 \mu\text{g}$ of ADD, this would lead to a litterfall ADD rate $0.1 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$, which is very low.

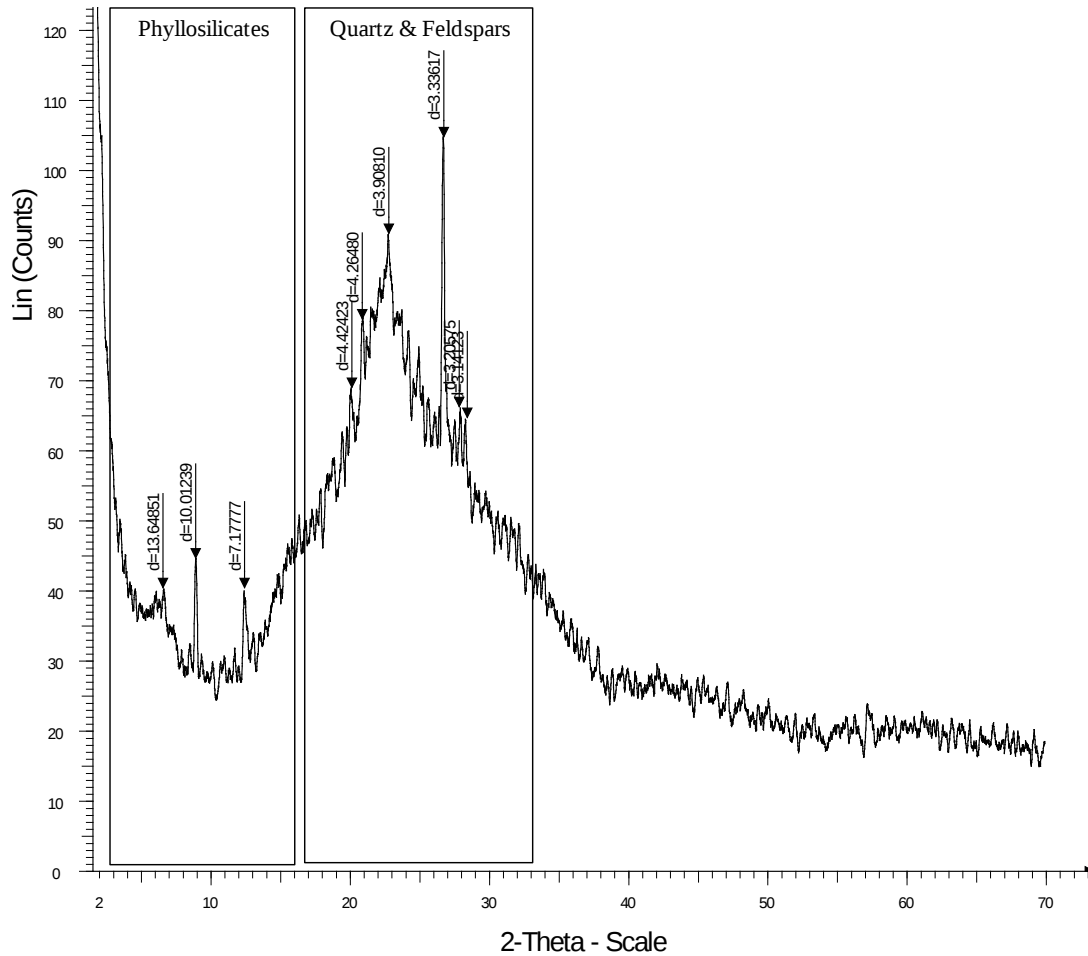


Figure 51 : Diffractogram of the compounds collected on the surface of dead beech leaves in the litterfall of autumn 2010 at the site Montiers-sur-Saulx.

However, in the absence of any efficient method to extract the mineral particles from the foliar surface, the APD rate by litterfall could not be determined. From the SEM and XRD analysis, APD by litterfall might be very low. Further analyses of the dead leaves coupled with the quantification of litterfall in the study sites should allow quantifying more exactly APD by litterfall.

3.2. Quantifying H-ADD in stemflow and in throughfall

Because H-ADD is suspected to be the main contributor to ADD in Northern French forests (80%, Lequy et al., in prep), we quantified the H-ADD in stemflow and throughfall. Moreover, samples of H-ADD are separated from POM, allowing to focus on measurements of the mineral fraction of APD, *i.e.* ADD. This is necessary for APD samples very rich in organic matter such as those collected in stemflow (Article II in prep). In addition, our dataset of H-ADD sampling is longer than that of APD, what makes possible longer term comparisons of these two depositions.

In stemflow

H-ADD in stemflow was sampled between May 2010 and July 2011 in 5 trunk collectors, on a forest surface of 19 x 19 m. The mass of the samples were then converted in H-ADD rates normalized to 1 square meter with the formula [4]. For this sampling period, the averages of H-ADD in stemflow and in throughfall were compared, indicating that stemflow represents less than 5% of H-ADD in throughfall (Figure 52). H-ADD in stemflow is thus considered as negligible and will not be investigated further.

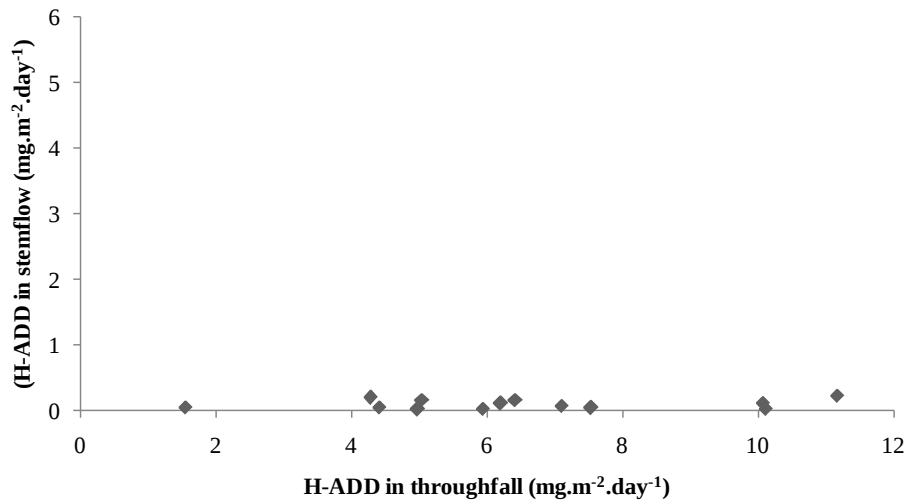


Figure 52 : Comparison of the H-ADD rates in throughfall and in stemflow in Montiers during the May-October 2010 and March-July 2011 periods (values in mg.m⁻².day⁻¹)

In throughfall

The deposition rates are similar in the two sites and the two sampling periods with an average of $16 \pm 2 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{year}^{-1}$, which is very similar to the H-ADD rates in openfield, on average of $15 \pm 3 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{year}^{-1}$ during the same period (Table 11). This is congruent with the Figure 49 that showed similar seasonal and daily H-ADD rates in openfield and throughfall, thus inducing similar annual deposition rates.

	Breuil		Montiers	
	Throughfall	Openfield	Throughfall	Openfield
April 2010-March 2011	17	18	18	16
April 2011-March 2012	16	13	13	11

Table 11: H-ADD rates in throughfall in Breuil and Montiers ($\text{kg.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$) during the April 2010-March 2011 and April 2011-March 2012 sampling periods.

Throughfall is the main pathway of H-ADD below the canopy. The next sections of this paper will focus on APD in throughfall and the effects of canopy on APD in this pathway, by taking into account all the compartments of APD according to the conceptual model [2].

3.3. The influence of canopy in the main pathway, throughfall deposition

According to the conceptual model [2], $APDt = POM_t + ADD_t = POM_o + POM_c + FOM + S-ADD_o + H-ADD_o + H-ADD_c + S-ADD_c$. Thus, APD comprises an organic (POM) and a mineral fraction (ADD). The fractions induced by the interception of the canopy are POM_c and ADD_c. FOM is an internal recycling in the forest ecosystem. From the sub-sampling treated by the “APD” protocol, we could determine atmospheric deposition during this period and analyze the contents in C and N in openfield and throughfall samples between September 2011 and March 2012. We could thus determine the organic fraction POM and separate it from the mineral part of APD (ADD) by calculation (Figure 53).

We determined that POM_t is 4.3 and 6.2 times higher than in openfield at the sites of Breuil and Montiers, respectively (Figure 53).

We could not analyze further the influence of the canopy on POM_t. Indeed, below the canopy, POM_t is made of three organic sources: $POM_t = POM_o + POM_c + FOM$. It was not possible to distinguish POM_o and POM_c, that is to say external inputs to the forest ecosystems, from FOM, the internal inputs to the forest ecosystem resulting from the interaction of rainfall with twigs and leaves and bringing micro-debris of vegetal tissues in the samples. The C:N ratios in throughfall were not different from those in openfield but ranged more widely. They reached 27, indicating a contribution of foliar matter (C:N from 16 to 24 in fresh leaves).

We also determined that ADD_t is 1.7 and 2.6 times higher than in openfield at the sites Breuil and Montiers, respectively, suggesting that more ADD was sampled in throughfall during this sampling period.

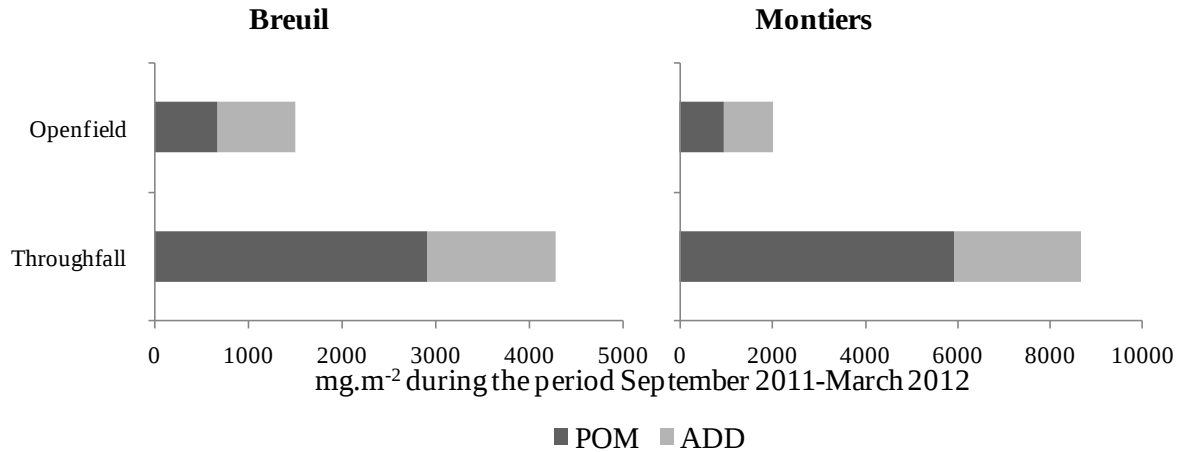


Figure 53 : APD budgets in Breuil (on the left) and Montiers (on the right) in openfield and in throughfall between September 2011 and March 2012. APD rates are in mg.m^{-2} .

To determine the type of ADD intercepted by the canopy, S-ADD or H-ADD, we coupled the results obtained by the “APD” and “H-ADD” protocols.

The daily deposition H-ADD rates did not highlight any significant increase of H-ADD in throughfall compared to that in openfield (Figure 54).

However, the results of the “APD” protocol revealed that ADD rates in throughfall had a similar slope as that of the H-ADD but we observed an important intercept of ADD rates at $3.5 \text{ mg.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$. This intercept represents about 20% of the maximal ADD value in throughfall.

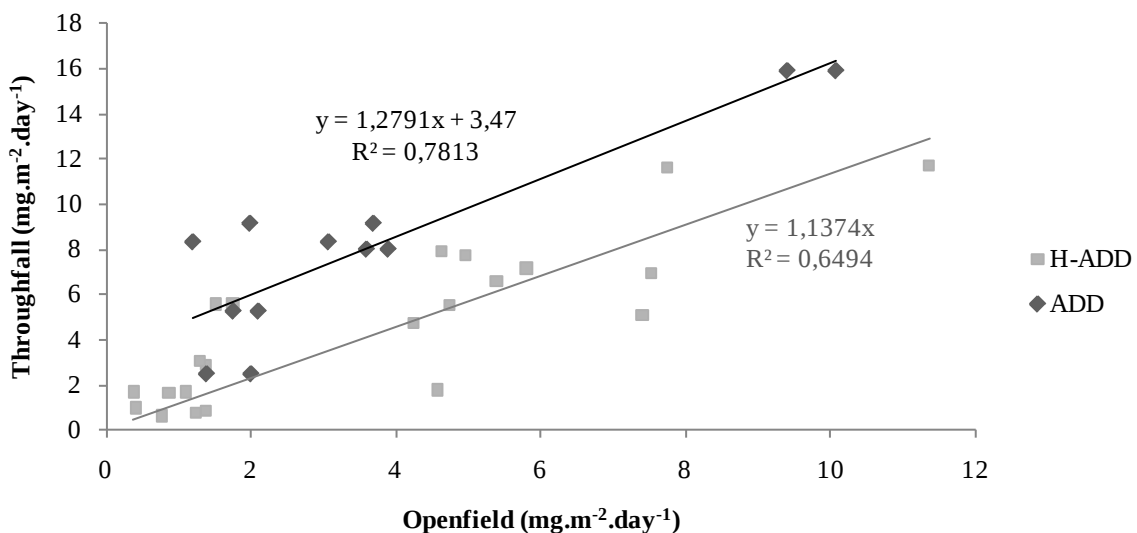


Figure 54: Daily deposition rates of ADD (dark gray) and H-ADD (light gray) in throughfall compared to those in openfield ($\text{mg.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$) at the Montiers site. ADD is calculated as the difference between APD and POM, and POM is calculated from the C content in APD multiplied by the agronomic factor 1.72. H-ADD was sampled between April 2010 and March 2012 while ADD was measured from September 2011 to March 2012.

This shift indicates a supplementary ADD in the samples of throughfall. As this supplementary ADD is not observed in the H-ADD fraction, it must be in the soluble fraction of ADD.

This indicates that (1) the canopy trapped ADD and (2) this is soluble ADD (S-ADD). If this value is constant during the 7-months lifetime of canopy, the interception of the canopy would provide an additional S-ADD flux of about $8 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{year}^{-1}$ in forests of the North of France. If these particles are larger than $0.45 \mu\text{m}$, they are still not included in the studies of forest nutrition.

3.4. The effect of canopy on the nutrient contents of APD_t

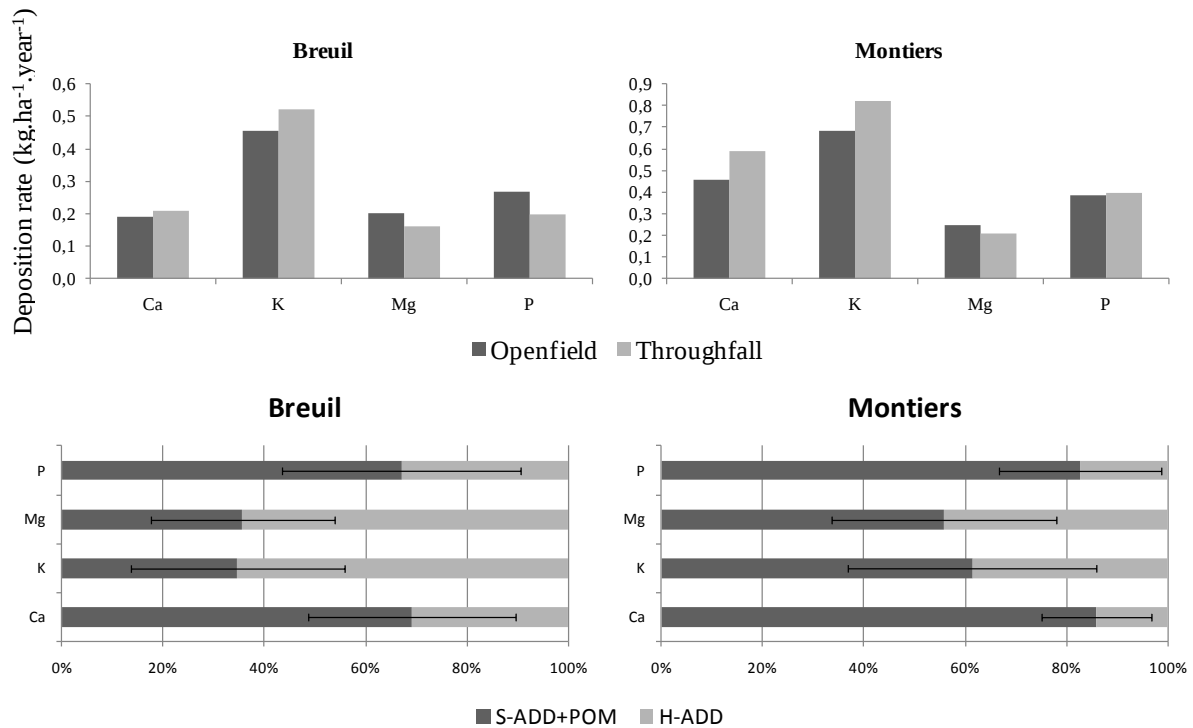


Figure 55: (A) Comparison of the annual nutrient inputs in openfield (dark grey) and in throughfall (light grey) and (B) repartition of the nutrients between the S-ADD+POM (dark grey) and H-ADD (pale grey) fractions in % of the total nutrient content.

The elemental composition of APD_t is calculated by adding the element contents in the H-ADD and S-ADD+POM compartments.

In both sites, Mg was not influenced by the canopy. In return, Ca and K seemed to increase in the throughfall. Ca and K are well known to be recycled in the biological cycle. This increase can be due to (1) the inputs of S-ADDc and (2) the inputs of FOM, as beech leaves are relatively rich in Ca and K. We also found less P in throughfall in Breuil.

In both sites, Ca and P were mostly in the S-ADD+POM soluble fraction. In throughfall, POMt contains FOM, which is an internal recycling of matter in the ecosystem and thus cannot be considered as an external source of nutrients such as ADDt. However it was not possible to distinguish in our samples the elements coming from FOM.

The values presented in the Figure 55 are thus overestimations of the inputs from sources external to forests. Inputs of nutrients are probably between those in APDo and in APDt.

4. Conclusions

The interactions of the canopy with the atmospheric particulate matter (larger than $0.45 \mu\text{m}$) were studied in two beech forests in the North East of France. Three pathways of APD were hypothesized and investigated below the canopy: the litterfall, the stemflow and the throughfall.

Our observation of fresh and dead leaves revealed that atmospheric coarse (sup-micrometric) particles were trapped on the surface of leaves within the canopy. They seemed however mostly removed from the surface of dead leaves sampled in the litterfall. The APD in litterfall, was considered as weak. At the scale of the sampling period, no delay was noticed between the APD in openfield and in throughfall, suggesting particles were probably washed off in the next rains to enrich the APD in throughfall.

The H-ADD in stemflow represented less than 5% of the H-ADD in throughfall. We thus focused on the H-ADD and APD in throughfall to analyze the effect of the canopy on the APD compared to APD in openfield.

As the probably major contributor to APD, the throughfall pathway brought more than $20 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$ of H-ADD. We highlighted the canopy induced a supplementary POM and ADD fraction to the APD in throughfall. The enhancement of POM may be due to (1) the increase of the deposition and interception of POM in the canopy and (2) a high fraction of FOM. These two organic compartments are currently not distinguishable.

The canopy also seemed to enhance the nutrient deposition, especially in Ca and K. However, we could not clearly separate organic and mineral fractions in APDt. The external nutrients inputs by atmospheric particulate deposition must be intermediate between those in openfield and those in throughfall. These results came from a one-year study. There is clearly a need for a longer monitoring to clarify the effect of canopy on the nutrient inputs below the canopy and their organic or mineral origin.

5. Acknowledgements

Andra for financial support. INRA and GIP ECOFOR for technical support.

Serge Didier and Jérôme Demaison for designing, making and setting up the samplers.

Carine Cochet, Perrine Mathieu, Claire Pantigny, Maxime Simon, Gregory van der Heijden, Arnaud Legout for sampling and preparation of the samples

Patrick Riveron for the analyses of C&N

Christophe Rose for the SEM-EDS

Pierre Montpied for the help with statistics

6. References

- Avila, A., Alarcon, M., Queralt, I., 1998. The chemical composition of dust transported in red rains - Its contribution to the biogeochemical cycle of a Holm oak forest in Catalonia (Spain). *Atmospheric Environment* 32, 179-191.
- Berger, T.W., Glatzel, G., 1998. Canopy leaching, dry deposition, and cycling of calcium in Austrian oak stands as a function of calcium availability and distance from a lime quarry. *Canadian Journal of Forest Research-Revue Canadienne De Recherche Forestiere* 28, 1388-1397.
- Dambrine, E., Pollier, B., Bonneau, M., Ignatova, N., 1998. Use of artificial trees to assess dry deposition in spruce stands. *Atmospheric Environment* 32, 1817-1824.
- De Schrijver, A., Geudens, G., Augusto, L., Staelens, J., Mertens, J., Wuyts, K., Gielis, L., Verheyen, K., 2007. The effect of forest type on throughfall deposition and seepage flux: a review. *Oecologia* 153, 663-674.
- Draaijers, G.P.J., VanLeeuwen, E.P., DeJong, P.G.H., Erisman, J.W., 1997a. Base-cation deposition in Europe .2. Acid neutralization capacity and contribution to forest nutrition. *Atmospheric Environment* 31, 4159-4168.
- Draaijers, G.P.J., VanLeeuwen, E.P., DeJong, P.G.H., Erisman, J.W., 1997b. Base cation deposition in Europe .1. Model description, results and uncertainties. *Atmospheric Environment* 31, 4139-4157.
- Erisman, J.W., Draaijers, G.P.J., 2003. Deposition to forests in Europe: most important factors influencing dry deposition and models used for generalisation. *Environmental Pollution* 124, 379-388.
- Lequy, É., Conil, S., Turpault, M.-P., 2012. Impacts of Aeolian dust deposition on European forest sustainability: A review. *Forest Ecology and Management* 267, 240-252.
- Lovett, G.M., 1994. Atmospheric Deposition Of Nutrients And Pollutants In North-America - An Ecological Perspective *Ecol. Appl.* 4, 629-650.
- Marques, M.C., Gravenhorst, G., Ibrom, A., 2001. Input of atmospheric particles into forest stands by dry deposition. *Water Air and Soil Pollution* 130, 571-576.
- Ozanne, C.M.P., Anhuf, D., Boulter, S.L., Keller, M., Kitching, R.L., Korner, C., Meinzer, F.C., Mitchell, A.W., Nakashizuka, T., Dias, P.L.S., Stork, N.E., Wright, S.J., Yoshimura, M., 2003. Biodiversity meets the atmosphere: A global view of forest canopies. *Science* 301, 183-186.
- Petroff, A., Mailliat, A., Amielh, M., Anselmet, F., 2008. Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part I: Review of present knowledge. *Atmospheric Environment* 42, 3625-3653.
- Prodi, F., Fea, G., 1979. Case of transport and deposition of Saharan dust over the Italian peninsula and Southern Europe *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres* 84, 6951-6960.
- Prospero, J.M., Nees, R.T., Uematsu, M., 1987. Deposition rate of particulate and dissolved aluminum derived from Saharan dust in precipitation at Miami, Florida *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 92, 14723-14731.
- Reinap, A., Wiman, B.L.B., Svenningsson, B., Gunnarsson, S., 2009. Oak leaves as aerosol collectors: relationships with wind velocity and particle size distribution. Experimental results and their implications. *Trees-Structure and Function* 23, 1263-1274.
- Rodrigo, A., Avila, A., 2002. Dry deposition to the forest canopy and surrogate surfaces in two Mediterranean holm oak forests in Montseny (NE Spain). *Water Air and Soil Pollution* 136, 269-288.
- Stachurski, A., Zimka, J.R., 2000. Atmospheric input of elements to forest ecosystems: a method of estimation using artificial foliage placed above rain collectors. *Environmental Pollution* 110, 345-356.
- Stoorvogel, J.J., VanBreemen, N., Janssen, B.H., 1997. The nutrient input by Harmattan dust to a forest ecosystem in Cote d'Ivoire, Africa. *Biogeochemistry* 37, 145-157.

Ulrich, B., 1983. Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO₂, alkali and earth alkali cations and chloride. Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems, 33-45.