

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE
UFR Sciences Humaines
Département Histoire de l'Art et Archéologie
ÉCOLE DOCTORALE LISIT

THÈSE
Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne
Discipline : Archéologie

Impact des anciens sites miniers et métallurgiques sur des écosystèmes terrestre et aquatique actuels

Etude comparative de deux moyennes montagnes : le Morvan et les Cévennes

Volume 1. Texte

par

Estelle CAMIZULI

soutenue le 13 décembre 2013

Membres du jury :

Jean-Nicolas Beisel – *Professeur, ENGEES, Université de Strasbourg*

Françoise Elbaz-Poulichet – *Directrice de recherche CNRS, Université de Montpellier*

Andreas Hauptmann – *Professeur, Deutsches Bergbau Museum, Bochum*

Rémi Losno – *Professeur, Université Paris 7- Paris 12*

Dominik Weiss – *Senior Lecturer, Imperial College, London*

Fabrice Monna – *Professeur, Université de Bourgogne*

Paul Alibert – *Maître de conférences, HDR, Université de Bourgogne*

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Directeur

Co-directeur



Archéologie Terre Histoire et Société
UMR 6298 CNRS - Université de Bourgogne
6 boulevard Gabriel
21000 Dijon



“Second to the right, and straight on till morning.”

That, Peter had told Wendy, was the way to the Neverland; but even birds, carrying maps and consulting them at windy corners, could not have sighted it with these instructions.

Peter, you see, just said anything that came into his head.

J.M. Barrie – *Peter Pan*

Remerciements

Mes tous premiers remerciements vont aux entités qui ont cru en ce projet et qui ont permis sa réalisation en le finançant. Je remercie donc le ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche pour mon allocation de recherche. Le FEDER, le conseil régional de Bourgogne, l'Université de Bourgogne, le Parc national des Cévennes et le Centre Archéologique Européen de Bibracte ont financé le projet et les analyses en laboratoire. Au sein du Parc national des Cévennes, je tiens plus particulièrement à remercier Franck Duguépéroux et les gardes-moniteurs Jean-Marie Fabre et Jean-Pierre Malafosse. Le Parc naturel régional du Morvan a fourni un soutien logistique et moral. Un grand merci à Daniel Sirugue qui nous a soutenu dès le début et sans qui la capture des micromammifères n'aurait pu avoir lieu. Je remercie également le laboratoire ArTeHiS et son équipe de direction.

Je n'oublie pas mes encadrants Fabrice Monna et Paul Alibert. Bien sûr, Paul dirait « personne n'est parfait », mais si, j'insiste, vous avez parfaitement assuré la lourde tâche de directeurs de thèse. Vous avez su vous rendre disponible quand j'en avais besoin. Merci pour vos précieux conseils et pour toutes les discussions constructives. Bref, vous avez assuré et je m'estime très chanceuse de vous avoir eu comme encadrants. Au moment de parler des personnes qui ont été importantes dans l'encadrement, je pense également à Renaud Scheifler. Grâce à Renaud, je maîtrise la dislocation cervicale ! Plus sérieusement, j'ai beaucoup appris au cours de nos réunions de travail productives. Merci pour ta disponibilité et ton expertise.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont accepté de consacrer de leur temps pour évaluer ce travail, en tant que rapporteurs pour Jean-Nicolas Beisel et Françoise Elbaz-Poulichet, ou en tant qu'examineurs pour Andreas Hauptmann, Rémi Losno et Dominik Weiss.

Je voudrais également remercier Alain Ploquin et Cécile Le Carlier qui ont été les premiers à me faire découvrir le monde merveilleux de la paléométallurgie !

La collaboration scientifique a pris tout son sens au cours de ces années de travail. En effet, grâce à l'implication des chercheurs de domaines divers et variés, leurs précieux conseils et leur accueil chaleureux au sein de leur laboratoire, j'ai beaucoup appris. Il s'agit d'un bel exemple de travail transdisciplinaire, pluridisciplinaire ou interdisciplinaire (je vous laisse le soin de choisir le terme que vous préférez). Je tiens donc tout particulièrement à remercier :

- Rémi Losno, Elisabeth Nguyen et Alexie Heimbürger du LISA (UMR 7583), pour leur patience, leurs conseils et pour les longues journées de travail en salle blanche ;
- Renaud Scheifler, Clémentine Fritsch, Nicolas Tête, Dominique Rieffel, et Isabelle Jouffroy-Bapicot du laboratoire Chrono-Environnement (UMR 6249). C'était toujours un

plaisir de venir travailler à Besançon. Merci pour vos conseils et votre gentillesse ;

- Alain Bermond, Stéphane Besançon et Nastaran Manouchehri d'AgroParisTech. Merci Stéphane de m'avoir expliqué toutes ces manipulations sur l'AAS ;

- Gilles Bailly, botaniste du Conservatoire botanique national de Franche-Comté, pour avoir pris le temps d'identifier *Fontinalis antipyretica*.

- Folkert van Oort de l'INRA (Versailles-Grignon) et Jérôme Labanowski du IC2MP (UMR 7285). Ces journées de terrain dans le Morvan resteront de très bons moments dans ma mémoire. Merci d'avoir accepté de faire partie de mon comité de thèse et d'avoir toujours répondu à mes questions ;

- Merci également à Jean Levêque, Olivier Mathieu, Philippe Amiotte-Suchet, Stéphane Garnier, Nicolas Navarro, Nathalie Guichard, Ludovic Bruneau, Marie-Jeanne Milloux, Rémi Laffont, Jérôme Thomas et toute l'équipe des doctorants de Biogéosciences (UMR 6282) qui se demandaient parfois à quel laboratoire j'étais rattachée...

- Ludovic Grangon et Laure Saligny de la MSH Dijon. Comment exprimer en quelques lignes tout ce que vous apportez aux doctorants ? Parmi un million de choses, merci pour la formation qgis, les GPS, les shapefiles, les rasters, les nombreux conseils, mais aussi pour vous inquiéter de l'avancement de ma thèse ;

Je tiens à remercier ici le personnel de Bibracte et en particulier Pascal, Joëlle, Annick et tout le staff technique. Ils ont grandement facilité l'organisation des campagnes de terrain, j'ai eu beaucoup de chance de pouvoir profiter de cette base de travail exceptionnelle qu'est le centre archéologique. Je dois avouer que la station de nettoyage des pièges à micromammifères, c'était la grande classe !

Je suis persuadée que sans l'aide de mes deux acolytes Claude et Gilles, je serais encore sur le terrain en train d'échantillonner. Pour que ce projet se réalise, ils ont bien voulu endurer les captures de mulots, les prélèvements à la tarière dans des sols gelés, les levées GPS dans les ronces, etc. Ils ont permis que ces missions se déroulent toujours dans la bonne humeur. Un grand merci, nos petites promenades me manquent déjà.

Il a bien fallu conditionner tous ces échantillons et pour cela, j'ai pu compter sur des stagiaires efficaces et intéressés, merci à Adeline, Guillaume, Nicolas et Pauline. Merci également à Caroline Lachiche pour la dissection des mulots. Je n'oublie pas les promos 2010 et 2011 des masters 2 AGE qui ont participé à deux campagnes de terrain.

Une thèse, c'est aussi tout le reste, la vie au laboratoire, les collègues et les amis qui vous soutiennent et qui font que vous avancez. Au laboratoire, je tiens particulièrement à remercier Laetitia Bassereau, Brigitte Colas, Claire Touzel et Marie-José Gasse-Grandjean pour leurs compétences, leur bonne humeur et leur soutien. Un grand merci à mes collègues et amis :

Lucile, Pauline, Jimmy, Mafalda, Agathe, Mathieu, Benjamin, Emeline, Laurie, Laetitia, Pépé, Marie, Anna et j'en oublie pour, dans le désordre, le chocolat, le cappuch, le low tea et le high tea, les fous rires, le punching ball et plein d'autres choses. Je tiens à préciser pour Jimmy que cette thèse n'est pas une thèse sur le cyclisme artistique.

Merci à Maréva Gabillot et Florence Cattin pour les questions de vocabulaire, leur précieuse relecture et surtout leur soutien sans faille. Merci à Carmela Château pour son implication, sa gentillesse, sa disponibilité, mais également pour m'avoir donné l'opportunité de profiter du sourire de Lorna.

Je pense également à mes amis de longue date Célia, Aude, Flora, Pierrot, Valérian, Céline Audrey, Emilie et Martin : merci de m'avoir supportée dans tous les sens du terme.

Je remercie également mes proches pour leur soutien sans faille depuis le début et plus particulièrement mes sœurs Céline et Audrey, mon père Jean-Marie et ma mère Gisèle, ma relectrice de choc. Et bien sûr je n'oublie pas Joseph : merci pour ta compréhension, ton écoute et ta patience. Bref merci d'être là.

Je souhaite dédier ce travail à Mauricette qui aurait été très fière de toutes façons, mais j'aurais bien voulu l'entendre encore une fois.

Pour résumer, une recette pour rédiger une thèse ? Du chocolat, des gâteaux, des sushis, de la Mandubienne, des plats préparés, des stylos de toutes les couleurs, des bonnes résolutions et des plannings que vous n'arrivez jamais à tenir, mais surtout le soutien des collègues, des amis et de la famille. Ce travail de doctorat a été parfois surprenant, inattendu, éreintant mais toujours enrichissant. Merci à tous, ça n'aurait jamais été possible sans vous.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE – INTRODUCTION GÉNÉRALE	21
I.1. Contamination minière et métallurgique : une histoire ancienne	25
I.1.1. Généralités	25
I.1.2. La contamination dans les textes anciens	28
I.1.3. Enregistrement des contaminations anciennes dans les archives environnementales	30
I.2. Les éléments chimiques étudiés dans la présente étude	32
I.2.1. Généralités	32
I.2.2. Comportement des éléments sélectionnés	35
I.3. Problématique	39
DEUXIÈME PARTIE – CONTEXTES GÉOGRAPHIQUE, GÉOLOGIQUE ET HISTORIQUE	43
II.1. Le Parc naturel régional du Morvan	45
II.1.1. Climat du Morvan	45
II.1.2. Géologie du Morvan et occupation des sols	47
II.1.3. Mines et métallurgies en Bourgogne et dans le Morvan	49
II.1.4. Caractéristiques des zones d'études	52
II.2. Le Parc national des Cévennes	57
II.2.1. Climat des Cévennes	58
II.2.2. Géologie des Cévennes et occupation des sols	59
II.2.3. Mines et métallurgies dans les Cévennes	61
II.2.4. Caractéristiques des zones d'études	62
II.3. En résumé	66
TROISIÈME PARTIE – MATÉRIELS ET MÉTHODES	67
III.1. Stratégie d'échantillonnage	69
III.1.1. Echantillonnage des sols	69
III.1.2. Capture des micromammifères	71
III.1.3. Caractéristiques du bioindicateur sélectionné pour l'écosystème terrestre	71
III.1.4. Pêche électrique et mise en place des bryophytes	73
III.1.5. Caractéristiques des bioindicateurs sélectionnés pour l'écosystème aquatique	75
III.2. Bilan de l'échantillonnage et corpus analysé	76
III.3. Analyses chimiques	78
III.3.1. Conditionnement et analyses des sols	78
III.3.2. Conditionnement et analyses des mulots	79

III.3.3. Conditionnement et analyses des truites.....	80
III.3.4. Conditionnement et analyses des bryophytes.....	81
III.4. L'asymétrie fluctuante.....	81
III.4.1. Définition de la notion d'asymétrie.....	81
III.4.2. Mesures d'asymétrie sur les bioindicateurs.....	84
III.4.3. Traitement statistique des données d'asymétrie.....	84
III.5. En résumé.....	86
QUATRIÈME PARTIE – RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	87
IV.1. Potentiel et identification des sites miniers et métallurgiques anciens dans le Morvan.....	89
IV.1.1. Introduction.....	91
IV.1.2. Study area.....	93
IV.1.3. Materials and methods.....	95
IV.1.4. Results and discussion.....	96
IV.1.5. Conclusion.....	111
IV.2. Traçabilité des anciens sites miniers et métallurgiques au niveau des sols.....	113
IV.2.1. Introduction.....	115
IV.2.2. Materials and methods.....	117
IV.2.3. Results.....	123
IV.2.4. Discussion.....	130
IV.2.5. Conclusion.....	134
IV.3. Impact des anciens sites miniers et métallurgiques sur le rongeur <i>Apodemus sylvaticus</i>	137
IV.3.1. Introduction.....	139
IV.3.2. Results.....	141
IV.3.3. Discussion.....	151
IV.3.4. Methods.....	153
IV.4. Impact des éléments traces métalliques issus des anciennes activités minières et métallurgiques sur l'écosystème aquatique.....	158
IV.4.1. Les truites sauvages du Parc national des Cévennes affectées par les anciennes activités minières et métallurgiques.....	160
IV.4.2. Une approche multi-proxy dans les rivières du Morvan.....	172
CINQUIÈME PARTIE – SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES.....	195
SIXIÈME PARTIE – RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	207

LISTE DES FIGURES

Figure I.1.1. (a) Perle de cuivre natif en tôle martelée de <i>Cayönü Tepesi</i> (Özdoğan & Özdoğan, 1999) ; (b) Fragment de creuset scorifié de Tal-i-Iblis (Frame, 2009) ; (c) Vue sur une des zones métallurgiques de <i>Wadi Faynan</i> avec détail sur une scorie de cuivre.....	27
Figure I.1.2. (a) Production mondiale de plomb de 5000 B.P. à nos jours (d'après Boutron <i>et al.</i> , 2004) ; (b) Concentration en plomb dans les glaces du Groenland de 7760 à 500 B.P. (d'après Boutron <i>et al.</i> , 2004) (c) Variations de la concentration du plomb dans la neige du Groenland de 1753 à nos jours (d'après Candelone <i>et al.</i> , 1995).....	31
Figure I.2.1 : Comportement des ETMs en fonction du pH du sol (d'après Kabata-Pendias, 2011).	34
Figure I.3.1. Synthèse de la problématique abordée dans la présente étude.....	41
Figure I.3.2. Détail du protocole utilisé pour caractériser les milieux, la flore et la faune dans le but d'évaluer l'impact des sites miniers abandonnés sur les écosystèmes aquatique et terrestre actuels.....	41
Figure II.1.1. (a) Localisation générale du Parc national des Cévennes (PNC) et du Parc naturel régional du Morvan (PNRM) ; (b) Localisation des sites d'étude au sein du PNRM ; (c) Localisation des sites d'étude au sein du PNC.....	46
Figure II.1.2. Topographie du Parc naturel régional du Morvan	48
Figure II.1.3. Géologie du Parc naturel régional du Morvan.....	48
Figure II.1.4. Analyses géochimiques et diagramme pollinique simplifié de la tourbière du Port-des-Lamberts (Jouffroy-Bapicot <i>et al.</i> , 2007).....	50
Figure II.1.5. (a) Reconstitution du <i>Murus Gallicus</i> de l' <i>oppidum</i> de Bibracte, sur le Mont Beuvray ; (b) Minière de la Pâturage des Grangerands lors de la fouille en 2010 ; (c) Canal du Touron, près d'Arleuf.	50
Figure II.1.6. (a) Elargissement XVIII ^e d'une galerie XVI ^e à l'explosif (Mine Gabe-Gottes, Sainte-Marie-aux-Mines) ; (b) Vestige d'une paroi XVI ^e dans une galerie élargie au XX ^e siècle et présentant un trou de fleuret (Mine Gabe-Gottes, Sainte-Marie-aux-Mines). (c) Reconstitution des outils de mineurs XVI ^e (pointerolles).	51
Figure II.1.7. Couvert végétal pour les trois secteurs d'étude du Parc naturel régional du Morvan (CLC2006, Observatoire des statistiques, 2011) ; (a) Gien-sur-Cure ; (b) La Ruchette ; (c) Chitry-les-mines	52
Figure II.1.8. Géologie des secteurs étudiés au sein du Parc naturel régional du Morvan ; (a) Gien-sur-Cure ; (b) La Ruchette ; (c) Chitry-les-Mines	53
Figure II.1.9. (a) Illustration des vestiges miniers dans le secteur de La Ruchette ; (b) Zoom sur cartes avec voies romaines (Olivier, 1983).....	55
Figure II.1.10. Datations radiocarbone des charbons de bois contenus dans les scories de fer de La Ruchette. ...	55
Figure II.1.11. Aspect des vestiges miniers dans le secteur de Chitry-les-Mines. (a) Vestige minier en forme d'entonnoir, Bois des Crots. (b) Galerie de la Soubime, au bord de l'Anguisson. (c) Entrée de galerie comblée, prospection mai 2010.....	57
Figure II.2.1. Topographie du Parc national des Cévennes	58
Figure II.2.2. Géologie du Parc national des Cévennes.....	60
Figure II.2.3. Analyses géochimiques et diagramme pollinique simplifié de la tourbière des « Narses Mortes nord-ouest » (Jouffroy-Bapicot <i>et al.</i> , 2007).....	61
Figure II.2.4. Couvert végétal pour les trois secteurs d'étude du Parc national des Cévennes (CLC2006, Observatoire des statistiques, 2011) ; (a) Vérié ; (b) Ramponenche ; (c) Serre des Countrasts.....	62
Figure II.2.5. Géologie des secteurs étudiés au sein du Parc national des Cévennes ; (a) Vérié ; (b) Ramponenche ; (c) Serre des Countrasts	63
Figure II.2.6. Vestiges de la mine de Ramponenche. (a) Laverie, (b) Sables de laverie, (c) Halde de déchets miniers	

sur le carreau de la mine.	64
Figure II.2.7. Répartition des aires à scories sur le mont Lozère avec localisation du site 10 et photographie d'une aire à scories (modifié d'après Paradis-Grenouillet, 2012).	65
Figure III.1.1. Synthèse du protocole mis en place pour l'échantillonnage des sols de surface dans le Morvan et les Cévennes.	70
Figure III.1.2. Les bioindicateurs sélectionnés pour la présente étude. (a) Le mulot sylvestre <i>Apodemus sylvaticus</i> ; (b) la truite fario <i>Salmo trutta</i> ; (c) la bryophyte <i>Fontinalis antipyretica</i> , avec sa tige caractéristique (1) et ses feuilles carénées (2).	72
Figure III.1.3. Localisation des zones de pêche dans le Morvan et les Cévennes et détails sur les zones d'implantation des bryophytes dans le Morvan.	74
Figure III.2.1. Profils pédologiques au sein desquelles des horizons ont été analysés par extractions cinétiques.	77
Figure III.4.1. (a) distribution des valeurs droite-gauche pour une population présentant une asymétrie directionnelle ; (b) distribution des valeurs droite-gauche pour une population présentant une antisymétrie ; (c) distribution des valeurs droite-gauche pour une population présentant une asymétrie fluctuante	83
Figure III.4.2. (a) caractères morphologiques bilatéraux étudiés pour <i>A. sylvaticus</i> ; (b) caractères morphologiques bilatéraux étudiés pour <i>S. trutta</i>	83
Figure IV.1.1. (a) Location of the Morvan in France; (b) digitised elevation model; (c) population for each of the 117 communes in the Morvan Regional Nature park; (d) lithological map; (e) map of the mining sites for which the nature of minerals exploited is known or assumed with a minimum of confidence; (f) map of the mining sites for which the nature of minerals exploited is unknown; (g) location of streambed sediment sampling by the BRGM; (h) hydrographical network drawn from the DEM; and (i) reconstructed sub-watersheds. A1 corresponds to the limits of the pilot area and A2 to the Morvan Regional Nature Park.	94
Figure IV.1.2. Typology of mining structures. (a) trenches, (b) pits and funnels, and (c) cirques.	97
Figure IV.1.3. (a) Length frequency distribution of the 110 trenches; note that the X-axis is represented with a logarithmic scale; (b) orientation of trenches.	98
Figure IV.1.4. Boxplot of an idealised population.	101
Figure IV.1.5. Spatial distribution of As, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn (pilot area A1)-EDA approach.	103
Figure IV.1.6. Spatial distribution of As, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn (pilot area A1)-fractal approach.	104
Figure IV.1.7. Prediction-rate diagrams.	107
Figure IV.1.8. Prospectivity maps based on EDA for (a) Pb, (b) Cu and (c) As, over the whole Morvan Regional Nature Park.	109
Figure IV.1.9. Prospectivity maps based on CA-plot for (a) Pb, (b) Cu and (c) As, over the whole Morvan Regional Nature Park.	110
Figure IV.2.1. Location of the study area with simplified lithology of the Morvan Regional Nature Park (MRNP).	118
Figure IV.2.2. Topsoil sample protocol for the two study sites and location of the soil horizon profile (SP), solid red circles.	120
Figure IV.2.3. Spatial distribution of Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in topsoils for Gien-sur-Cure and La Ruchette.	124
Figure IV.2.4. Amount of metal extracted vs. time.	126
Figure IV.2.5. Rate of metal extraction vs. time.	127
Figure IV.2.6. Distribution of Cd, Cu, Pb and Zn expressed as Q_{M1} , Q_{M2} and Q_{M3} (in mg kg ⁻¹ soil) for each soil studied.	128

Figure IV.2.7. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in soil-horizon kinetic solutions (circles).....	129
Figure IV.2.8. Time variation of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in soil-horizon kinetic solutions (circles).....	129
Figure IV.3.1. Location of study sites where soils and small mammals were sampled.....	141
Figure IV.3.2. Spatial distribution of TMs in topsoils of the Morvan.....	142
Figure IV.3.3. Spatial distribution of TMs in topsoils of the Cévennes.....	143
Figure IV.3.4. Age- and gender ratio of wood mouse populations.....	144
Figure IV.3.5. Distribution of Cu, Zn, Cd and Pb kidneys concentrations (dry weight basis in $\mu\text{g g}^{-1}$) in wood mice sampled on the 6 study sites.....	145
Figure IV.3.6. Relationship between body condition assessed by scaled mass index (SMI) and Pb concentrations in wood mouse kidneys.....	147
Figure IV.3.7. FA10 values in each study sectors.....	149
Figure IV.4.1. Simplified geology of the Cévennes. Trout sampling locations with associated watersheds. Mining and metallurgical sites are also indicated.....	162
Figure IV.4.2. Cd, Pb, Cu, and Zn concentrations (logarithmic scale) in trout livers (wet-based concentrations), muscles (wet-based concentrations), and streambed sediments (fraction < 250 μm).....	167
Figure IV.4.3. (a) $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in trout livers from the PNC (closed circles, this study) and for local mineralizations (open circles, (Baron <i>et al.</i> , 2006b)). Other potential sources: local granite (Baron <i>et al.</i> , 2006b), sedimentary rocks (Monna <i>et al.</i> , 2000a), leaded gasoline and urban waste (Monna <i>et al.</i> , 1997), and indigenous lichens (Baron, 2005), are also plotted for comparison. (b): close-up for trout livers.....	168
Figure IV.4.4. FA10 for pelvic length represented by white boxes. Median Pb in livers (wet-based concentration) for each site is plotted as a bold black line for comparison.....	169
Figure IV.4.5. Pelvic length (right minus left, in absolute value) vs Pb in liver (dry-based concentration).....	170
Figure IV.4.6. (a) location of the MRNP in France, (b) numbers of inhabitants in Morvan localities (c) digitalised elevation model, (d) lithological map, (e) simplified hydrographical network, (f) map of the mining sites for which the nature of minerals exploited is indicated when known, (g) BRGM sampling location for streambed sediments.....	175
Figure IV.4.7. SQI map computed from BRGM sediment analyses. CUR for Cure, DRA for Dragne, and ANG for Anguison.....	181
Figure IV.4.8. Distribution of Cd, Cu, Pb, and Zn in (a) streambed sediments, (b) aquatic moss leaves, left y-axis for CF, right y-axis for concentrations (dry weight basis), and (c) trout liver concentrations (dry weight basis).....	184
Figure IV.4.9. Scaled mass index (a) and scaled liver index (b) vs. Pb concentrations in trout livers (\log_{10} -transformed) for each study area.....	187
Figure IV.4.10. FA10 values at CUR and at DRA for each FA trait. Fisher ratios (F) are indicated with their respective <i>p</i> -values.....	191
Figure V.1. Synthèse des travaux réalisés dans la présente étude. Mise en évidence des interactions entre les différents volets de l'étude (localisation des sites, milieu d'exposition et récepteur biologique). La valorisation sous forme d'articles proposés à des revues spécialisées est également indiquée.....	197
Figure V.2. Répartition des analyses réalisées au sein des deux parcs pour les écosystèmes terrestre et aquatique.....	198
Figure V.3. (a) Potentiel et identification des sites miniers dans le Morvan ; (b) Qualité des sédiments de rivière dans le Morvan.....	199
Figure V.4. Mise en évidence de l'anomalie géochimique au sud-est du secteur de La Ruchette.(a) Distribution	

spatiale des concentrations en plomb (mg kg^{-1}) dans le secteur de La Ruchette (Morvan) ; (b) Couvert végétal dans le secteur de La Ruchette ; (c) Géologie du secteur de La Ruchette.200

Figure V.5. Mise en évidence des zones localement concentrées en cuivre et en plomb (mg kg^{-1}) dans le secteur du Serre des Countrasts (Cévennes).201

Figure V.6. Synthèse des résultats obtenus en ce qui concerne les concentrations en ETMs dans les proxys sélectionnés pour cette étude. (a) Concentrations en Pb dans les reins de mulot (poids sec) ; (b) Concentrations en Pb dans les bryophytes ; (c) Concentrations en Pb dans les foies de truites des Cévennes (poids humide) ; (d) Relation entre l'asymétrie et la concentration en Pb dans les truites des Cévennes ; (e) Relation entre l'indice de condition et la concentration en Pb dans les mulots.202

LISTE DES TABLES

Table 1. Liste des laboratoires partenaires pour la réalisation des analyses.	16
Table 2. Participation des collaborateurs au sein des différentes expérimentations du projet.	16
Table III.2.1. Bilan de l'échantillonnage des sols, des micromammifères, des truites et des bryophytes réalisé pour chaque secteur d'étude dans le Morvan et les Cévennes	77
Table IV.1.1. Radiocarbon dating of charcoal trapped in slags.....	99
Table IV.1.2. Descriptive statistics: min, max, mean, median and skewness for Pb, Zn, Cu, As, Fe ₂ O ₃ and MnO. 99	
Table IV.1.3. Interpretation of ranges based on thresholds defined by concentration-area fractal analysis for the pilot area (A1).	102
Table IV.1.4. Interpretation of ranges based on thresholds defined by concentration-area fractal analysis for the whole Morvan Regional Nature Park (A2).	108
Table IV.2.1. Main physico-chemical characteristics of soil horizons sampled for kinetic extraction.....	121
Table IV.2.2. Descriptive statistics: min, median, mean, max and interquartile range for Cd, Cu, Pb and Zn in the two sectors where topsoils were sampled.	123
Table IV.2.3. Kinetic parameters.....	133
Table IV.3.1. Summary of best-fit models selected using the Akaike information criterion. (a) Models relating trace metal concentrations in kidney tissues to biological and environmental parameters, and (b) models relating body condition and somatic indices to biological and environmental parameters.	146
Table IV.3.2. Parameters of ANOVA tests. (a) TM concentrations in wood mouse kidneys, (b) body condition and somatic indices.....	146
Table IV.3.3. Details of preliminary tests performed before treating fluctuating asymmetry for the six study traits of wood mouse.....	148
Table IV.3.4. Summary results for the linear regression of right-left versus internal concentration in wood mouse kidneys, according to the study trait.....	149
Table IV.3.5. Results of the linear mixed model with sides (fixed) x individuals (random) and with repeated measurement on each side.....	150
Table IV.4.1. Summary of study sites. Geographical and chemical settings. Main biological characteristics for sampled brown trout. Range and median in parentheses for FCF, GSI, and HSI.....	163
Table IV.4.2. Comparison between sites for FCF, HSI, GSI, and trace elements in trout livers and muscles.....	163
Table IV.4.3. Spearman's correlation coefficients between age and hepatic and muscle contents of Cd, Pb, Cu and Zn (wet-based concentrations) for the 6 study sites.....	165
Table IV.4.4. Spearman's correlation coefficient between R-L (absolute value) of each trait and Pb or Cd in liver (dry-based concentration).	169
Table IV.4.5. Metal concentrations measured in livers and muscles of brown trout from the PNC and values found in the literature.....	171
Table IV.4.6. Descriptive statistics: min, max, median and skewness, for As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn concentrations for the entire Morvan (7,369 data).	179
Table IV.4.7. Descriptive statistics: min, median, max, for Cd, Cu, Pb and Zn concentrations for the three watersheds selected.....	183
Table IV.4.8. Summary of the best-fit models explaining TM concentrations in <i>Fontinalis antipyretica</i> in function of time of exposure or sector.....	185

Table IV.4.9. ANOVA performed on the best-fit model to explain TM concentrations in aquatic mosses, and summary of post-hoc tests.	185
Table IV.4.10. Main biological characteristics of trout and condition indices, results in terms of range and median between parentheses.....	186
Table IV.4.11. Summary of the best-fit models using (a) TM concentrations in wild brown trout and (b) condition indices, as variables to be explained.	186
Table IV.4.12. ANOVA performed on the best-fit model to explain TM concentrations in wild brown trout, and summary of post-hoc tests.	186
Table IV.4.13. Detailed presentation of the data resulting from preliminary tests for the four traits studied in the three watersheds selected, before treating fluctuating asymmetry (FA).	189
Table IV.4.14. Summary results for the linear regression of R-L versus trout liver concentration for each trait studied.	190
Table IV.4.15. Results of the linear mixed model with sides (fixed) x individuals (random) and with repeated measurements on each side.	190
Table V.1. Tableau récapitulatif des caractéristiques des six zones d'étude concernant le type de vestige, le type de métal, et la période d'exploitation.	203

Table 1. Liste des laboratoires partenaires pour la réalisation des analyses.

Les membres du comité de thèse sont signalés par une *.








Intitulé du laboratoire	Logo	Organismes de tutelle	Collaborateur (statut)	Collaboration
Biogéosciences UMR 6282		Université de Bourgogne CNRS	P. Alibert* (MCF-HDR) et P. Amiotte-Suchet (MCF-HDR)	Préparation des échantillons
Chrono-Environnement UMR 6249		Université de Franche-Comté CNRS	R. Scheiffler* (MCF-HDR)	Formation micromammifères et statistiques
LISA UMR 7583		Université Paris-Est Créteil, Paris Diderot CNRS	R. Losno* (Pr)	Analyse ICP-AES, ICP-MS
AgroParisTech Laboratoire de Chimie Analytique			A. Bermond (Pr)	Extraction cinétique et AAS
PESSAC UR0251		INRA	F. van Oort* (Pr)	Prélèvement horizons de sol
IC2MP UMR 7285		Université de Poitiers CNRS	J. Labanowski* (MCF)	Prélèvement horizons de sol
ArTeHiS UMR 6298		Université de Bourgogne CNRS	F. Monna* (Pr)	Laboratoire d'accueil

Table 2. Participation des collaborateurs au sein des différentes expérimentations du projet.

Expérimentation	Opérateur	Période
TERRAIN		
Prélèvement des sols de surface	E. Camizuli , C. Gourault, G. Hamm, F. Monna, P. Alibert	Hiver 2010 et Été 2011
Prélèvement des horizons (analyse cinétique)	E. Camizuli , F. van Oort, J. Labanowski, F. Monna	Été 2010
Piégeage des micromammifères	E. Camizuli , R. Scheiffler, C. Gourault, G. Hamm, F. Monna	Automne 2010
Pêche électrique	bureau d'études AQUABIO	Printemps 2011
Suivi des mousses aquatiques	E. Camizuli	Printemps et été 2011
CONDITIONNEMENT		
Séchage, tamisage, quartage, broyage des sols	E. Camizuli et A. Pereira (stage L1)	Hiver - printemps 2011
Dissection des mulots	E. Camizuli et C. Lachiche (contrat IE)	Hiver - printemps 2011
Morphométrie des mulots	G. Delivet (stage M1)	Printemps - été 2011
Dissection et morphométrie des truites	P. Beis (stage M1)	Été 2011
Préparation chimique des organes	E. Camizuli	Hiver 2011
Polissage des scories	E. Camizuli	Printemps 2010
ANALYSES		
ICP-AES (sols)	Activation Laboratories Ltd.	Hiver 2011
ICP-AES (mulots, truites et mousses aquatiques)	E. Camizuli , R. Losno	Printemps et automne 2012
ICP-MS (mulots et minerais)	E. Camizuli , R. Losno, F. Monna	Automne 2012
ICP-MS (minerais et scories)	CRPG	Automne 2012
Extractions cinétiques (sols)	E. Camizuli , A. Bermond	Hiver 2010
Caractéristiques physico-chimiques des horizons	Laboratoire d'Analyses des Sols d'Arras	Automne 2012
Datations radiocarbone	Poznan radiocarbon laboratory et programme ARTEMIS	Automne 2012
Scalimétrie des truites	AQUABIO	Automne 2012
Morphologie des rivières	AQUABIO	Automne 2012

Avant-propos :

Ce sujet de thèse s'inscrit dans un projet plus vaste intitulé « *Identification et impact des sites miniers abandonnés sur les écosystèmes aquatique et terrestre actuels* », dirigé par F. Monna (Pr. Université de Bourgogne). Un tel sujet pourrait peut-être surprendre en archéologie, cependant il s'agit bel et bien d'étudier des activités passées – archéologiques et historiques – et de comprendre comment l'homme agit directement et durablement sur son environnement proche. L'étude des conséquences des activités industrielles n'est pas un sujet nouveau mais il n'est que rarement appliqué sur le temps long, au sens archéologique du terme.

Ce projet a pu être réalisé grâce :

– A la bourse du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche attribuée par l'Ecole doctorale LISIT 491 (Langages, Idées, Sociétés, Institutions, Territoires) de l'Université de Bourgogne pour mon contrat doctoral ;

– Aux fonds européens (FEDER), au Conseil Régional de Bourgogne, à l'Université de Bourgogne (PARI), au Parc national des Cévennes et au Centre archéologique européen de Bibracte, pour le financement des campagnes d'échantillonnage, des analyses en laboratoire et du matériel nécessaire à la réalisation de ce projet ;

– Au Parc naturel régional du Morvan, pour son soutien logistique et moral.

Les travaux analytiques présentés dans cette thèse de doctorat ont été réalisés grâce à la collaboration de diverses unités de recherche : archéologie, géologie, écologie, géochimie, toxicologie, etc. Un comité de thèse a été constitué afin de suivre l'évolution du travail au cours de ces quatre années (Table 1).

Certaines analyses ont été sous-traitées (Table 2) :

– Les charbons de bois contenus dans les scories ont été datés par le laboratoire de Poznan (*Poznan Radiocarbon Laboratory*) ou par le Centre de Datation par le RadioCarbone de Lyon (programme ARTEMIS) ;

– Les sols de surface ont été dosés par ICP-AES par un laboratoire canadien (*Activation Laboratories Ltd*) ;

– Les principales caractéristiques physico-chimiques des horizons analysés en extraction cinétique ainsi que leur dosage total en ETMs ont été déterminés par le laboratoire d'Analyses des Sols d'Arras (INRA) ;

– Les scories et les minerais ont été analysés par le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du CRPG (Vandœuvre-lès-Nancy) ;

– La pêche électrique et la scalimétrie des truites ont été sous-traitées au laboratoire AQUABIO.

Liste des travaux scientifiques

Publications en rapport avec la thèse

- 2011

Alibert P., Beis P., Bermond A., Bohard B., **Camizuli E.**, Delivet G., Gourault C., Guillaumet J.P., Hamm G., Labanowski J., Lachiche C., Losno R., Monna F., Pereira A., Petit C., Revelli P., Scheifler R. & Oort F. van (2011) - Le projet identification et impact des sites miniers abandonnés sur les écosystèmes aquatiques et terrestres actuels, *Bourgogne Nature*(13), p. 35–37.

Monna F., **Camizuli E.**, Revelli P., Biville C., Thomas C., Losno R., Scheifler R., Bruguier O., Baron S., Chateau C., Ploquin A. & Alibert P. (2011) - Wild Brown Trout Affected by Historical Mining in the Cévennes National Park, France, *Environmental Science & Technology*, **45**(16), p. 6823–6830.

- Soumis ou en révision

Monna F., **Camizuli E.**, Nedjai R., Cattin F., Petit C., Guillaumet J.-P., Jouffroy-Bapicot I., Bohard B., Chateau C. & Alibert P. (en révision) - Tracking archaeological/historical mines using prospectivity mapping?, *Journal of Archaeological Science*.

Camizuli E., Monna F., Bermond A., Manouchehri N., Besançon S., Losno R., Oort F. van, Labanowski J., Pereira A., Chateau C. & Alibert P. (en révision) - Impact of historical mining assessed in soils by kinetic extraction and lead isotopic ratios, *Science of The Total Environment*.

Camizuli E., Monna F., Scheifler R., Amiotte-Suchet P., Losno R., Beis P., Bohard B., Chateau C. & Alibert P. (soumis) - Impact of trace metals from past mining on the aquatic ecosystems: a multi-proxy approach in the Morvan (France), *Environmental Research*.

En préparation

Camizuli E., Scheifler R., Monna F., Gourault C., Hamm G., Losno R., Garnier S., Lachiche C., Delivet G., Chateau C. & Alibert P. (en préparation) - What legacy from ancient mining site? When past contamination impacts modern environment.

Rapports

- 2011

Monna F., Camizuli E., Gourault C., Alibert P., Beis P., Bermond A., Bohard B., Cattin F., Delivet G., Guillaumet J.-P., Hamm G., Labanowski J., Lachiche C., Losno R., Pereira A., Petit C., Revelli P., Scheifler R. & Oort F. van (2011) - Identification des sites miniers abandonnés et impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres actuels, in *Rapport annuel d'activités scientifiques de Bibracte*, Centre archéologique européen de Bibracte, Glux-en-Glenne, p. 609-618.

Camizuli E., Gourault C., Alibert P., Baron S., Beis P., Bermond A., Bohard B., Cattin F., Delivet G., Guillaumet J.-P., Hamm G., Labanowski J., Lachiche C., Losno R., Monna F., Pereira A., Petit C., Revelli P., Scheifler R. & Oort F. van (2011) - *Rapport d'activité 2009-2011 : Impact des sites miniers et métallurgiques abandonnés sur les écosystèmes aquatiques et terrestres actuels*, FEDER, p. 27.

Camizuli E., Gourault C., Alibert P., Baron S., Beis P., Bermond A., Bohard B., Cattin F., Delivet G., Guillaumet J.-P., Hamm G., Labanowski J., Lachiche C., Losno R., Monna F., Pereira A., Petit C., Revelli P., Scheifler R. & Oort F. van (2011) - *Rapport d'activité 2009-2011 : Impact des sites miniers et métallurgiques abandonnés sur les écosystèmes aquatiques et terrestres actuels*, Parc national des Cévennes, p. 31.

- 2010

Monna F., Camizuli E., Gourault C., Hamm G., Petit C., Guillaumet J.-P., Labanowski J., Scheifler R., Oort F. van. & Alibert P. (2010) - Identification des sites miniers abandonnés et impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres actuels, in *Rapport annuel d'activités scientifiques de Bibracte*, Centre archéologique européen de Bibracte, Glux-en-Glenne, p. 405-409.

Autres contributions

- 2013

Monna F., Jebrane A., Gabillot M., Laffont R., Specht M., Bohard B., Camizuli E., Petit C., Chateau C. & Alibert P. (2013) - Morphometry of Middle Bronze Age palstaves. Part II – spatial distribution of shapes in two typological groups, implications for production and exportation, *Journal of Archaeological Science*, **40**(1), p. 507–516.

- 2011

Gourault C., Peraud W., Camizuli E., Guillaumet J.-P., Hamm G., Monna F. & Petit C. (2012) - Minéralogie de la mine du Prabis (Villapourçon, Nièvre, France), *Bourgogne Nature*(13), p. 93–116.

- 2010

Bonnamour G., Camizuli E. & Marconnet C. (2010) - Fouille archéologique préventive « Le Cerisier », commune du Bonhomme (Haut-Rhin, avril 2006), *ArchéoSciences*(34), p. 187–196.

Colloques internationaux

2012 Innsbruck, Autriche, “The **H**istory of **M**ining Activities in the Tyrol and Adjacent Areas” (HIMAT)

- *Communication* : **Camizuli E.**, Monna F., Jouffroy-Bapicot I., Cattin F., Scheifler R., Gourault C., Guillaumet J.-P., Petit C., Hamm G., Losno R., Labanowski J., Oort F. van, Alibert P., “*Ancient mining near the Bibracte oppidum and its nowadays impact on ecosystems: a multidisciplinary approach*”

2012 Kumamoto, Japon, “Society of **E**nvironmental **T**oxicology **A**nd **C**hemistry” (SETAC Asia/Pacific)

- *Communication* : **Camizuli E.**, Monna F., Scheifler R., Gourault C., Hamm G., Losno R., Lachiche C., Delivet G., Alibert P., “*Bioaccumulation of trace metals deriving from historical mining in wood mice (*Apodemus sylvaticus*)*”

2012 Leuven, Belgique, “International Symposium of **A**rchaeometry” (ISA)

- *Poster* : **Camizuli E.**, Monna F., Gourault C., Alibert P., Bermond A., Cattin F., Hamm G., Labanowski J., Losno R., Scheifler R., Oort F. van, “*Trace metal levels in terrestrial ecosystem: What relation to ancient mining activities in the Morvan (Burgundy, France)?*”

Colloques nationaux

2011 Liège, Belgique, « Groupe des **M**éthodes **P**luridisciplinaires **C**ontribuant à l’**A**rchéologie » (GMPCA)

- *Poster* : **Camizuli E.**, Gourault C., Hamm G., Monna F., Labanowski J., Scheifler R., Oort F. van, Lachiche C. & Alibert P., « *Impact des anciens sites miniers et métallurgiques sur les écosystèmes actuels* »

2010 Alpe d’Huez, France, Réunion annuelle de la « **S**ociété **A**rchéologique **F**rançaise d’**E**tude des **M**ines et de la **M**étallurgie » (SAFEMM)

- *Communication* : **Camizuli E.** « *Impact des anciens sites miniers et métallurgiques sur les écosystèmes aquatiques et terrestres - Essai de modélisation à partir de deux moyennes montagnes : les Cévennes et le Morvan* »

PREMIÈRE PARTIE – INTRODUCTION GÉNÉRALE

« Où l'on commence à suivre sa raison »

Introduction

Les impacts archéologiques et environnementaux des premières métallurgies étaient limités car celles-ci utilisaient les métaux natifs (cuivre, or, argent), n'impliquant donc pas de procédés susceptibles de produire des quantités importantes de déchets (Tylecote, 1992). Avec le développement des techniques métallurgiques (maîtrise des températures, conditions d'oxydoréduction, etc.), dès le VI^e millénaire avant notre ère au Proche-Orient, l'extraction de métal à partir de minerais plus complexes devient possible (Craddock, 2000). Ces activités industrielles modifient lourdement la configuration des paysages (Stöllner, 2003) et perturbent la répartition des éléments chimiques au sein des différents compartiments biotiques et abiotiques (Hudson-Edwards *et al.*, 2001). Dès les périodes les plus reculées, à partir d'environ 3000 av. J.-C., des quantités de métal très importantes sont produites (Boutron *et al.*, 2004). Pour ne citer que quelques exemples, à l'époque romaine, le plomb était largement utilisé dans les canalisations, les poids étalons ou encore les tablettes d'écriture (Nriagu, 1983). Au Moyen Age, l'exploitation de l'argent s'était développée, notamment pour le monnayage (Bailly-Maître, 2011). Les conséquences toxiques des activités minières et métallurgiques étaient déjà connus et les références des auteurs latins (Celse, Vitruve, Pline l'Ancien, etc.) relatant les effets négatifs sur les êtres vivants sont nombreuses.

Depuis quelques décennies, l'étude du comportement et du suivi des éléments traces métalliques (ETMs) se développe et la prise de conscience de l'impact de l'homme sur son environnement est devenue un sujet central. Quel est l'héritage des émissions en ETMs sur les écosystèmes actuels ? Répondre à cette question n'est pas trivial puisqu'elle nécessite la prise en considération de nombreux paramètres. En effet, un écosystème est un objet complexe résultant de l'étroite relation entre deux composantes : le biotope et la biocénose (Ramade, 2008). Deux approches principales sont employées dans le but de caractériser les interactions entre ces deux compartiments : celle en laboratoire (Jalali & Khanlari, 2008 ; Beernaert *et al.*, 2008 ; Martins *et al.*, 2012) et celle *in situ* (Macklin *et al.*, 1997 ; Elbaz-Poulichet *et al.*, 2001 ; Escarré *et al.*, 2011).

La présente étude s'insère dans le cadre de la deuxième approche. Son originalité réside dans l'analyse combinée des compartiments terrestre et aquatique. Ce travail se focalise sur d'anciennes zones minières, aujourd'hui éloignées des apports anthropiques afin de s'affranchir de l'impact des activités anthropiques actuelles qui peuvent agir comme des facteurs confondants. La France, avec son riche patrimoine industriel, ne manque pas de tels sites. Les parcs nationaux ou les parcs naturels régionaux sont des zones protégées et réglementées qui ont pu être par le passé de véritables pôles économiques et industriels. Les sites d'extraction peuvent avoir disparu sous la végétation, ou laissé des traces ténues, de sorte qu'ils sont aujourd'hui difficiles

à identifier, voire, perdus pour la mémoire collective.

Les objectifs du présent travail sont de caractériser les impacts d'activités humaines anciennes sur des écosystèmes, terrestre et aquatique, contemporains dans deux parcs français : le Parc naturel régional du Morvan et le Parc national des Cévennes. Des études récentes ont mis en évidence que ces deux zones avaient été des lieux d'extraction dès la Protohistoire (Monna *et al.*, 2004 ; Baron *et al.*, 2005 ; Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007). L'évaluation de l'impact anthropique ancien sur les écosystèmes actuels devrait nous renseigner sur le temps de résidence des éléments traces métalliques dans les différents compartiments de notre environnement. Par ailleurs, elle devrait apporter des pistes de réflexion sur le devenir des émissions actuelles. Plusieurs secteurs miniers et métallurgiques exploités à diverses époques ont donc été sélectionnés dans chacun des deux parcs. La (bio)disponibilité des éléments traces métalliques sera évaluée à partir de l'analyse de sols, de micromammifères, de poissons et de bryophytes. Les indices de conditions corporelle et somatique des mulots et des truites seront utilisés pour estimer la qualité des individus. Dans le même objectif d'appréciation de l'état général de ces individus vivant dans ces milieux, l'instabilité de développement sera quantifiée par le biais de la mesure des niveaux d'asymétrie fluctuante de plusieurs caractères morphologiques.

Le manuscrit s'organise en cinq parties.

- Dans un premier temps, une synthèse générale concernant le développement des activités minières et métallurgiques est présentée ; quelle était la perception des contaminations dans les temps anciens, et quelles sont les informations que nous apportent les « archives environnementales » ? La notion de contamination sera donc abordée d'un point de vue archéologique et historique mais également d'un point de vue géochimique. La présente étude se concentre sur quatre éléments traces : le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc. Leurs propriétés physico-chimiques et leurs caractères toxiques seront abordés puis le contexte et la problématique liés à la présente étude seront détaillés.

- La deuxième partie du manuscrit s'attarde sur la présentation des deux parcs d'un point de vue géographique, géologique et historique. Les zones d'échantillonnage, sélectionnées au sein de chaque parc, seront décrites de façon détaillée afin de les replacer dans le contexte des deux régions étudiées.

- La troisième partie se concentre sur les stratégies développées, notamment dans les choix liés à l'échantillonnage, aux techniques analytiques utilisées, et aux bioindicateurs sélectionnés.

- Les résultats et leurs interprétations sont présentés sous la forme d'articles scientifiques dans une quatrième partie.

- Enfin, la dernière partie consiste en une synthèse des résultats et une discussion générale. Des perspectives et des pistes de réflexion seront proposées quant à l'impact des anciens sites miniers et métallurgiques sur les compartiments abiotiques et biotiques.

I.1. Contamination minière et métallurgique : une histoire ancienne

I.1.1. Généralités

Il semble cohérent de supposer que les contaminations minières et métallurgiques les plus anciennes remontent aux premières opérations liées à l'exploitation de minerais, à la métallurgie extractive et au travail des métaux. Dans le but de dater ces premières contaminations, il convient donc de s'intéresser à la chronologie de ces opérations. Cette histoire est complexe à étudier et évolue en fonction des découvertes archéologiques et des analyses archéométriques qui en découlent (Wertime, 1973 ; Tylecote, 1987 ; Golden, 2009 ; Radivojević *et al.*, 2010). Définir le terme « métallurgie » peut se révéler compliqué. Selon Le nouveau petit Robert (Robert *et al.*, 1994), la métallurgie est « l'ensemble des industries et techniques qui assurent la fabrication des métaux ». Son développement pourrait alors être simplifié en plusieurs catégories (non exclusives) :

- une métallurgie concernant le travail des métaux natifs (martelage et recuit) ;
- une métallurgie produisant une quantité réduite de déchets et réalisée en foyer à l'aide (ou non) de contenants en matériaux réfractaires ;
- une métallurgie produisant une quantité importante de déchets et réalisée dans des fours (Craddock, 2000 ; Stöllner, 2003).

Selon cette nomenclature, les premiers indices de métallurgie concernent le travail du cuivre au Proche-Orient et datent du VIII^e millénaire avant notre ère (Tylecote, 1992 ; Craddock, 2000). Ils sont attestés en particulier sur le site de *Cayönü Tepesi* en Turquie (Özdoğan & Özdoğan, 1999 ; Maddin *et al.*, 1999), avec la présence de divers artefacts obtenus par martelage et/ou recuit de cuivre natif (Figure I.1.1a). Cependant, la réalisation de ce type d'objets n'implique pas l'utilisation de méthodes susceptibles de produire des quantités importantes d'éléments traces métalliques (ETMs). Il faut attendre la mise en place d'une étape de « réduction » qui consiste à séparer des éléments non-métalliques du métal à partir d'un minerai (Serneels, 1993). Il semblerait que ces premières productions aient été réalisées en milieu domestique pour un usage quasi personnel. Ces sites sont caractérisés par une faible quantité de déchets. Sur le site de *Çatalhöyük* (Turquie), un fragment de scorie a été retrouvé dans un niveau daté du VI^e millénaire avant notre ère (Mellaart, 1967 ; Wertime, 1973 ; Guilaine, 1994) et pourrait provenir de ce type de métallurgie. Cette découverte isolée est associée à des perles et tubes de cuivre et de plomb, retrouvés dans des niveaux contemporains (Wertime, 1973), mais elle reste contestée (Radivojević *et al.*, 2010). Au Moyen-Orient, les preuves attestées les plus anciennes restent à ce jour les 300 fragments de creusets (Figure I.1.1b) retrouvés sur le site de *Tal-i-Iblis* en Iran (Wertime, 1973 ; Hauptmann, 2007 ; Radivojević *et al.*, 2010).

Pour ce site, les plus anciens niveaux sont datés de la fin du VI^e au début du IV^e millénaire avant notre ère (Frame, 2009). En Israël, les sites de *Shiqmim* et *d'Abu Matar* (V^e-IV^e millénaire avant notre ère) ont livré des preuves variées de cette métallurgie : fragments de creusets et de fours, minerais de cuivre, scories, outils, etc. (Hauptmann, 2007 ; Golden, 2009). Dans les Balkans, le site de *Belovode* (Serbie) est daté du V^e millénaire avant notre ère et vient renforcer l'idée de ce type de métallurgie avec très peu de déchets (Radivojević *et al.*, 2010).

En France, c'est le district de Cabrières (Languedoc-Roussillon) qui livre les plus anciennes preuves archéologiques de métallurgie (IV^e-III^e millénaire avant notre ère). Les structures métallurgiques sont alors qualifiées de « foyers-cuvettes » (Ambert *et al.*, 2005).

Au Proche-Orient, au III^e millénaire avant notre ère, la métallurgie prend une dimension que l'on pourrait qualifier de « proto-industrielle », terme emprunté aux protohistoriens (Carozza & Marcigny, 2007). Elle est caractérisée par la présence de grandes haldes de scories, localisées autour des sites d'extraction du métal (Hauptmann, 2007). Un des sites illustrant l'histoire complexe de ces métallurgies est le site de *Wadi Faynan*, au sud de la Jordanie. Aux IX^e-VIII^e millénaires avant notre ère, les minerais auraient été employés bruts, pour la fabrication de perles ou de cosmétiques. Dès le V^e millénaire avant notre ère, les minerais étaient exportés vers des sites comme *Shiqmim* et *Abu Matar* pour une production qualifiée de « domestique ». A partir du milieu du III^e millénaire avant notre ère, une production massive et locale est attestée à *Wadi Faynan*. Sur cet impressionnant site, plus de 200 mines ont été identifiées avec des pics d'exploitations au début de l'Age du Bronze, pendant l'Age du Fer et à la période romaine (Hauptmann, 2007). De nos jours, les alentours de *Wadi Faynan* ressemblent à un désert loin de toute activité industrielle, mais de nombreux déchets métallurgiques subsistent (Figure I.1.1c). A titre d'exemple sur les nombreux sites répertoriés dans cette zone, les haldes de l'Age du Fer de Khirbet en-Nahas sont estimées à 50 000 – 60 000 tonnes de scories et les haldes romaines de Faynan-1 sont estimées à 40 000 – 70 000 tonnes (Hauptmann, 2007). Le secteur de *Wadi Faynan* n'est pas le seul site caractérisé par des quantités importantes de déchets miniers, minéralurgiques ou métallurgiques, abandonnés après l'arrêt des travaux. D'autres exemples peuvent être cités comme le site de *Skouries* sur l'île de Kythnos (début de l'Age du Bronze, Muhly, 2002) ou le site de *Chrysokamino* en Crète (fin de l'Age du Fer, Betancourt, 2006). Sur l'île de Chypre, une des sources importantes de cuivre durant les II^e-I^{er} millénaires avant notre ère, les haldes à scories ont été estimées entre deux et quatre millions de tonnes (Kassianidou, 2002 ; Stöllner, 2003). Les mines de plomb/argent de la région du Laurion en Grèce ont été exploitées de façon discontinue depuis le Néolithique final jusqu'au I^{er} siècle avant J.-C. (Liefveringe *et al.*, 2014). La quantité de scories anciennes est estimée par Davies (1935) à deux millions de tonnes (Nriagu, 1983). En Espagne, la production de métaux (argent, cuivre, etc.) laissent de vastes haldes de scories,

la plupart d'époque romaine et estimées à environ 16 millions de tonnes, rien que pour la région de Rio Tinto (Domergue, 1990 ; Craddock, 1995).

A la vue de ces chiffres impressionnants, il convient de s'interroger sur les conséquences de ces activités industrielles sur les populations des époques anciennes mais également sur les populations actuelles. En ce qui concerne les contaminations actuelles, Grattan *et al.* (2003) ont étudié les conséquences sur des populations vivant à proximité du site de *Wadi Faynan*. Des analyses de pain, fabriqué dans une tente bédouine située à ~20 m des haldes de scories, ont montré des concentrations en cuivre de ~364 mg kg⁻¹ (*i.e.* très supérieurs au 19 mg kg⁻¹ obtenus sur des échantillons de référence, Grattan *et al.*, 2003). Lorsqu'il s'agit de mettre en évidence la contamination aux époques anciennes, la démarche se complique. Certaines études ont analysé des squelettes humains ou d'animaux retrouvés sur ces anciens sites miniers et métallurgiques afin de déterminer leurs concentrations en ETMs (Oakberg *et al.*, 2000 ; Pyatt *et al.*, 2005 ; Perry *et al.*, 2011). Cependant ces ossements sont restés pendant plusieurs millénaires dans des sols pouvant être lourdement contaminés et souvent en contact avec des objets métalliques associés aux sépultures. La contamination de ces sites n'est pas remise en cause, mais il est cependant compliqué de distinguer les parts respectives des éléments originellement présents, de ceux possiblement amenés par la solution du sol (Pike & Richards, 2002 ; Özdemir *et al.*, 2010). Pour certaines époques, il existe fort heureusement des traces écrites.

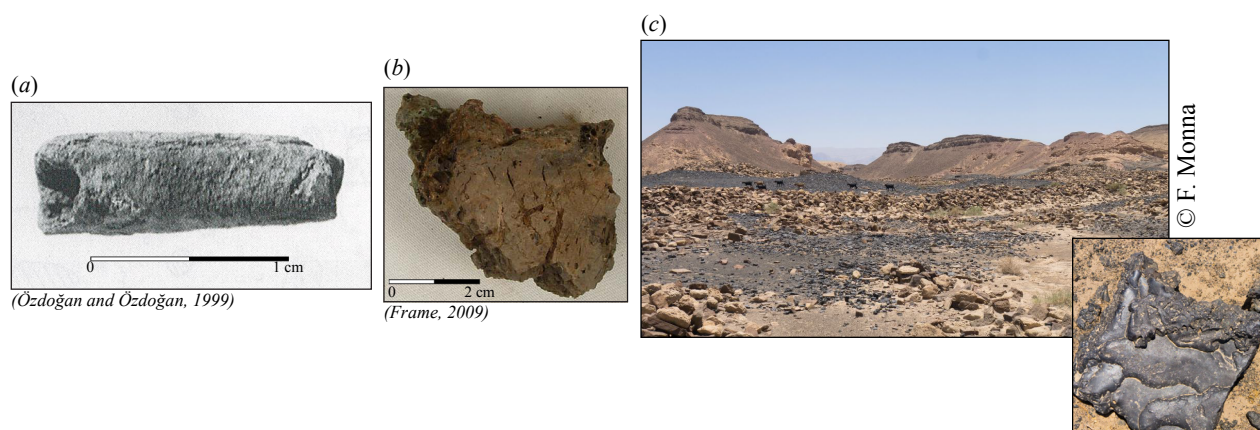


Figure I.1.1. (a) Perle de cuivre natif en tôle martelée de *Cayönü Tepesi* (Özdoğan & Özdoğan, 1999) ; (b) Fragment de creuset scorifié de *Tal-i-Iblis* (Frame, 2009) ; (c) Vue sur une des zones métallurgiques de *Wadi Faynan* avec détail sur une scorie de cuivre.

I.1.2. La contamination dans les textes anciens

Même si la contamination issue des mines et de la métallurgie aux époques anciennes est difficile à quantifier, il est plus que probable que l'air, l'eau et le sol des anciens sites miniers et métallurgiques aient été très lourdement impactés. Les anciens mineurs, fondeurs et artisans qui travaillaient le métal, étaient régulièrement en contact avec des poussières ou des fumées chargées en éléments toxiques. Ces zones d'activités regroupaient également les quartiers d'habitations des ouvriers, élargissant le cercle de la pollution à leurs familles. Certains textes anciens attestent des conditions difficiles des mineurs et des artisans travaillant le métal. Des contaminations avaient été observées mais elles n'avaient pas forcément été attribuées aux éléments exploités. Lucrèce, un poète et philosophe romain du I^{er} siècle avant J.-C., témoigne de la dure vie des mineurs : « Enfin dans ces lieux où l'on exploite les filons d'or et d'argent, où l'on fouille avec le fer les profondeurs secrètes de la terre, quel souffle empesté s'exhale du fond de Scaptensula¹ ! Quelles émanations nocives ne s'échappent-elles pas des mines d'or ! Quel visage, quel teint, donnent-elles aux mineurs ! Ne sais-tu pas, pour l'avoir vu ou entendu dire, combien les mineurs meurent vite, combien est précaire l'existence de ceux que la dure contrainte de la nécessité attache à pareille besogne ? »².

A la même époque, Vitruve, architecte romain, écrit dans un traité consacré à l'adduction en eau que « là où s'extrait l'or, l'argent, le fer, le cuivre, le plomb et les autres métaux de ce genre, on trouve des sources abondantes mais qui sont particulièrement nocives. Elles contiennent, en effet, [...] un dépôt qui, en pénétrant par la boisson dans le corps, s'infiltré le long des veines pour atteindre les nerfs et les articulations qu'il durcit et gonfle »³. Malgré l'utilisation du plomb dans de nombreuses canalisations romaines, il affirme que « l'eau qui vient des tuyaux [en poterie] est beaucoup plus saine que celle qui traverse les conduites en plomb, car le plomb apparaît défectueux du fait qu'il donne naissance à la céruse ; or celle-ci passe pour être nuisible au corps humain. »⁴. Vitruve appuie son discours avec l'exemple des « ouvriers plombiers dont le teint est envahi par la pâleur. En effet, lorsque le plomb que l'on coule entre en fusion, la vapeur qui s'en exhale pénètre toutes les parties du corps, et les consumant peu à peu, vide les membres de leur énergie sanguine. »⁵. Autre auteur célèbre, Pline l'Ancien, écrivain et naturaliste romain du I^{er} siècle après J.-C., est également conscient du caractère toxique des poussières issues des activités minières et métallurgiques puisqu'il

¹ « Ville de Thrace, proprement « La Forêt aux Mines » dans le voisinage de laquelle se trouvaient des mines d'argent [...] »

² Lucrèce, *De rerum natura*, Livre VI, 808, édité et traduit par A. Ernout (De la Nature, tome II, Paris : Les Belles Lettres, 1971).

³ Vitruve, *De Architectura*, Livre VIII, 5, édité et traduit par L. Callebat (De l'architecture, Paris : Les Belles Lettres, 1973).

⁴ Vitruve, *De Architectura*, Livre VIII, 10, édité et traduit par L. Callebat (De l'architecture, Paris : Les Belles Lettres, 1973).

⁵ Vitruve, *De Architectura*, Livre VIII, 11, édité et traduit par L. Callebat (De l'architecture, Paris : Les Belles Lettres, 1973).

écrit « Ceux qui polissent le minium dans les ateliers s'attachent sur le visage des vessies qu'ils laissent flotter, pour ne pas absorber en respirant cette poussière malfaisante, tout en voyant à travers leur masque. »⁶. Il remarque également l'effet des fumées sur les êtres vivants : « Les exhalaisons des mines d'argent sont nuisibles à tous les animaux, mais surtout aux chiens. »⁷. Il n'en demeure pas moins qu'il conseille le plomb comme remède à de nombreux maux et entre autres pour « réduire des cicatrices »⁸. La céruse et la litharge se retrouvent d'ailleurs dans de nombreuses recettes du Traité de médecine de Celse⁹, médecin et écrivain de la fin du I^{er} siècle avant J.-C. au début du I^{er} siècle après J.-C. Les sous-produits de la métallurgie ne sont pas oubliés comme la scorie d'argent qui « a des propriétés astringentes et rafraîchissantes »¹⁰. Pline ne manque pas de faire remarquer le caractère très pratique du recyclage de ces déchets : « La scorie produit les mêmes effets que le plomb mais elle est plus active. Admirons, puisque l'occasion s'en présente, l'expérience humaine qui a essayé d'utiliser de mille manières même la lie et les résidus les plus répugnants »¹¹.

Les romains étaient donc conscients du caractère toxique du plomb. Néanmoins, cela ne les empêchaient pas de l'utiliser au quotidien et notamment dans la cuisson du vin : « Quant aux vases dans lesquels on fait cuire le vin jusqu'à diminution des deux tiers ou de moitié, ils doivent plutôt être de plomb que de cuivre, parce que le vert-de-gris se détache de ces derniers dans la cuisson, et qu'ils corrompent eux-mêmes le goût des drogues qui entrent dans cette composition »¹². A l'époque romaine, on trouvait également le plomb dans les vernis de céramique, les ustensiles de cuisine, les canalisations, ou encore les cosmétiques.

Aux alentours du X^e siècle après J.-C., le géographe al-Hamdânî écrivit un traité décrivant les gisements d'or et d'argent du monde musulman¹³. Lorsqu'il parle de la mine d'argent d'al-Radrâd¹⁴ (actuellement al-Jabalî, au Yémen), il ne manque pas de remarquer les conséquences néfastes : « L'orfèvre Ahmad b. Abî Ramâda a rapporté que les Banû [lacune] et les Banû al-Ashraf travaillaient dans la mine et qu'il y avait quatre cents fours. Si un oiseau passait près du village minier, il tombait mort à cause du feu des fours. » (Benoit *et al.*, 2003).

Les premières activités minières et métallurgiques sont très anciennes, mais la découverte de leur toxicité l'est également.

⁶ Pline l'Ancien, *Naturalis historia*, Livre XXXIII, XL, édité et traduit par A. Ernout (Histoire Naturelle, Paris : Les Belles Lettres, 1983).

⁷ Pline l'Ancien, *Naturalis historia*, Livre XXXIII, XXXI, édité et traduit par A. Ernout (Histoire Naturelle, Paris : Les Belles Lettres, 1983).

⁸ Pline l'Ancien, *Naturalis historia*, Livre XXXIV, L, édité et traduit par A. Ernout (Histoire Naturelle, Paris : Les Belles Lettres, 1972).

⁹ Celsus, *De Medicina*, Livre V, édité par T.E Page, E. Capps, W.H.D. Rouse, L.A. Post & E.H. Warmington et traduit par W.G. Spencer (London, The Loeb Classical Library, 1961).

¹⁰ Pline l'Ancien, *Naturalis historia*, Livre XXXIII, XXXV, édité et traduit par A. Ernout (Histoire Naturelle, Paris : Les Belles Lettres, 1983).

¹¹ Pline l'Ancien, *Naturalis historia*, Livre XXXIV, LI, édité et traduit par A. Ernout (Histoire Naturelle, Paris : Les Belles Lettres, 1972).

¹² Columelle, *Res rustica*, Livre XII, XX édité par C. Nisard (De l'agriculture, Paris : Ed. Errance, 2002).

¹³ Al-Hamdânî (893-945 ap. J.-C.), *Kitâb al-jawharatayn al-`atîqatayn al-mâ'î`atayn min al-safrâ` wa-l-baydâ`*.

¹⁴ Arrêt de l'exploitation en 883 ap. J.-C. selon Al-Hamdânî (Benoit *et al.*, 2003).

I.1.3. Enregistrement des contaminations anciennes dans les archives environnementales

Le plomb est un élément chimique stable dont les isotopes ne sont pas affectés de façon mesurable par les processus de fractionnement physiques ou biologiques (Ault *et al.*, 1970). C'est donc un excellent traceur de la contamination atmosphérique au cours du temps (Monna, 2008). Le plomb n'était pas directement recherché par les anciennes civilisations mais cet élément est présent dans de nombreuses minéralisations. Par exemple, un des principaux minerais d'argent est la galène (PbS). Le plomb a donc été émis dans l'atmosphère durant les phases de traitement des différents minerais, et plus particulièrement lorsque les hommes ont découvert comment séparer l'argent du plomb par un processus que l'on nomme coupellation. Des quantités suffisamment importantes pour être détectées à l'échelle continentale ont été produites. Une faible partie de ce plomb est stocké dans des « archives environnementales » (glaces, sédiments de lacs, tourbières). Les rejets de plomb anthropique dans l'atmosphère se font essentiellement sous forme de particules de très petites tailles (inférieures à 1 μm) ce qui explique leur dépôt dans des zones parfois éloignées de toute activité anthropique (Girard *et al.*, 2011).

Depuis les temps anciens, la production de plomb a globalement augmenté (Figure I.1.2a). L'étude des neiges et des glaces polaires a grandement contribué à la reconstitution de l'histoire des concentrations en plomb atmosphérique. Sur 5000 ans, plusieurs grandes phases de contamination dues aux activités anthropiques ont été mises en évidence (Boutron *et al.*, 1991, 2004 ; Hong *et al.*, 1994 ; Candelone *et al.*, 1995 ; Planchon *et al.*, 2003). Jusqu'à 3000 cal. B.P., la concentration du plomb dans les glaces du Groenland est proche de 0,5 pg g^{-1} (Figure I.1.2b). Cette teneur représente la concentration atmosphérique naturelle en plomb issue de l'érosion ou des émissions volcaniques (Boutron *et al.*, 2004). Après cette date, les concentrations en plomb dans les glaces augmentent pour atteindre un pic d'environ 3 pg g^{-1} vers 2000 ans B.P., correspondant à un pic de production durant l'Empire romain (Figure I.1.2a). L'essentiel du plomb dans les glaces proviendrait, même si cela peut être discuté, du sud de l'Espagne et plus précisément de la province de Huelva, où se situent les mines du Rio Tinto (Rosman *et al.*, 1997). Après la chute de l'Empire Romain, les concentrations diminuent jusqu'au Moyen Age où elles vont de nouveau augmenter de façon continue jusqu'à nos jours (Figure I.1.2b). En ce qui concerne les périodes moderne et contemporaine, l'étude des neiges du Groenland permet de préciser l'évolution des concentrations (Boutron *et al.*, 2004). Entre 1753 et 1965, les concentrations en plomb dans les neiges passent d'environ 10 pg g^{-1} jusqu'à 240 pg g^{-1} pour certains échantillons (Figure I.1.2c). Jusque dans les années 1920, le plomb est essentiellement lié à une métallurgie intense et à la combustion de charbon et de bois durant

notamment la révolution industrielle de ~1720 à 1850 (Tylecote, 1992). A partir de 1930 et jusqu'aux années 1970, s'ajoute l'utilisation des essences où le plomb a été incorporé comme agent anti-détonnant. Le bannissement progressif du plomb dans les essences se traduit par une chute de sa concentration dans les neiges du Groenland.

Les enregistrements dans les glaces et les neiges des zones polaires renseignent donc sur la contamination atmosphérique du plomb à l'échelle hémisphérique. Pour avoir accès à des informations sur les contaminations à une échelle plus régionale, de nombreuses études se concentrent sur les tourbières (Shotyk *et al.*, 2002 ; Martínez Cortizas *et al.*, 2002 ; Weiss *et al.*, 2002 ; Le Roux *et al.*, 2003 ; Bindler, 2006). Ces environnements présentent en effet des conditions physico-chimiques favorables à la conservation du signal géochimique, notamment par un lent processus de la croissance végétale. Dans les cas les plus favorables, elles enregistrent les retombées atmosphériques. L'étude des concentrations en plomb, couplée aux indices biologiques (pollens, microfossiles, etc.), permet de mettre en évidence en plus des apports continentaux, des signaux anthropiques d'origine plus locale.

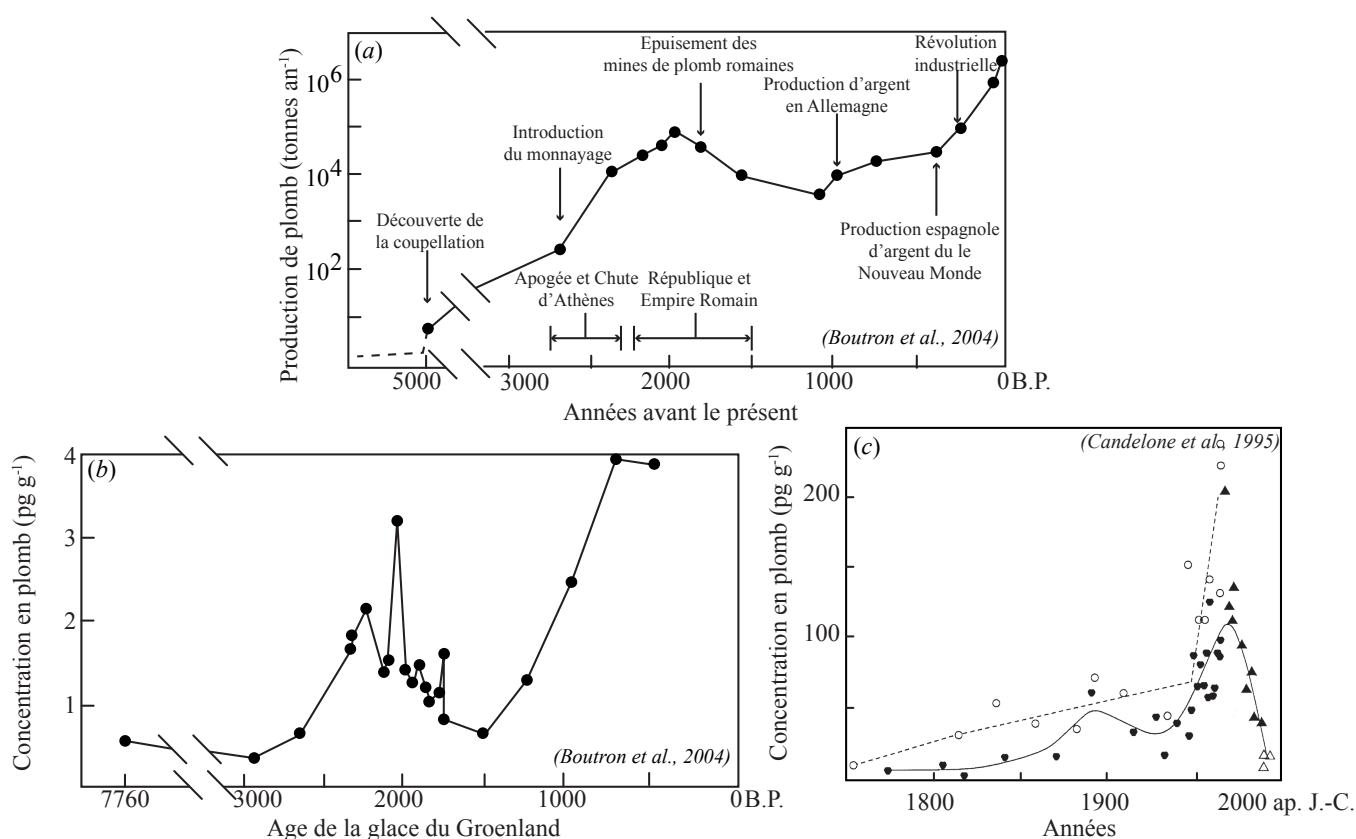


Figure I.1.2. (a) Production mondiale de plomb de 5000 B.P. à nos jours (d'après Boutron *et al.*, 2004) ; (b) Concentration en plomb dans les glaces du Groenland de 7760 à 500 B.P. (d'après Boutron *et al.*, 2004) (c) Variations de la concentration du plomb dans la neige du Groenland de 1753 à nos jours (d'après Candelone *et al.*, 1995).

En (c), les cercles blancs et la ligne en pointillés correspondent aux mesures de Murozumi *et al.* (1969). Les cercles noirs et les triangles blancs correspondent aux mesures de Candelone *et al.* (1995, 1996) ; les triangles noirs correspondent aux mesures de Boutron *et al.*, (1991).

I.2. Les éléments chimiques étudiés dans la présente étude

I.2.1. Généralités

I.2.1.1. Classification des éléments chimiques

Les éléments chimiques peuvent être divisés en deux catégories principales, en fonction de leur abondance dans la croûte terrestre. On distingue douze éléments majeurs : O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P et Mn qui à eux seuls, représentent 99,4 % de la masse totale de la croûte terrestre. Les éléments traces représentent 80 éléments chimiques dont la concentration est inférieure à 0,1 % (Baize, 2009). Lorsque les éléments traces sont des métaux, on parle d'éléments traces métalliques (ETMs). On peut également classer les éléments chimiques en fonction de leur importance dans les processus biologiques. On distingue alors les éléments essentiels (ou oligo-éléments) comme le cuivre et le zinc, indispensables aux processus biologiques ; des éléments non-indispensables voire toxiques pour les êtres vivants (cadmium et plomb, par exemple). Cette dernière classification reste assez ambiguë, puisque les effets des éléments essentiels sur les organismes vivants dépendent de leur concentration et de leur spéciation. La plupart se révèlent également toxiques à fortes teneurs (Lozet & Mathieu, 1997 ; Baize & Tercé, 2002 ; Girard *et al.*, 2011).

Encadré 1 : Eléments traces métalliques ou métaux lourds ?

Quel terme faut-il utiliser ? Le sujet n'est certes pas nouveau (Nieboer & Richardson, 1980), mais de nos jours, le terme « *métaux lourds* » est encore très souvent employé, tant dans le langage courant, que dans la littérature scientifique. A titre d'exemple, on recense 1990 occurrences pour « *heavy metals* » dans des titres de publications répertoriées sur *Web of Sciences* depuis 2012, contre 1138 pour « *trace metal(s)* » ou « *trace element(s)* ». Dans la communauté scientifique, le fait ou non d'utiliser le terme « métaux lourds » fait toujours débat (Hodson, 2004 ; Alloway, 2013). Le plus souvent cette terminologie est basée sur une masse atomique de référence, mais cette référence varie selon les auteurs (Duffus, 2002). De plus, certains éléments traces ne sont pas des métaux (arsenic, sélénium) et d'autres présentent une masse volumique relativement faible (Baize, 1997) ; ils ont pourtant souvent été qualifiés à tort de « *métaux lourds* ». Dans cette étude, nous avons pris le parti d'utiliser le terme « *élément trace métallique* », ETM.

Notre étude est centrée sur la caractérisation de quatre ETMs couramment examinés en écotoxicologie : deux essentiels, le cuivre et le zinc, et deux éléments non-essentiels, le cadmium, et le plomb. La concentration moyenne de ces ETMs dans la croûte continentale supérieure est de 0,09 mg kg⁻¹ pour le cadmium, 28 mg kg⁻¹ pour le cuivre, 17 mg kg⁻¹ pour le plomb et 67 mg kg⁻¹ pour le zinc (Rudnick & Gao, 2003). Les principales sources anthropiques de contamination des écosystèmes pour ces éléments sont les activités minières et industrielles, les activités urbaines et le trafic routier et les épandages agricoles comme les boues d'épuration ou les engrais (Baize, 1997 ; Le Corfec, 2011).

I.2.1.2. Toxicité

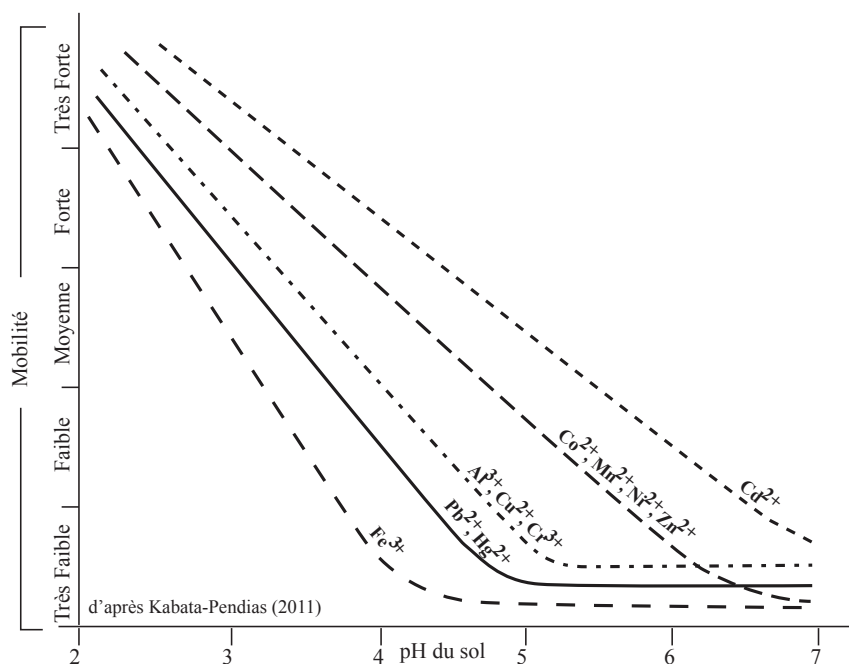
Le cuivre et le zinc étant des éléments essentiels à la vie, ils ne sont pas censés s'accumuler dans les organismes mais sont régulés par des mécanismes homéostatiques qui contrôlent leur incorporation et leur concentration hépatique (Shinn *et al.*, 2009 ; Kozlowski *et al.*, 2009). Le cadmium et le plomb sont à l'inverse considérés comme des ETMs très toxiques. Il est classique en toxicologie de distinguer trois voies d'exposition et d'absorption : (i) la voie respiratoire, (ii) la voie cutanée, et (iii) la voie par ingestion (Ramade, 2007). Un certain nombre de symptômes/maladies peuvent découler de la contamination par les ETMs. La plupart des manifestations pathologiques sur les organismes vivants peuvent se résumer à des troubles du système digestif, du système respiratoire, et du système nerveux.

I.2.1.3. Relation entre les éléments traces métalliques et leur environnement

La mobilité des ETMs, leur biodisponibilité et donc leur toxicité dépend de nombreux paramètres comme leur forme chimique (spéciation), leur localisation minéralogique, leur granulométrie, mais également les paramètres intrinsèques des « récepteurs ». Pour le sol, par exemple, le pH (Figure I.2.1), la teneur en matière organique, la CEC¹⁵, la teneur en carbone, le climat, le type de végétation, etc. influencent les mécanismes d'adsorption et de désorption de ces éléments (Baize, 1997 ; Eisler, 2000 ; Kabata-Pendias, 2011). Les végétaux peuvent être exposés aux ETMs par leur partie aérienne, en accumulant des poussières ou par leur partie racinaire, en contact direct avec la solution du sol. Le schéma le plus courant est une concentration plus élevée en ETMs dans la partie racinaire, puis au niveau des parties végétatives et enfin, au niveau des parties reproductives (Tremel-Schaub & Feix, 2005). Lorsqu'un organisme est capable de bioaccumuler des ETMs, ces derniers peuvent avoir des conséquences nocives. Le degré de toxicité dépendra de la forme chimique de l'ETM mais également de la réaction biologique/physiologique de l'organisme face à cet ETM. De plus, un certain nombre de mécanismes de défense existe : excrétion, stockage, etc.

¹⁵ CEC : capacité d'échange cationique. Quantité totale de cations qu'un sol peut adsorber par échange cationique, en raison de l'existence de charges négatives sur certains de ses constituants (Girard *et al.*, 2011).

Figure I.2.1 : Comportement des ETMs en fonction du pH du sol (d'après Kabata-Pendias, 2011).



Encadré 2 : Quelques définitions d'écotoxicologie

Biotope : composante abiotique d'un écosystème définie par ses dimensions spatiales, climatiques et physicochimiques (Ramade, 2008).

Biodisponibilité : fraction de la quantité totale d'un élément chimique présent dans un biotope qui est disponible (ou qui peut le devenir) pour les organismes. Il peut être absorbé soit par exposition directe, soit par transfert au niveau de la chaîne alimentaire (Peijnenburg & Jager, 2003).

Bioaccessibilité : fraction maximum de la quantité totale d'une substance chimique présente dans les éléments ingérés (nourriture, eaux, sol ou sédiment). Cette fraction est disponible pour une absorption intestinale et transférable dans le sang ou dans le système lymphatique (Peijnenburg & Jager, 2003).

Bioaccumulation : processus d'absorption d'une substance présente dans un biotope dans tout ou partie d'un être vivant. La bioaccumulation n'implique pas obligatoirement une augmentation de la concentration de cette substance quand elle passe du biotope à l'organisme (Ramade, 2007).

Facteur de bioaccumulation (BAF) : désigne le ratio entre la concentration d'une substance donnée dans les tissus d'un organisme et sa concentration dans l'environnement qui l'entoure (ou dans les tissus des organismes vivants dont s'alimente cet organisme).

Bioconcentration : cas particulier de bioaccumulation. La substance prélevée dans le biotope par l'organisme vivant va se rencontrer, dans ce dernier, à des concentrations supérieures à celles auxquelles il se trouve selon le cas dans les eaux, l'air et/ou les sols (Ramade, 2007).

Bioamplification : Lorsque le phénomène de bioconcentration se produit dans toute la chaîne alimentaire, et que la concentration du polluant dans les êtres vivants s'élève à chaque niveau trophique, on parle alors de bioamplification (Ramade, 2007).

I.2.2. Comportement des éléments sélectionnés

I.2.2.1. Le cadmium

Caractéristiques physico-chimiques

Le cadmium se rencontre principalement en tant qu'élément trace dans divers minerais de métaux non ferreux ; plus particulièrement dans les minerais de zinc ou de plomb (Foucault & Raoult, 2001). Il s'agit d'un métal blanc-bleuâtre, très malléable et très ductile ayant des propriétés physico-chimiques proches de celles du zinc. Sa température de fusion est de 321°C (Lide, 2009). Le cadmium à l'état métallique n'est pas soluble dans l'eau cependant, ses sels présentent des solubilités très variables et dans des conditions acides, le cadmium est considéré comme un ETM plus mobile que le zinc (Alloway, 2013). De nombreux éléments interagissent de façon complexe avec le cadmium, comme le zinc ou le cuivre.

Toxicité

Le cadmium est considéré comme l'un des ETMs les plus toxiques en raison de ses effets négatifs sur tous les êtres vivants (Duchaufour, 2001 ; Kabata-Pendias, 2011). Il s'agit d'un toxique cumulatif qui est répertorié par l'Union Européenne comme substance cancérigène et génotoxique, altérant la fertilité (Bisson *et al.*, 2011). Les effets toxiques de cet élément sont *a priori* causés par le cadmium libre. Dans les végétaux, une concentration élevée de cadmium perturbe la croissance et les concentrations en chlorophylle (Burton *et al.*, 1986 ; Lagriffoul *et al.*, 1998). Pour les êtres vivants, il semblerait que le cadmium soit principalement lié aux métallothionéines, ou à d'autres protéines, et qu'il soit stocké dans le foie, les os et les reins ; le rein étant l'organe cible dans le cas d'intoxication chronique chez les mammifères (Ma *et al.*, 1991 ; Eisler, 2000 ; Smaoui-Damak *et al.*, 2009). Les deux principales voies d'exposition étant l'ingestion et l'inhalation, l'intoxication est essentiellement caractérisée par des troubles hépato-digestifs et des troubles respiratoires (Bisson *et al.*, 2011).

Relation avec les compartiments abiotiques et biotiques

La concentration du cadmium dans la solution du sol est généralement très faible (0,2–6 mg L⁻¹) et sa forme principale est l'ion Cd²⁺ (Taylor & Percival, 2001 ; Kabata-Pendias, 2011). Cet élément peut être fortement fixé à la matière organique, à des colloïdes, ou à des hydroxydes de Fe et de Mn, mais le paramètre dominant qui contrôle sa solubilité est le pH (Wang *et al.*, 2006). Dans des conditions acides, la solubilité du cadmium augmente : il est plus facilement soluble dès que le pH passe en-dessous de 7,5 (Soon, 1981).

Son origine joue également un rôle dans le degré de solubilité et de phytodisponibilité. Sa distribution dans les plantes est très variable et fonction de l'espèce végétale considérée, mais dans la plupart des cas, il semble que le transfert des parties racinaires aux parties aériennes soit un processus rapide. Le cadmium est donc facilement accumulé dans les plantes, mais on le trouve également dans les micro-organismes du sol (Kurek & Bollag, 2004). Le passage du cadmium dans les animaux supérieurs se fait quant à lui principalement par la végétation (Bešter *et al.*, 2013).

I.2.2.2. Le cuivre

Caractéristiques physico-chimiques

Le cuivre est un métal de couleur rose-saumon, extrêmement ductile et qui possède une température de fusion élevée d'environ 1084°C (Lide, 2009). Lorsqu'il s'oxyde, il prend une couleur verdâtre. Le principal minéral de cuivre est la chalcopryrite (CuFeS₂), très souvent en association B.P.G.C. (blende¹⁶-pyrite-galène-chalcopryrite). Les gisements sont très variés, on en trouve dans des roches magmatiques basiques, dans des filons hydrothermaux, mais aussi dans des gîtes sédimentaires (Foucault & Raoult, 2001). Le cuivre est réputé comme peu mobile, sauf dans des conditions extrêmes d'acidité (Baize, 1997).

Toxicité

Le cuivre est impliqué dans de nombreuses voies métaboliques ; il est souvent évoqué pour des problèmes de carence entraînant une anémie (Pichard *et al.*, 2005a). Les végétaux sont généralement tolérants puisque le cuivre joue un rôle important au niveau des processus enzymatiques, mais à fortes concentrations, il peut également se révéler toxique. L'atteinte des cellules racinaires et de l'ADN a été observée (Maksymiec, 1998). Chez les humains, il s'agit notamment d'un stimulant du système nerveux, et à fortes concentrations, il provoquerait un syndrome schizophrénique (Tremel-Schaub & Feix, 2005). Le foie est la principale cible de cet élément (Turnlund, 1998). Des troubles du système digestif sont également rapportés (nausées, vomissements, diarrhées). De plus, l'inhalation de poussières riches en cuivre peut provoquer une perforation de la cloison nasale et le développement de tumeurs dans les poumons et le foie (Pyatt & Grattan, 2001).

Relation avec les compartiments abiotiques et biotiques

Le cuivre est généralement accumulé dans les horizons superficiels et adsorbé sur la matière organique du sol, les carbonates, les minéraux argileux, ou les oxydes-hydroxydes de Mn et Fe (McBride *et al.*, 1997 ; Alloway, 2013). Il est réputé comme étant un élément plutôt immobile et dépend grandement de la concentration en matière organique. Selon la spéciation de cet élément, le pH peut également jouer un rôle dans sa mobilité. Lorsqu'il se trouve dans la solution du sol,

¹⁶ On emploie également le terme sphalérite pour désigner le sulfure de zinc.

les deux principaux degrés d'oxydation sont Cu^+ et Cu^{2+} . La concentration en solution varie entre 0,5 et 135 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2011). Le cuivre a un minimum de solubilité entre pH 6 et pH 8 : aux pH inférieurs à 6, il est majoritairement sous forme Cu^{2+} ; et au-dessus de 8 sous forme complexée avec la matière organique soluble (Tremel-Schaub & Feix, 2005).

La phytodisponibilité du cuivre dépend, en autres, de sa forme chimique, du pH du sol et de la quantité de matière organique. Le cuivre d'origine anthropique est plus facilement disponible. Il s'accumule essentiellement aux niveaux des parties racinaires et peu au niveau des parties aériennes (Bose & Bhattacharyya, 2008 ; Kabata-Pendias, 2011). Plusieurs éléments réduisent l'absorption du cuivre par les racines, en particulier : le zinc, le calcium, le potassium et l'ammonium.

I.2.2.3. Le plomb

Caractéristiques physico-chimiques

Le plomb est un métal malléable, de couleur gris-bleuâtre. Lorsqu'il s'oxyde, il prend une couleur blanche. Cet élément est caractérisé par une température de fusion faible de 327,4°C (Lide, 2009). La galène (PbS) est le principal minerai de plomb, il peut contenir jusqu'à 1 % d'argent en trace. Elle se retrouve dans de nombreuses formations : roches sédimentaires (calcaires ou gréseuses), roches volcano-sédimentaires, et dans divers filons hydrothermaux (Foucault & Raoult, 2001). Le plomb possède des interactions avec d'autres éléments comme le calcium, le zinc ou le cadmium. En particulier, le plomb imite le comportement physiologique du calcium, et c'est une des raisons pour lesquelles on peut le retrouver au niveau des os.

Toxicité

Les principaux modes de contamination pour le plomb sont la voie digestive et la voie respiratoire. Etant donné qu'il existe une compétition entre le Pb et le Ca, cet élément s'accumule principalement dans les os (80 à 90 % du plomb total) ; il s'accumule également au niveau des viscères (foie, reins, etc.). Le plomb perturbe le fonctionnement de nombreuses voies métaboliques et différents processus physiologiques (Pichard *et al.*, 2003). Par exemple, l'anémie caractéristique du saturnisme est due à une perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine. Des perturbations au niveau rénal sont également mises en évidence. L'intoxication aiguë se caractérise avant tout par un syndrome gastro-intestinal ; apparaissent ensuite progressivement des troubles nerveux (Tremel-Schaub & Feix, 2005). Le plomb est classé comme élément « potentiellement cancérigène ». La toxicité chez les végétaux n'est pas clairement démontrée, mais il semblerait que le plomb ait des effets négatifs sur la photosynthèse, les processus cellulaires et l'absorption d'eau (Kabata-Pendias, 2011).

Relation avec les compartiments abiotiques et biotiques

Le plomb est l'un des ETMs les moins mobiles dans le sol et a tendance à s'y accumuler. Il est associé de préférence avec la matière organique et/ou dans la fraction granulométrique fine. On le trouve également en association avec des minéraux argileux et des oxydes ou hydroxydes de Fe, Al ou Mn (Ettler *et al.*, 2005). Par conséquent, le plomb est principalement concentré dans les horizons de surface, non seulement du fait de la grande quantité de matière organique, mais également en raison des apports anthropiques d'origine atmosphérique (Baize, 1997). Un pH acide favorise la solubilisation de cet élément. Il peut se présenter sous trois états d'oxydation : Pb(0), Pb (II) et Pb (IV) ; dans l'environnement, c'est la forme Pb²⁺ qui domine (Le Corfec, 2011).

Malgré le caractère peu mobile du plomb, il peut cependant être accumulé dans les plantes. En effet, sa concentration dans les racines des végétaux est proportionnelle à la concentration en plomb dans les sols. Les concentrations sont généralement faibles mais quelques espèces font exception, comme le maïs ou le tournesol, et accumulent de grandes quantités de plomb, plus particulièrement au niveau de leurs racines (Pourrut *et al.*, 2011). Concernant la migration vers les autres organes de la plante, le plomb est très difficilement transférable dans les parties aériennes puisqu'il est rapidement immobilisé dans les vacuoles des cellules racinaires : seulement 3 % seraient transférés dans les pousses. Les parties aériennes sont plus susceptibles d'être contaminées par des apports atmosphériques : dans certaines zones, 95 % du plomb total contenu dans la plante peut provenir des dépôts de poussière sur les feuilles (Baize, 1997 ; Kabata-Pendias, 2011).

I.2.2.4. Le zinc

Caractéristiques physico-chimiques

Le zinc est un métal blanc-bleuté avec une température de fusion de 419,5°C (Lide, 2009). Il fait partie des éléments essentiels à la vie et il est très sensible à l'action des agents atmosphériques. Ses composés solubles peuvent se retrouver associés à des carbonates, des composés organiques, etc. (McBride *et al.*, 1997). Cet élément est particulièrement sensible à la présence de soufre, le principal minéral de zinc étant la sphalérite (ZnS). Ce sulfure est fréquemment associé à la pyrite (FeS₂), la galène (PbS), et la chalcopyrite (CuFeS₂). Le minéral de zinc se retrouve avec des pegmatites, mais surtout dans des filons hydrothermaux et des gîtes stratiformes imprégnant des roches sédimentaires (Foucault & Raoult, 2001). Il contient des traces de Pb, Cu, Ag et Cd. De nombreuses interactions avec les autres éléments sont connues, en particulier avec Cd, Fe, As, P, N, Ca et Mg. Dans la plupart des cas, le zinc inhibe l'accumulation des autres éléments (Kabata-Pendias, 2011).

Toxicité

Le zinc joue d'ailleurs un rôle essentiel, notamment pour maintenir un métabolisme normal des acides nucléiques, des protéines et des membranes. Il joue aussi un rôle dans le maintien de la structure des gènes. Pour les végétaux, il est toxique à fortes concentrations. Chez l'homme, les organes accumulateurs semblent être les muscles et les os puis le foie et la prostate. L'ingestion de composés de zinc peut provoquer des troubles gastro-intestinaux et des modifications hématologiques. L'inhalation de particules peut, quant à elle, provoquer des irritations des muqueuses respiratoires et gastro-intestinales (Pichard *et al.*, 2005b ; Tremel-Schaub & Feix, 2005).

Relation avec les compartiments abiotiques et biotiques

Le zinc est considéré comme un élément mobile, même s'il peut être piégé par la fraction argileuse, la matière organique, ou des oxydes ou hydroxydes de Al, Fe, et Mn, et ainsi s'accumuler dans les horizons de surface de la plupart des solums¹⁷. Dans tous les cas, sa solubilité est principalement contrôlée par le pH : la concentration minimale de zinc en solution serait atteinte entre pH 7 et pH 8. La forme de zinc la plus courante dans la solution du sol est l'ion Zn^{2+} , forme facilement disponible pour les espèces végétales. Il se trouve concentré plus particulièrement dans les racines avec une distribution de la concentration de type racines>feuilles>branches>tronc (Baize, 1997 ; Tremel-Schaub & Feix, 2005 ; Kabata-Pendias, 2011).

I.3. Problématique

Ce travail s'insère dans un projet plus large (voir en Annexe I.1 l'article paru dans *Bourgogne Nature* en 2011 pour une présentation générale de ce projet) et dont le but est de déterminer l'impact des anciens sites miniers et métallurgiques sur les écosystèmes actuels. Le présent travail de thèse constitue un volet essentiel de ce projet. Il s'articule suivant trois objectifs principaux :

- Identifier les anciens sites miniers et métallurgiques ;
- Quantifier dans les biotopes la concentration en éléments traces métalliques issus de ces anciennes activités ;
- Préciser la part de ces éléments traces métalliques assimilables par les organismes vivants et déterminer leur influence sur les organismes.

Ces activités anciennes ont perturbé et sont susceptibles de perturber encore l'équilibre de l'environnement. La question est alors de savoir si les éléments stockés depuis des siècles ou des millénaires sont susceptibles d'être libérés dans les écosystèmes et d'agir comme de véritables « bombes à retardement ». Tous les éléments chimiques, qu'ils soient essentiels à la

¹⁷ Solum : partie supérieure d'un sol comprenant les horizons A e B (Foucault & Raoult, 2001)

vie ou non, se révèlent toxiques à des concentrations élevées. C'est pour cette raison que cette étude se focalise sur quatre ETMs couramment examinés en écotoxicologie :

- deux éléments essentiels, le cuivre et le zinc, et
- deux éléments non-essentiels, le cadmium et le plomb.

L'impact des anciens sites miniers et métallurgiques sur l'écosystème terrestre actuel (noté **1** sur la Figure I.3.1) sera évalué à partir d'analyses de sols de surface. Le bioindicateur sélectionné pour cet écosystème est le mulot sylvestre (*A. sylvaticus*) (Figure I.3.2). Il nous renseigne sur la biodisponibilité de la contamination accumulée dans les sols par dépôt atmosphérique ou par stockage direct de déchets miniers et métallurgiques. La bonne connaissance de son domaine vital permet l'obtention de cartes de biodisponibilité autour des édifices miniers.

L'impact des anciens sites miniers sur l'écosystème aquatique actuel (noté **2** sur la Figure I.3.1), sera évalué à partir d'analyses de sédiments de rivière. La biodisponibilité dans cet écosystème sera évaluée *via* la truite indigène fario (*Salmo trutta fario* Linnaeus) ; un poisson fréquemment utilisé comme bioindicateur (Figure I.3.2). Il nous renseigne essentiellement sur les transferts liés au lessivage des sites miniers et des sols contaminés environnants. De plus, dans le Morvan, des bryophytes (*Fontinalis antipyretica*) ont été transplantées dans des rivières (Figure I.3.2). Elles sont reconnues comme étant accumulatrices d'ETMs (Cenci, 2000) et informent sur la qualité des rivières.

Afin d'apprécier l'état général des mulots et des truites vivant dans ces milieux, les indices de conditions corporelle et somatique seront utilisés et l'instabilité de développement sera estimée par le biais de la mesure des niveaux d'asymétrie fluctuante de plusieurs caractères morphologiques.

Le cadre géographique de cette étude correspond à des zones naturelles protégées. De nos jours, ces zones sont supposées exemptes de toute contamination anthropique, mais dans le passé étaient des centres d'activités industrielles intenses. L'étude de ces parcs protégés permet donc d'accéder au comportement des ETMs sur le long terme.

Deux régions comparables du Massif central ont été sélectionnées :

- le Parc naturel régional du Morvan, et
- le Parc national des Cévennes.

Au sein de chaque parc, un secteur non contaminé et deux secteurs miniers et métallurgiques, ont été sélectionnés.

Dans la partie qui va suivre, nous nous intéresserons plus particulièrement à la géographie et à la géologie des deux parcs sélectionnés puisque ces paramètres peuvent conditionner la répartition et la spéciation des ETMs. Les différentes caractéristiques des secteurs d'étude seront détaillées et une attention particulière sera portée aux contextes archéologiques et historiques.

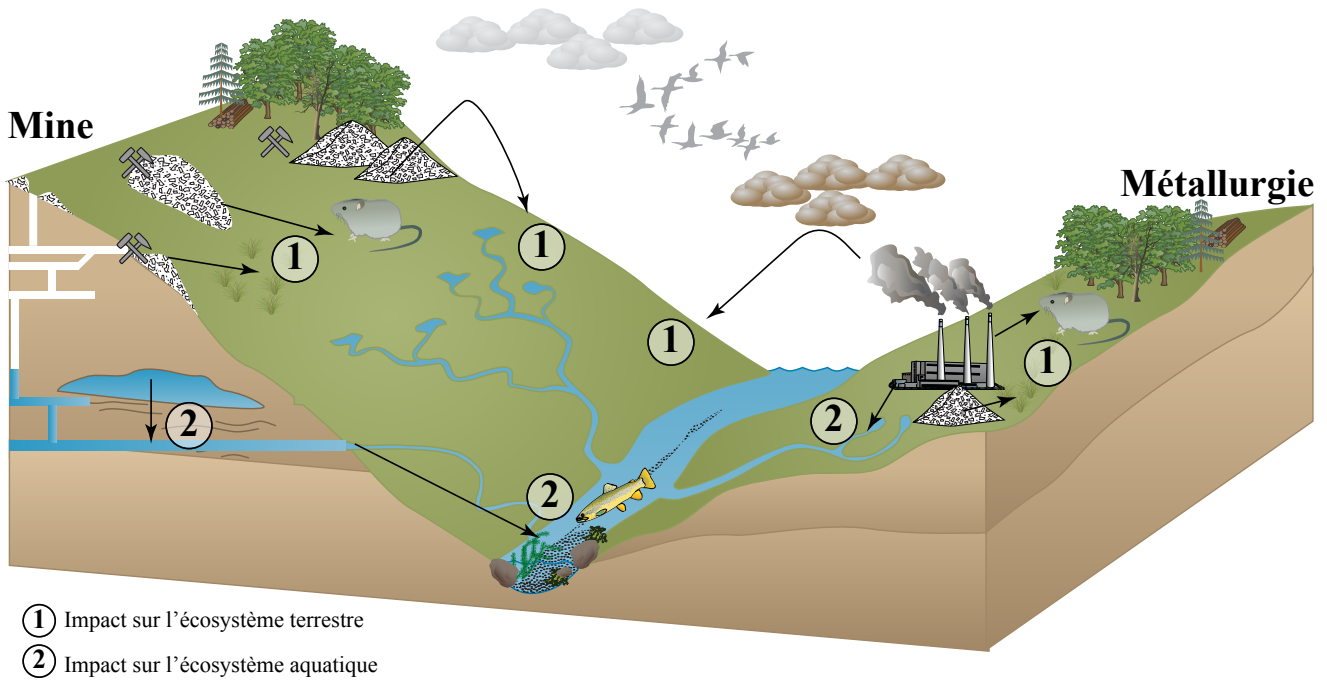


Figure I.3.1. Synthèse de la problématique abordée dans la présente étude.

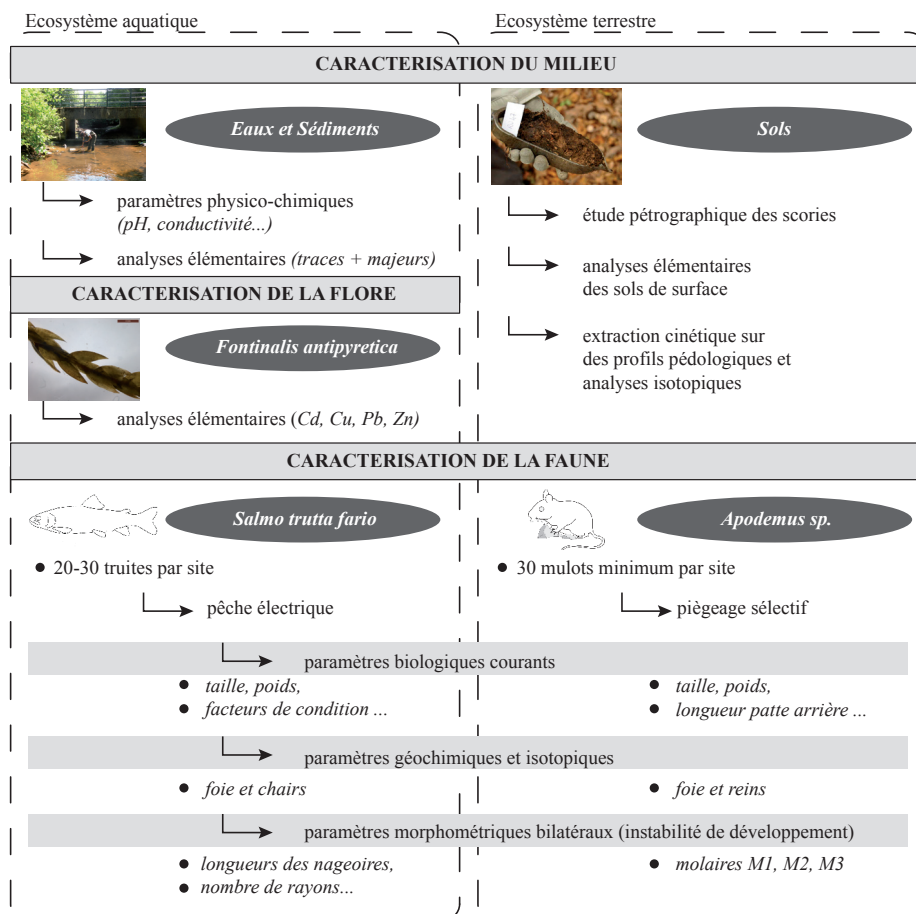


Figure I.3.2. Détail du protocole utilisé pour caractériser les milieux, la flore et la faune dans le but d'évaluer l'impact des sites miniers abandonnés sur les écosystèmes aquatique et terrestre actuels.

**DEUXIÈME PARTIE – CONTEXTES
GÉOGRAPHIQUE, GÉOLOGIQUE ET HISTORIQUE**

« Où les bases sont posées »

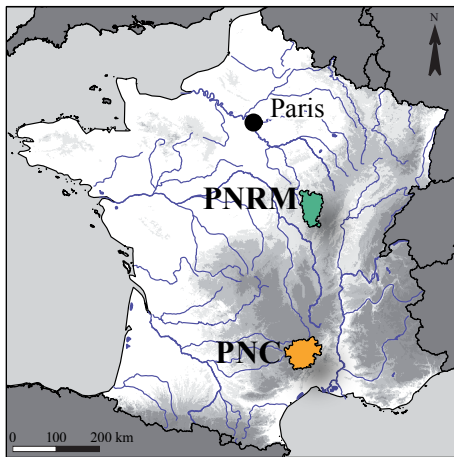
II.1. Le Parc naturel régional du Morvan

Le Parc naturel régional du Morvan a été créé en 1970. Il se situe dans le massif du Morvan, une avancée nord-est du Massif central (Figure II.1.1a). Localisé au centre de la région Bourgogne, il s'étend sur les départements de la Nièvre, de la Saône-et-Loire, de l'Yonne et de la Côte-d'Or (Figure II.1.1.b). Le Parc naturel régional du Morvan réunit 117 communes adhérentes et 6 villes partenaires. Il possède une superficie de 281 400 hectares et une population de 71 885 habitants (Parc naturel régional du Morvan, 2006).

II.1.1. Climat du Morvan

« L'hiver âpre et long peut débuter après les grandes pluies de l'automne et se prolonger tardivement quand le printemps a déjà fait éclater les bourgeons dans les plaines bordières. Il donne au climat du Morvan ses affinités montagnardes. » (Bonnamour, 1966, p.287). Le géographe J. Bonnamour (1966) décrit ainsi « la mauvaise saison » dans le Morvan. Ce dernier est donc caractérisé par une forte pluviométrie. La station de Château-Chinon enregistre une moyenne de 1303 mm de précipitations par an (normale¹ 1981/2010, Météo France, 2013). Cependant, toujours selon J. Bonnamour, « L'été est sec et chaud. Sa durée est normale. La concentration de la chaleur dans les vallées est souvent pénible. » (Bonnamour, 1966, p.287). Les températures dépassent alors fréquemment 25°C. Le climat du Morvan est donc également caractérisé par une amplitude thermique annuelle importante. Ceci est en partie dû aux influences océaniques qui adoucissent le climat (Chabin, 1996).

¹ Normale : la valeur moyenne de toute grandeur sur une période de 30 ans est appelée la normale climatologique de cette grandeur, en un site considéré et pour ladite période.



(a) Localisation générale du Parc national des Cévennes (PNC) et du Parc naturel régional du Morvan (PNRM)

(b) Localisation des sites d'étude au sein du Parc naturel régional du Morvan



Chitry-les-Mines

Mines Pb-Ag
XVI^e s.



La Ruchette

Nombreuses exploitations Fe
Ateliers métallurgiques
Antique (1 datation)
XIX^e-XX^e s.



Gien-sur-Cure

Secteur non minier
Zone de référence

(c) Localisation des sites d'étude au sein du Parc national des Cévennes



Serre des Counstrats

Nombreux ateliers
métallurgiques Pb-Ag
XI^e-XIV^e s.



Ramponèche

Mine et laverie Pb-Zn
XIX^e-XX^e s.



Vérié

Secteur non minier
Zone de référence

Figure II.1.1. (a) Localisation générale du Parc national des Cévennes (PNC) et du Parc naturel régional du Morvan (PNRM) ; (b) Localisation des sites d'étude au sein du PNRM ; (c) Localisation des sites d'étude au sein du PNC.

II.1.2. Géologie du Morvan et occupation des sols

Le Morvan est considéré comme une moyenne montagne. Les altitudes sont comprises entre 300 et 900 m (Sirugue, 1995), avec les plus hauts sommets situés dans la partie sud : le Haut-Folin (901 m), le mont Préneley (855 m), et le Mont-Beuvray (855 m) (Figure II.1.2).

Dans les forêts du Morvan, le chêne est l'essence dominante. Le hêtre est également présent mais les feuillus sont peu à peu remplacés par des résineux (épicéa, Douglas, etc.) dans le cadre d'exploitations sylvicoles (Sirugue, 1995). D'un point de vue géologique, le Morvan est découpé à l'ouest et à l'est par un système de failles (Figure II.1.3). Son sous-sol est principalement constitué de roches métamorphiques et magmatiques mais également, plus marginalement, de roches sédimentaires (Rat, 1986). Les plus vieilles formations correspondent au socle anté-dévonien composé principalement de migmatites. Au centre de la zone, en discordance sur le socle, se détache un grand faisceau dévono-dinantien aussi appelé faisceau du Morvan. Il s'agit d'un complexe de roches sédimentaires, volcaniques et volcano-sédimentaires. De grands massifs granitiques intrusifs occupent également de vastes surfaces. Dans la partie nord, on distingue le massif des Settons (granite des Settons et leucogranite de la Pierre-qui-Vire) et dans la partie sud, le massif de Luzy (granite de Luzy, granodiorite de Saint-Didier, leucogranite de Mesvres) (Rat, 1986 ; Gourault, 1999). Dans sa partie sud, le Morvan est bordé par des bassins stephano-permiens qui se sont intercalés dans des dépressions subsidentes de la chaîne hercynienne. Le bassin d'Autun s'intercale entre le faisceau du Morvan et le granite de Luzy, tandis que le bassin de Blanzay-Le Creusot marque la limite sud de ce massif (Delfour, 2007). Les structures qui ressortent le mieux sont celles de la tectonique cassante du Tertiaire. De ce système de failles est née la richesse du Morvan puisque suite à des remplissages hydrothermaux, les failles se sont comblées de filons de quartz fortement minéralisés (Gourault, 1999). Le relief actuel est le résultat d'une longue érosion/altération qui a eu lieu tout au long du Quaternaire (Sirugue, 1995).

Encadré 3 : Corine Land Cover

L'occupation des sols est le reflet de la nature du sous-sol, de l'hydrographie, du climat et de l'altitude. L'homme a un impact très important sur la couverture végétale en introduisant de nouvelles espèces comme pour l'exploitation des résineux ou en déboisant pour les pratiques agricoles. Un inventaire biophysique de l'occupation des terres est disponible à l'échelle européenne. Cette base de données géographique est produite dans le cadre d'un programme européen de coordination de l'information sur l'environnement (CORINE). Pour la France, l'inventaire est piloté le Service de l'observation et des statistiques (SOeS) du ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie. La base de données est réalisée à partir de l'interprétation visuelle d'images satellites avec des données complémentaires d'appui ; elle est utilisable sous logiciel SIG avec une résolution de 25 ha (Observatoire des statistiques, 2011).

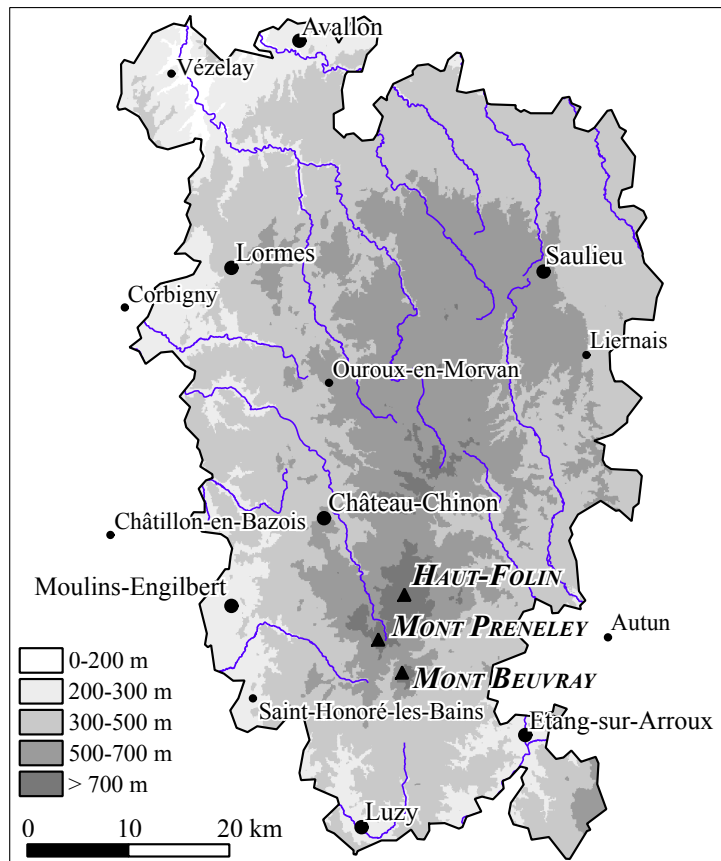


Figure II.1.2. Topographie du Parc naturel régional du Morvan

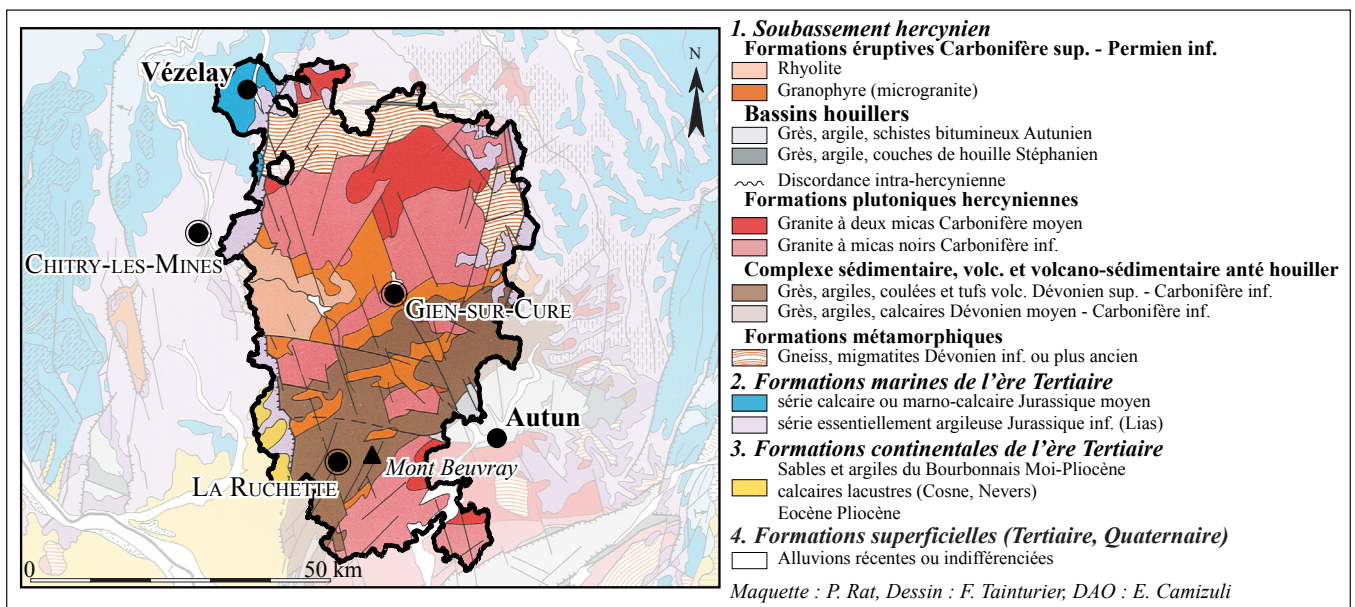


Figure II.1.3. Géologie du Parc naturel régional du Morvan

II.1.3. Mines et métallurgies en Bourgogne et dans le Morvan

Les indices d'activités minières et métallurgiques mis en évidence dans le massif du Morvan font de cette zone une aire probable de production du métal dès l'Age du Bronze (voir l'article publié dans *Journal of Archaeological Science* en Annexe II.1). Ils semblent indiquer que l'exploitation des ressources métallifères a pu être un facteur motivant pour une anthropisation précoce du massif (Forel, 2009 ; Jouffroy-Bapicot, 2010). L'histoire paléoenvironnementale du Morvan a pu être reconstituée grâce à l'étude géochimique et palynologique de carottes de tourbe. Deux séquences en particulier, étudiées par Forel (2009) et par Jouffroy-Bapicot (2010), fournissent des histoires différentes, ce qui indique la présence d'activités très locales. Les premiers indices d'activités minières et métallurgiques sont identifiés au Grand-Montarnu (près d'Arleuf) et datent de la première moitié du II^e millénaire avant J.-C. (Forel, 2009). L'étude réalisée au Port-des-Lamberts (Figure II.1.4), sur la commune de Glux-en-Glenne, met en évidence une activité minière et métallurgique à la fin de l'Age du Bronze (~1300 av. J.-C., Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007). Ces activités s'intensifient et prennent plus d'ampleur au cours de la Tène, plus particulièrement au moment de l'apogée de Bibracte (Figure II.1.5a), *oppidum* situé au sommet du mont Beuvray (~180 av. J.-C.–25 ap. J.-C., Monna *et al.*, 2004). Au sein même de l'enceinte de l'*oppidum*, une équipe d'archéologues dirigée par Béatrice Cauuet a fouillé, de 2005 à 2010, la mine de la Pâturée des Grangerands, située sous le secteur artisanal de la Côte Chaudron (Cauuet *et al.*, 2010) (Figure II.1.5b). La réutilisation de l'excavation en fosse dépotoir par les habitants de l'*oppidum* indique que son exploitation est antérieure à la création de la ville (Cauuet *et al.*, 2006).

Dans la région, de nombreux autres sites témoignent également de cet intérêt pour la richesse du sous-sol ; quelques exemples sont cités ci-dessous :

- A Autun, un important quartier d'artisanat métallurgique a été retrouvé sur le site du Lycée militaire. Les vestiges datent de la période gallo-romaine et les activités principales étaient le travail du fer et celui des alliages à base cuivre (Chardron-Picault & Pernot, 1999). Des creusets ont été découverts en grande quantité ; certains ont fait l'objet d'études géochimiques (König & Serneels, 2013).
- Entre Villapourçon et Larochemillay, à Champrobert, un gisement ferrugineux a été exploité dès l'époque romaine. Olivier & Martin (1973) attribuent à l'époque antique deux pelles en châtaignier trouvées, en fouille, à la base d'un ferrier.
- Le district sidérurgique du Morvan-Auxois, partie nord-est du massif, a été exploité de façon discontinue depuis l'époque Romaine jusqu'à la fin de XIX^e siècle (Mangin *et al.*, 1992).
- Les ducs de Bourgogne ont également encouragé la prospection minière principalement dans le but de trouver de l'argent, utilisé à l'époque pour le monnayage (Braunstein & Chapelot, 1983).

En 1449, Juan de la Huerta, sculpteur aragonais installé à Dijon, reçoit de Philippe le Bon, la concession de la mine de Saint-André-en-Terre-Plaine, près d'Avallon.

- Le canal du Touron, près d'Arleuf, est une tranchée de plus de 500 m de long par 25 m de largeur, pour une profondeur de 8 m (Figure II.1.5c). Il s'agirait d'une exploitation à ciel ouvert d'un filon de quartz minéralisé. Les datations radiocarbone donnent un comblement du fossé étagé entre l'Age du Fer et le XIV^e siècle (Cauuet *et al.*, 2006).

- La commune de Saint-Prix correspond à une zone minéralisée en plomb, cuivre et argent. En 1785, une mine de plomb est ouverte aux Molérats (Gourault, 1999). Sur la même commune, le nom du lieu-dit l'Argentolle serait dû « au souvenir conservé par la tradition de très vieilles exploitations de minerais argentifères, remontant à l'époque de Bibracte » (Marlot, 1913). Une exploitation de fluorine principalement à ciel ouvert débute dans cette zone en 1971 et se termine en 1983 (Passaqui *et al.*, 2007). Elle a été une des dernières mines à fermer dans le Morvan.

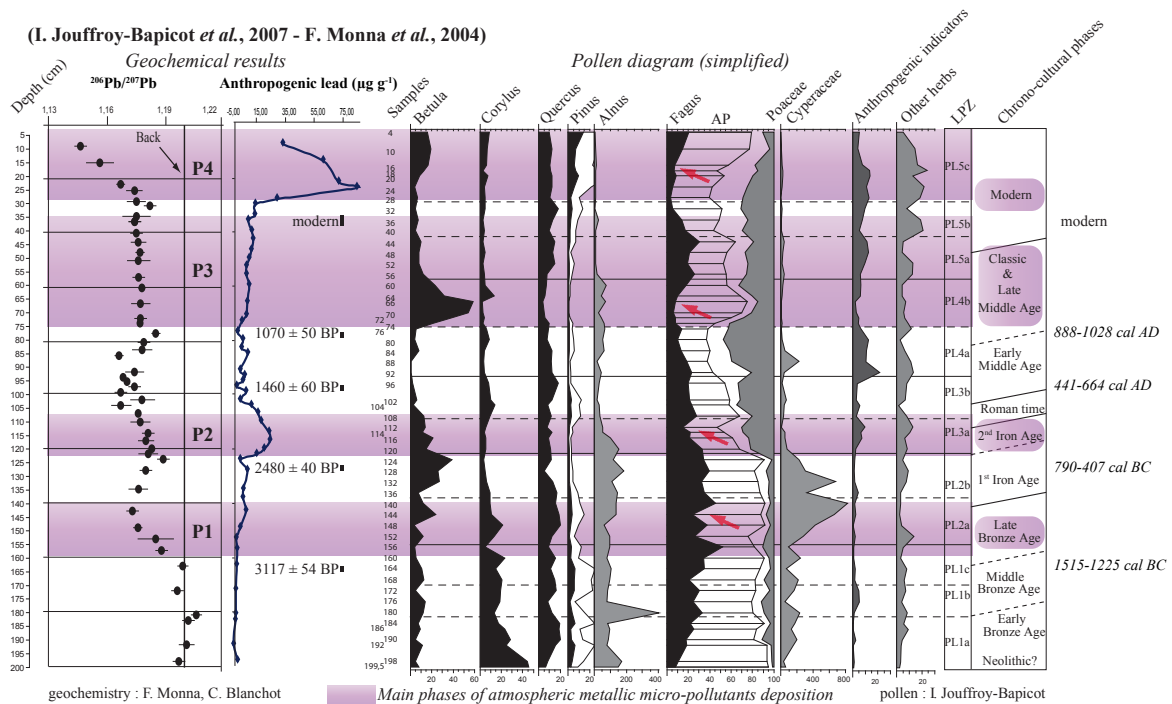


Figure II.1.4. Analyses géochimiques et diagramme pollinique simplifié de la tourbière du Port-des-Lamberts (Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007)



(a) reconstitution du *Murus Gallicus* au Mont-Beuvray



(b) Minière de la Pâturage des Grangerands



(c) Canal du Touron (Arleuf)

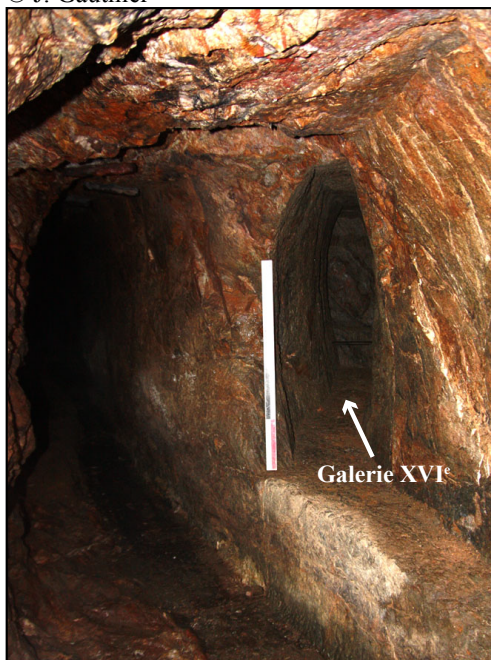
© E. Camizuli

Figure II.1.5. (a) Reconstitution du *Murus Gallicus* de l'oppidum de Bibracte, sur le Mont Beuvray ; (b) Minière de la Pâturage des Grangerands lors de la fouille en 2010 ; (c) Canal du Touron, près d'Arleuf.

Encadré 4 : Datation des vestiges miniers et métallurgiques

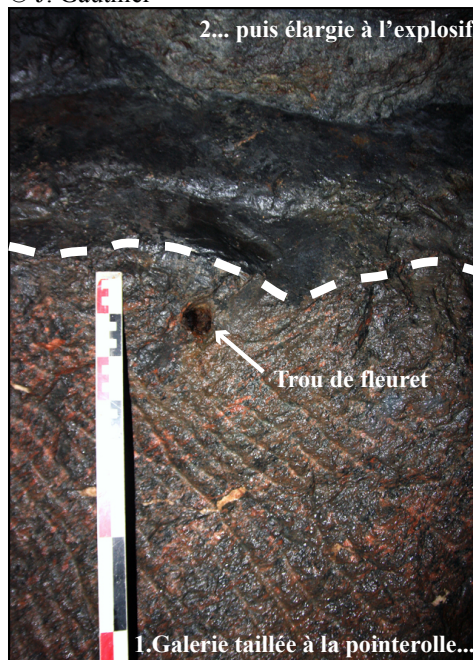
En Europe, il ne reste que peu de zones gîtologiques « intactes ». Avec la succession des différents travaux, il peut alors sembler compliqué de dater les vestiges miniers les plus précoces. Ils se présentent le plus souvent sous la forme de vestiges de surface (fosses cernées de déblais, tranchées, etc.) dont les entrées sont comblées et dont l'accès est impossible sans une réouverture des galeries ou des puits. Si aucun document écrit relatif à l'exploitation n'est disponible, sans une fouille archéologique exhaustive, la datation reste difficile. Lorsque l'accès aux galeries est possible, il n'est pas rare que l'évolution des techniques d'extraction ayant permis la reprise de travaux anciens ait provoqué la destruction de ces derniers (Figure II.1.6). La mine étant un milieu conservateur, le mobilier archéologique que l'on y découvre est souvent en bon état. Les équipements en bois (soutènement, voie de roulage, etc.) offrent la possibilité de dater l'activité par dendrochronologie. Ces vestiges sont cependant rares pour ce qui est des périodes anciennes, et mis à part les travaux ouverts par abattage au feu, il est souvent difficile de trouver des éléments datant en milieu souterrain. L'obtention d'une date ^{14}C sur les sites d'extraction métallurgique semble plus facile puisqu'il est possible de retrouver des charbons piégés dans les déchets métallurgiques. Malheureusement les scories étant régulièrement utilisées comme remblais, il n'est pas rare de les retrouver en dehors de tout contexte archéologique.

© J. Gauthier

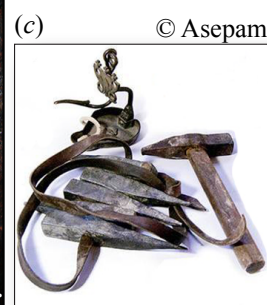


(a)

© J. Gauthier



(b)



© Asepam

Figure II.1.6. (a) Elargissement XVIII^e d'une galerie XVI^e à l'explosif (Mine Gabe-Gottes, Sainte-Marie-aux-Mines); (b) Vestige d'une paroi XVI^e dans une galerie élargie au XX^e siècle et présentant un trou de fleuret² (Mine Gabe-Gottes, Sainte-Marie-aux-Mines). (c) Reconstitution des outils de mineurs XVI^e (pointerolles).

² Fleuret : tige d'acier comprenant un taillant à l'une de ces extrémités (percussion posée avec percuteur).

II.1.4. Caractéristiques des zones d'études

Les trois secteurs, objets de l'étude, sont situés dans le département de la Nièvre. Ils ont été sélectionnés en fonction de leur passé industriel afin de représenter des degrés contrastés de contamination. On distingue un site non contaminé, choisi comme référence, le site de Gien-sur-Cure et deux secteurs miniers, le site de La Ruchette et celui de Chitry-les-Mines (Figure II.1.1.b). En ce qui concerne le couvert végétal, les zones de Gien-sur-Cure et de La Ruchette sont dominées par de la forêt de feuillus ou de la forêt mélangée (Figure II.1.7a et b). Chitry-les-Mines présente une large surface de prairies, mais les micromammifères ont été prélevés dans les zones de feuillus (Figure II.1.7c).

II.1.4.1. Le secteur de Gien-sur-Cure

Le secteur de Gien-sur-Cure est considéré comme le site de référence, car aucune mine n'est connue à ce jour dans cette zone. Les analyses préliminaires de sols de surface montrent en effet des teneurs en plomb de l'ordre de 12 mg kg^{-1} . Le site sélectionné est localisé sur les communes de Gien-sur-Cure et de Moux-en-Morvan, au sud-est du lac des Settons.

D'un point de vue géologique, une formation domine, il s'agit du granite, localement porphyroïde, à biotite des Settons (Figure II.1.8a). Le long du ruisseau du Piscuit, des alluvions indifférenciées, subactuelles à actuelles se sont déposées (Caillère & Lorenz, sd).

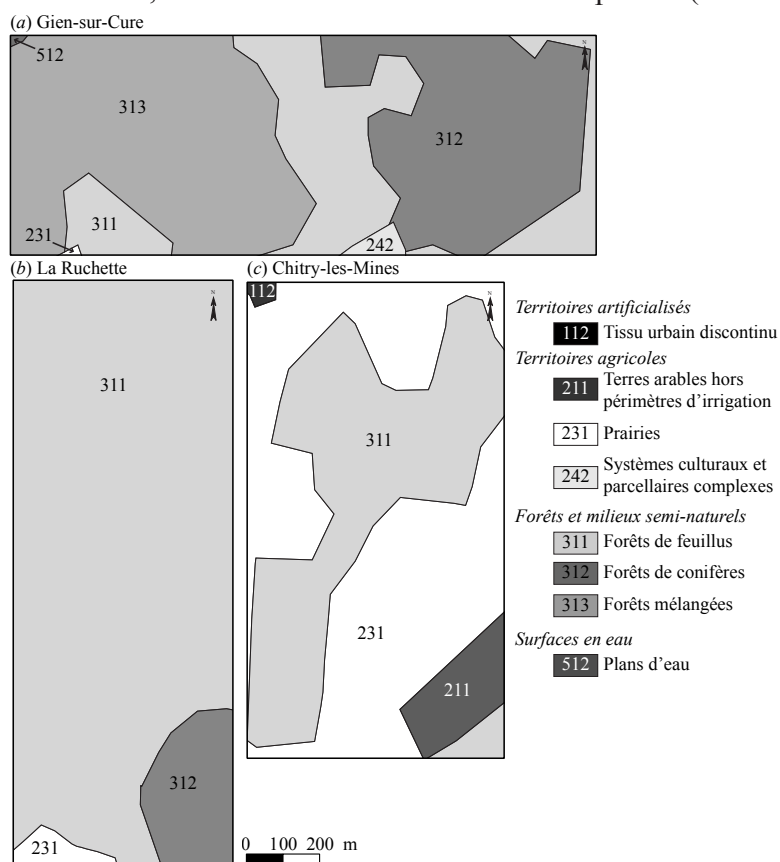


Figure II.1.7. Couvert végétal pour les trois secteurs d'étude du Parc naturel régional du Morvan (CLC2006, Observatoire des statistiques, 2011) ; (a) Gien-sur-Cure ; (b) La Ruchette ; (c) Chitry-les-mines

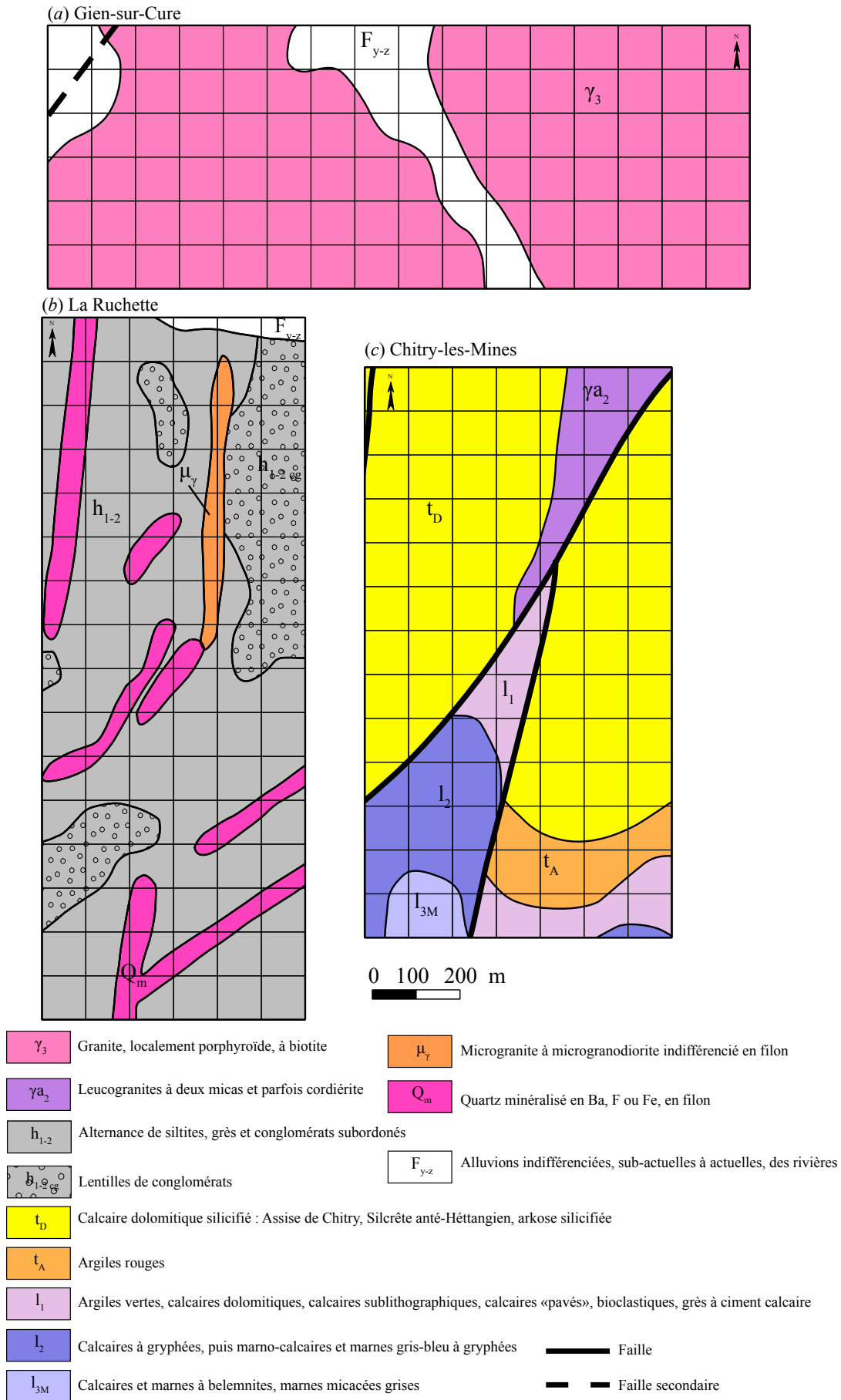


Figure II.1.8. Géologie des secteurs étudiés au sein du Parc naturel régional du Morvan ;
 (a) Gien-sur-Cure ; (b) La Ruchette ; (c) Chitry-les-Mines

II.1.4.2. Le district minier de la Forêt de Châtillon (secteur de La Ruchette)

Le secteur de La Ruchette est considéré comme moyennement contaminé. Il est localisé à environ 7 km à l'ouest du mont Beuvray, sur les communes de Larochemillay et de Villapourçon. Il s'agit d'une zone riche en minéralisations polymétalliques exploitées principalement aux cours des XIX^e et XX^e siècles. Quelques déchets métallurgiques d'extraction du fer ont été retrouvés sur la zone et datés de la période romaine. Les teneurs en plomb des analyses préliminaires dans les sols de surface atteignent 200 mg kg⁻¹.

La géologie du secteur de La Ruchette est principalement constituée par une unité sédimentaire datant du Carbonifère inférieur. Les dépôts détritiques et d'origine terrigène sont majoritairement des siltites, des grès et des conglomérats (Figure II.1.8b). Cette formation est recoupées par de nombreux filons de quartz minéralisé en Ba, F ou Fe, généralement orientés N 40-60° E. Des filons de microgranite à microgranodiorite indifférencié, généralement orientés NE-SO, sont également présents (Delfour *et al.*, 1992).

Le secteur de La Ruchette est très riche en vestiges miniers de surface : on distingue des fosses cernées de haldes et des tranchées répartis sur toute la zone (Figure II.1.9a). Ils font partie du vaste district polymétallique de la Forêt de Châtillon. Une de ces exploitations, le site du Prabis, est décrite en détail, tant sur le plan minéralogique qu'historique (Gourault *et al.*, 2012, voir article en Annexe II.2). Quelques déchets provenant de la métallurgie du fer ont également été retrouvés, principalement dans la zone des « Corseries sud ». Des prélèvements ont été effectués dans ces haldes à scories de fer. Une caractérisation plus précise de ces déchets est présentée en Annexe II.3 et 4. Des charbons de bois piégés dans des scories de cette zone ont été datés par radiocarbone et situent l'extraction métallurgique entre le III^e et le V^e siècle ap. J.-C. (Figure II.1.10). G. Charleuf (1864) affirme avoir trouvé une médaille gauloise en fouillant une des galeries de la mine du Prabis, qu'il qualifie de « magnifique dolmen superposé à deux galeries creusées de main d'homme » (Charleuf, 1864). De plus, la zone minière est traversée par plusieurs anciennes voies que L. Olivier qualifie de « romaines » et appartenant à un profil de type « route des crêtes » (Olivier, 1983), situant ainsi le secteur sur les voies de communication Saint-Honoré/Château-Chinon (Figure II.1.9b). Il est possible que certains déblais miniers soient traversés par ces anciens axes de communication : les exploitations seraient alors antérieures à l'époque romaine. Quelques documents écrits existent à partir du XIX^e siècle, lorsque la Compagnie des mines du Creusot obtient dans ce secteur une concession pour l'extraction de pyrites et d'oxydes de fer (hématite). La mine du Prabis ferme définitivement en 1922 (Gourault *et al.*, 2012).

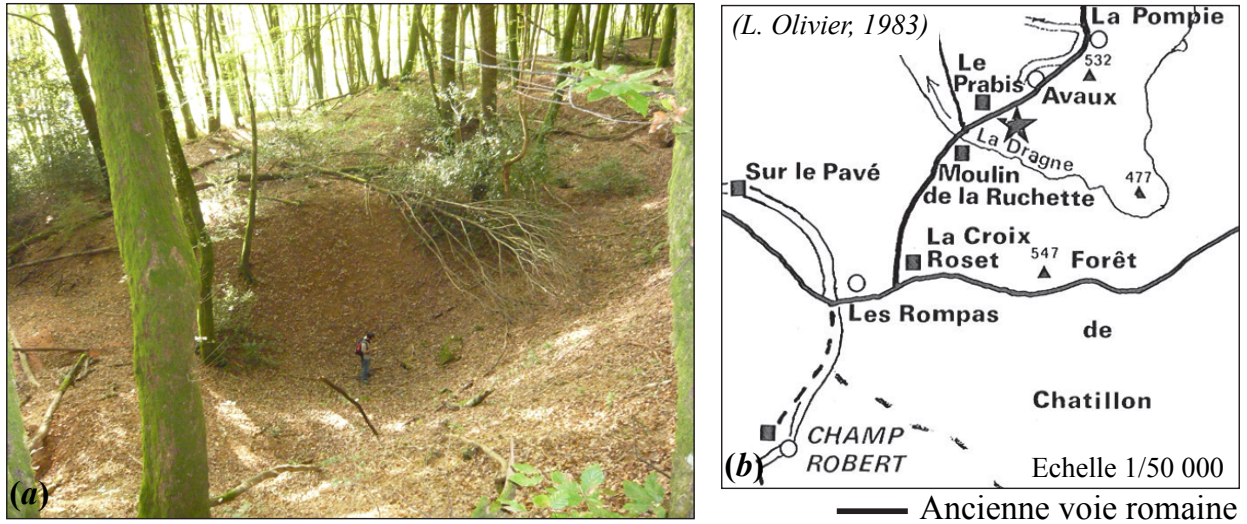


Figure II.1.9. (a) Illustration des vestiges miniers dans le secteur de La Ruchette ;
(b) Zoom sur cartes avec voies romaines (Olivier, 1983)

OxCal v4.2.2 Bronk Ramsey (2013); r:5 Atmospheric data from Reimer et al (2009);

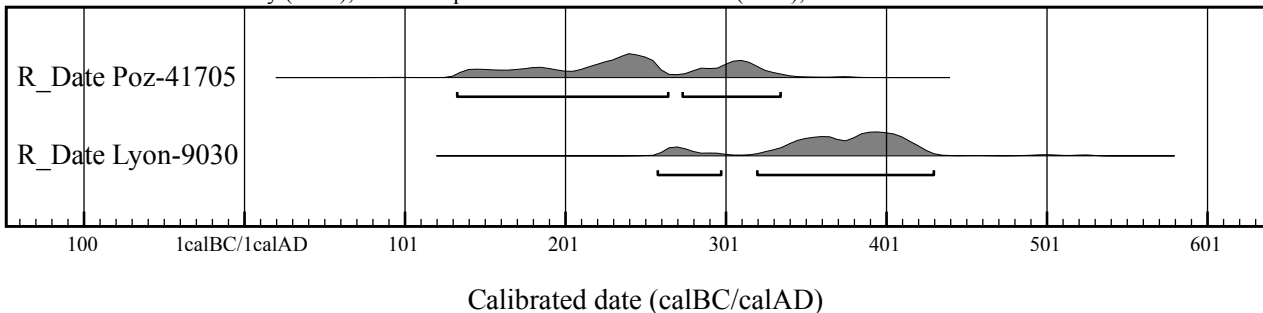


Figure II.1.10. Datations radiocarbone des charbons de bois contenus dans les scories de fer de La Ruchette.

II.1.4.3. Les mines du Nivernais (secteur de Chitry-les-Mines)

Le secteur supposé le plus contaminé est le secteur dit de « Chitry-les-Mines ». Il se situe en rive gauche du canal du Nivernais et de l'Yonne, près de la commune de Chitry-les-Mines. Il est centré sur des mines de plomb argentifère datant des XV^e et XVI^e siècles après J.-C. (Figure II.1.11). Des analyses préliminaires de sols miniers ont montré des teneurs en plomb pouvant atteindre 9 000 mg kg⁻¹.

La géologie du secteur de Chitry-les-Mines est plus complexe que les deux autres secteurs. La zone d'étude est traversée par deux grandes failles (Figure II.1.8c). La formation qui domine est celle de l'assise de Chitry. Elle correspond à un ensemble dolomitique pouvant atteindre une dizaine de mètres d'épaisseur. Sa partie supérieure est affectée par d'importants phénomènes de silicification. On y trouve des minéralisations en fluorine et barytine dominantes avec de la sphalérite, de la galène et de la pyrite (Delfour *et al.*, 1997). Au nord du secteur, un granite à deux micas affleure, tandis qu'au sud, ce sont des formations sédimentaires du Trias et du Lias de type « argiles bariolées », lumachelles et calcaires noduleux, calcaires à gryphées, marnes micacées grises et calcaires argileux (Delfour *et al.*, 1997).

Afin de déterminer le contexte historique de la mine de Chitry, plusieurs documents ont été consultés aux Archives nationales (voir liste en Annexe II.5). La plus grande partie de ces documents datent du XV^e-XVI^e siècles. C'est en effet à cette époque que l'administration des mines se met réellement en place dans le royaume de France. Dans une ordonnance royale de septembre 1471, Louis XI crée la charge de « maître général, gouverneur, visiteur et maître³ ordinaire des mines et leurs dépendances » (Hesse, 1975).

Les mines du Nivernais étaient les mines de plomb argentifère les plus importantes du royaume de France durant la première partie du XVI^e siècle. A cette époque, elles étaient la principale source d'argent de la maison de Bourges et le roi n'hésitait pas à prélever des sommes pour diverses raisons :

- 14 octobre 1514, autorisation d'achat de 300 marcs⁴ d'argent en cendrées⁵ ;
- 19 mars 1516, permission de prendre 300 marcs d'argent sur les cendrées⁶ ;
- 8 juillet 1519, une quantité de 500 marcs prise par le roi et livrée à ses orfèvres pour fabriquer de la vaisselle⁷ ;
- A partir de 1532, don à Jacques d'Arçon, de 500 livres⁸ par an sur les mines du nivernais, pendant quinze ans⁹.

La première mention écrite concernant les mines de Chitry date du 1^{er} septembre 1469¹⁰. Cependant, des vestiges gallo-romains étant également présents sur la commune de Chitry-les-Mines (voie et villa), il n'est pas exclu que ce riche sous-sol ait été exploité à des périodes plus anciennes (Roubet, 1872). D'ailleurs dans sa lettre de 1469, Louis XI autorise le seigneur de Chitry, Pierre des Barres, à exploiter des mines de plomb et d'argent reconnues sur ces terres : « [...] Pierre des Barres, chevalier, seigneur de Chitry, que en certains héritages et domaines lui appartenant, situés en sadite terre et seigneurie de Chitry, y a et se trouve myne d'argent et de plomb qui pourrait estre chose moult utile et proffitable à la chose publique de notre royaume [...] »¹¹ (transcription en Annexe II.6). Les mines étaient donc déjà connues à l'époque. Cependant aucun document antérieur à 1469 n'a été découvert à ce jour, il est donc difficile de dater les débuts de l'exploitation. Il semblerait que les mines de Chitry aient commencé à décliner vers 1550. En effet, en 1578, François Garrault est missionné par le roi pour enquêter sur « le chommaige de ladicté monnoye »¹² – atelier monétaire de Bourges qui

³ Juge.

⁴ 1 marc = 1/2 livre ~ 244,5 g.

⁵ Paris, Archives nationales, Z^{1B} 62 f^o140.

⁶ Paris, Archives nationales, Z^{1B} 62 f^o156 v^o.

⁷ Paris, Archives nationales, Z^{1B} 62 f^o174 v^o.

⁸ 1 livre ~ 489 g

⁹ Paris, Archives nationales, J 960 f^o63.

¹⁰ Paris, Archives nationales, JJ 196, f^o25 v^o n^o40.

¹¹ Paris, Archives nationales, JJ 196 f^o25.

¹² Paris, Archives nationales, Z^{1B} 377.

était alimenté en argent neuf par les mines de Chitry. Il décrit dans sa lettre un village « à demy bruslé, ung peuple ruiné, les mines délaissées et comblées, les forges et martinets pour fondre et affiner rompuz et briséz »¹³. Dans cette même lettre, François Garrault envoie un échantillon de minerai à la Cour des monnaies. Il souhaite que la teneur en argent et en plomb soit testée afin de déterminer s'il est rentable de remettre en état ces mines (transcription en Annexe II.7). Nous ignorons le résultat de cet essai et si les mines ont à nouveau fonctionné après 1578. Une recherche plus approfondie aux archives permettrait peut-être de répondre à ces questions.

Signalons également que dans les années 1950-1960, le BRGM s'est intéressé au potentiel des mines de Chitry. Des sondages ont été réalisées dont certaines traces sont encore visibles aujourd'hui (Burnol & Lhegu, 1958).



Figure II.1.11. Aspect des vestiges miniers dans le secteur de Chitry-les-Mines. (a) Vestige minier en forme d'entonnoir, Bois des Crots. (b) Galerie de la Soubime, au bord de l'Anguison. (c) Entrée de galerie comblée, prospection mai 2010.

II.2. Le Parc national des Cévennes

Le Parc national des Cévennes, créé en septembre 1970, est situé en bordure sud-est du Massif central (Figure II.1.1.a). Il regroupe 152 communes constituant un espace d'environ 370 000 hectares pour un total de 76 000 habitants (Parc national des Cévennes, 1999). Cet espace est divisé en deux zones, la zone cœur et la zone périphérique. Le territoire du Parc se situe principalement en Languedoc-Roussillon (Figure II.1.1.c). Il couvre le tiers sud-est du département de la Lozère et le quart nord-ouest du département du Gard. Au nord-est, la zone périphérique s'étend en Ardèche, en région Rhône-Alpes.

¹³ Paris, Archives nationales, Z^{1B} 377.

II.2.1. Climat des Cévennes

Le climat dominant des Cévennes reste sous influence méditerranéenne avec la particularité de recevoir des courants atlantiques. Il devient progressivement montagnard en fonction de l'altitude. Le gradient des précipitations annuelles est fort. La station du mont Aigoual enregistre une moyenne de 1932 mm de précipitations par an (normales 1981/2010, Météo France, 2013). De plus, lorsque l'air froid venant de l'Atlantique rencontre l'air chaud remontant de la Méditerranée, des orages importants peuvent survenir : on parle alors d'épisodes cévenols (Parc national des Cévennes, 1999). Avec l'altitude, de grandes variations de température sont observées (Météo France, 2013).

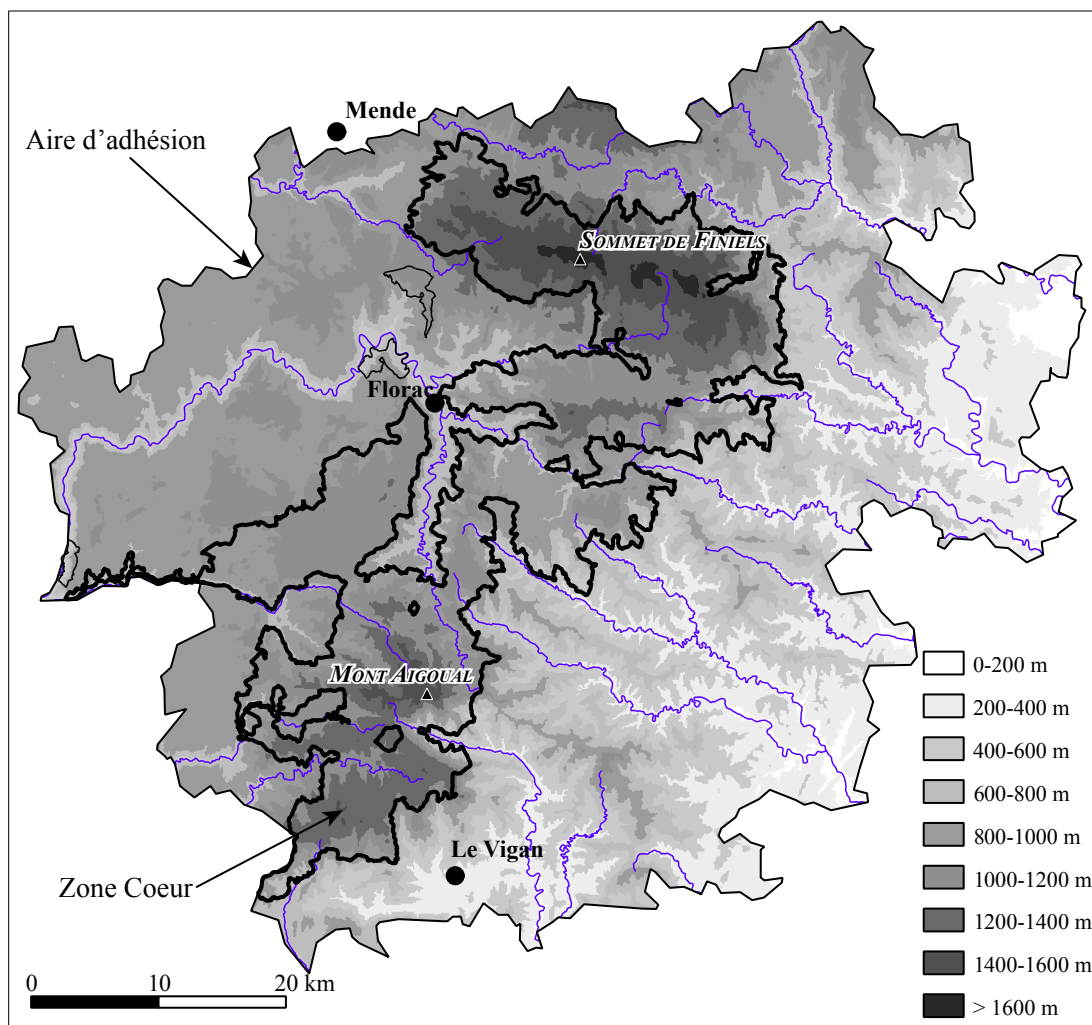


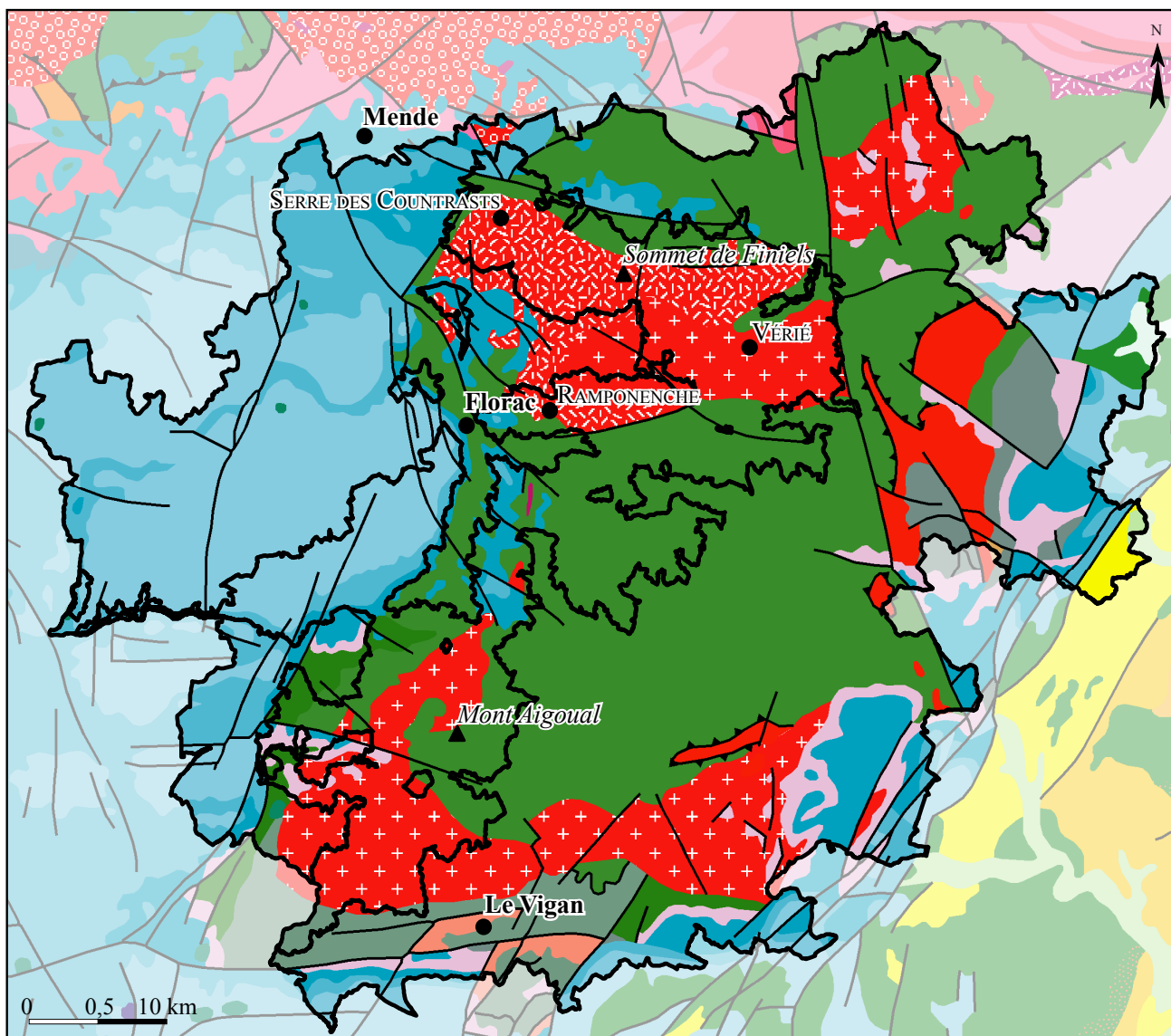
Figure II.2.1. Topographie du Parc national des Cévennes

II.2.2. Géologie des Cévennes et occupation des sols

Les altitudes du Parc national des Cévennes sont comprises entre environ 400 m et 1699 m pour le sommet de Finiels qui est le point culminant du mont Lozère. Dans la partie sud, le mont Aigoual culmine à 1565 m (Figure II.2.1). Les espèces naturelles dominantes sont le chêne et le châtaignier que l'on trouve entre 400 et 900 m et le hêtre qui domine au-dessus de 900 m avec des landes à genêt. Le pin sylvestre s'étend entre 600 et 1400 m. Au-dessus de 1500 m, ce sont les pelouses qui sont majoritaires (Parc national des Cévennes, 1999). Des résineux comme des épicéas, des pins ou des Douglas ont également été introduits par l'homme.

Le sous-sol des Cévennes est constitué de roches métamorphiques, magmatiques plutoniques et de roches sédimentaires (Figure II.2.2). Ces dernières se retrouvent principalement à l'est de Florac au niveau des Causses. Il s'agit de sédiments déposés pendant l'ère secondaire et qui forment actuellement de vastes plateaux calcaires (Rouire & Rousset, 1973 ; Laurent, 2005). Des dolomies et des grès sont également présents. La plus grande partie des Cévennes est formée de micaschistes anté-carbonifères épais de plusieurs kilomètres. Il s'agit d'anciennes roches sédimentaires qui ont subi un métamorphisme lors de la mise en place de la chaîne hercynienne. Les bassins houillers carbonifères de faible extension se situent en limite des schistes, principalement dans le bassin d'Alès à l'est et au niveau du Vigan au sud. Deux grands massifs intrusifs se distinguent entre le mont Aigoual et Le Vigan et au niveau du mont Lozère. Il s'agit de batholites de granite, avec un allongement général est-ouest, remontés à la surface il y a environ 330 Ma.

Il semblerait que la plupart des événements tectoniques qui affectent les terrains aient eu lieu durant l'ère tertiaire. Au Secondaire, un étirement de la croûte permet le remplissage des failles (Rouire & Rousset, 1973 ; Parc national des Cévennes, 1999) : Les minéralisations sont souvent localisées dans des filons associés à ces failles. Elles se situent principalement en périphérie du mont Lozère et semblent résulter de périodes d'activités hydrothermales. Les paragenèses les plus fréquemment observées sont à Pb-Ag-Zn et riches en barytine. D'autres minéralisations se retrouvent dans diverses formations : au niveau du socle schisteux, au niveau de la couverture dolomitique. Dans cette dernière, elles sont organisées en corps stratiformes congruents à l'organisation des sédiments.



modifié d'après carte géologique 1/1 000 000 (BRGM) harmonisée, SIG : F. Lucassou, DAO : E. Camizuli

Cénozoïque

- sables, argiles, graviers, galets
- sables, argiles, graviers
- marnes, grès, conglomérats, calcaires
- basanites, hawaïtes, téphrites

Mésozoïque

- calcaires, marnes, argiles, dolomies
- calcaires, marnes, dolomies
- marnes, dolomies, calcaires, grès
- marnes, grès, calcaires, argiles
- dolomies, marnes, évaporites

Paléozoïque

- grès, conglomérats, charbons, schistes
- granoïdes indifférenciés
- granoïdes indifférenciés
- leucogranites peralumineux
- monzogranites, granodiorites
- schistes, micaschistes, quartzites
- schistes, grès, calcaires
- métagranites, orthogneiss

Protéro-Paléozoïque

- wackes, grès, schistes
- schistes, micaschistes, quartzites

Figure II.2.2. Géologie du Parc national des Cévennes

II.2.3. Mines et métallurgies dans les Cévennes

Les études géochimiques et polliniques réalisées sur des carottes de tourbe prélevées dans les Cévennes renseignent sur l'histoire minière et métallurgique de cette zone (Baron, 2005 ; Pulido, 2006). La Tourbière des Narses Mortes, située sur la commune de Saint-Etienne-du-Valdonnez, non loin d'un four métallurgique et d'une aire d'épandage de scories issues de la métallurgie du plomb, met en évidence deux grandes périodes de métallurgie (Figure II.2.3). Un premier pic de plomb anthropique couplé à une déforestation massive débute aux environs de 250 avant notre ère, *i.e.* pendant le second Age du Fer (Pulido, 2006). Cette métallurgie gauloise n'est pas attestée par l'archéologie, mais Strabon, géographe grec du I^{er} siècle ap. J.-C., évoque les mines d'argent des Gabales dans son traité de géographie¹⁴.

Un second pic de plomb anthropique couplé à une déforestation massive débute aux environs de 1215 ap. J.-C. (Baron, 2005 ; Pulido, 2006). Cette métallurgie médiévale est à mettre en relation avec les nombreuses aires à scories identifiées sur le Mont Lozère, et en partie datées par radiocarbone aux environs du XI^e et XIV^e siècles (Ploquin *et al.*, 2003 ; Allée *et al.*, 2011b). De plus, en 1161, Louis VII cède à l'évêque de Mende tous les droits régaliens, incluant celui de battre monnaie. Même s'il ne s'agit pas d'une preuve directe de production d'argent, ce texte indique qu'elle est légale, et donc envisageable à partir de cette date. En 1418, Charles VI crée un hôtel royal des monnaies à Marvejols. Un inventaire précis des mines et de la métallurgie du plomb argentifère sur le mont Lozère au Moyen Age a été réalisé par Sarah Laurent dans le cadre de sa maîtrise d'archéologie (Laurent, 2005).

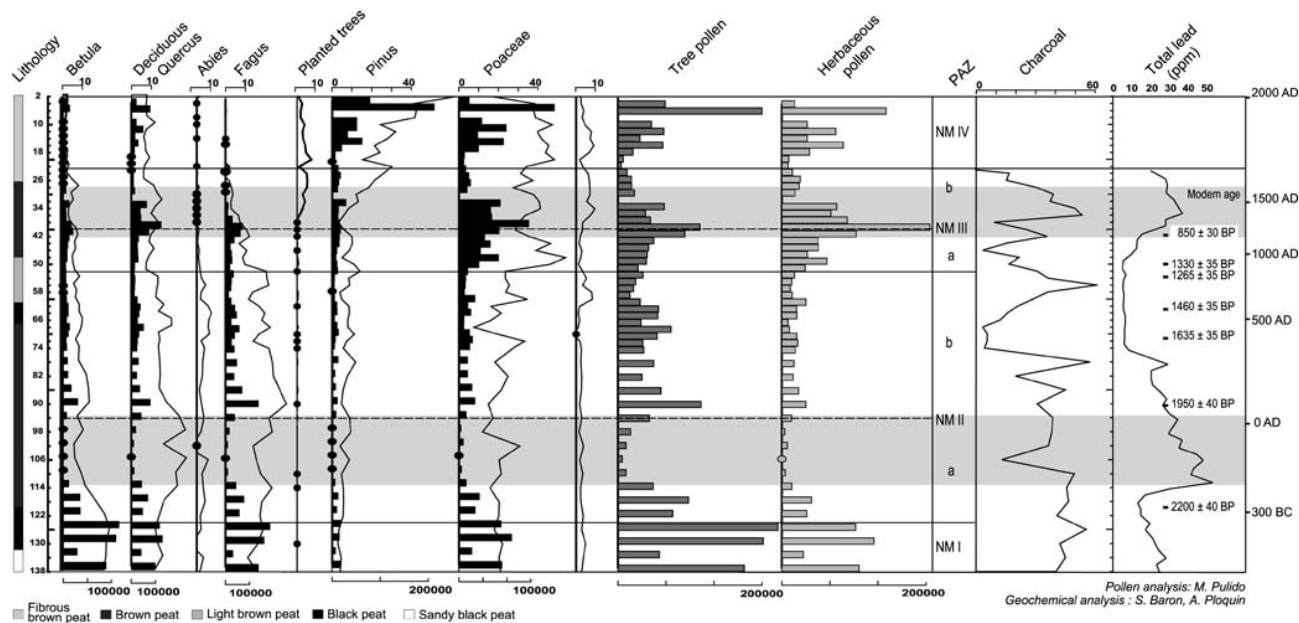


Figure II.2.3. Analyses géochimiques et diagramme pollinique simplifié de la tourbière des « Narses Mortes nord-ouest » (Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007).

¹⁴ Strabon, *Geographiká*, Livre IV, 2, 2, édité et traduit par F. Lasserre (Géographie, Tome II, Livre III-IV, Paris, Les Belles Lettres, 1983).

II.2.4. Caractéristiques des zones d'études

Les zones sélectionnées pour cette étude se situent toutes dans le département de la Lozère. On distingue un site non contaminé, choisi comme référence, le site de Vérié, et deux secteurs contaminés, le site minier de Ramponenche et celui métallurgique du Serre des Countrasts (Figure II.1.1.c). Dans les trois secteurs étudiés, les échantillonnages de sol et de micromammifères ont été principalement réalisés dans les forêts mélangées et dans les forêts de conifères (Figure II.2.4).

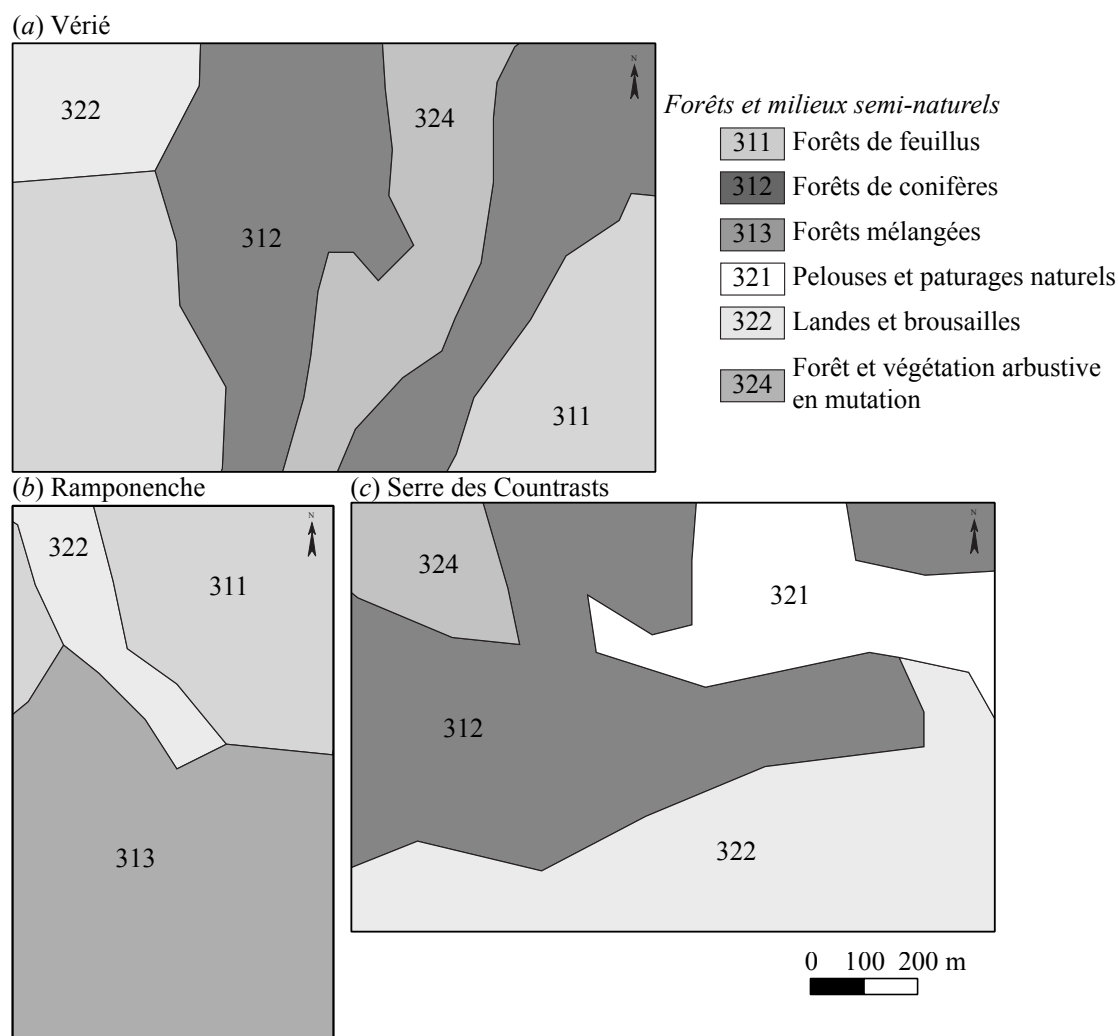


Figure II.2.4. Couvert végétal pour les trois secteurs d'étude du Parc national des Cévennes (CLC2006, Observatoire des statistiques, 2011) ; (a) Vérié ; (b) Ramponenche ; (c) Serre des Countrasts

II.2.4.1. Le secteur de Vérié

Le secteur de « Vérié » est considéré comme le site de référence, car aucune mine à proximité n'est connue à ce jour. Il est localisé sur les communes de Vialas et de Saint-Maurice-du-Ventalon. La formation géologique qui domine dans ce secteur est un granite porphyroïde calco-alcalin à biotite (Figure II.2.5a). Des alluvions tourbeuses et des alluvions argilo-sableuses se sont déposées par endroit (Guérangé-Lozes & Pellet, 1990).

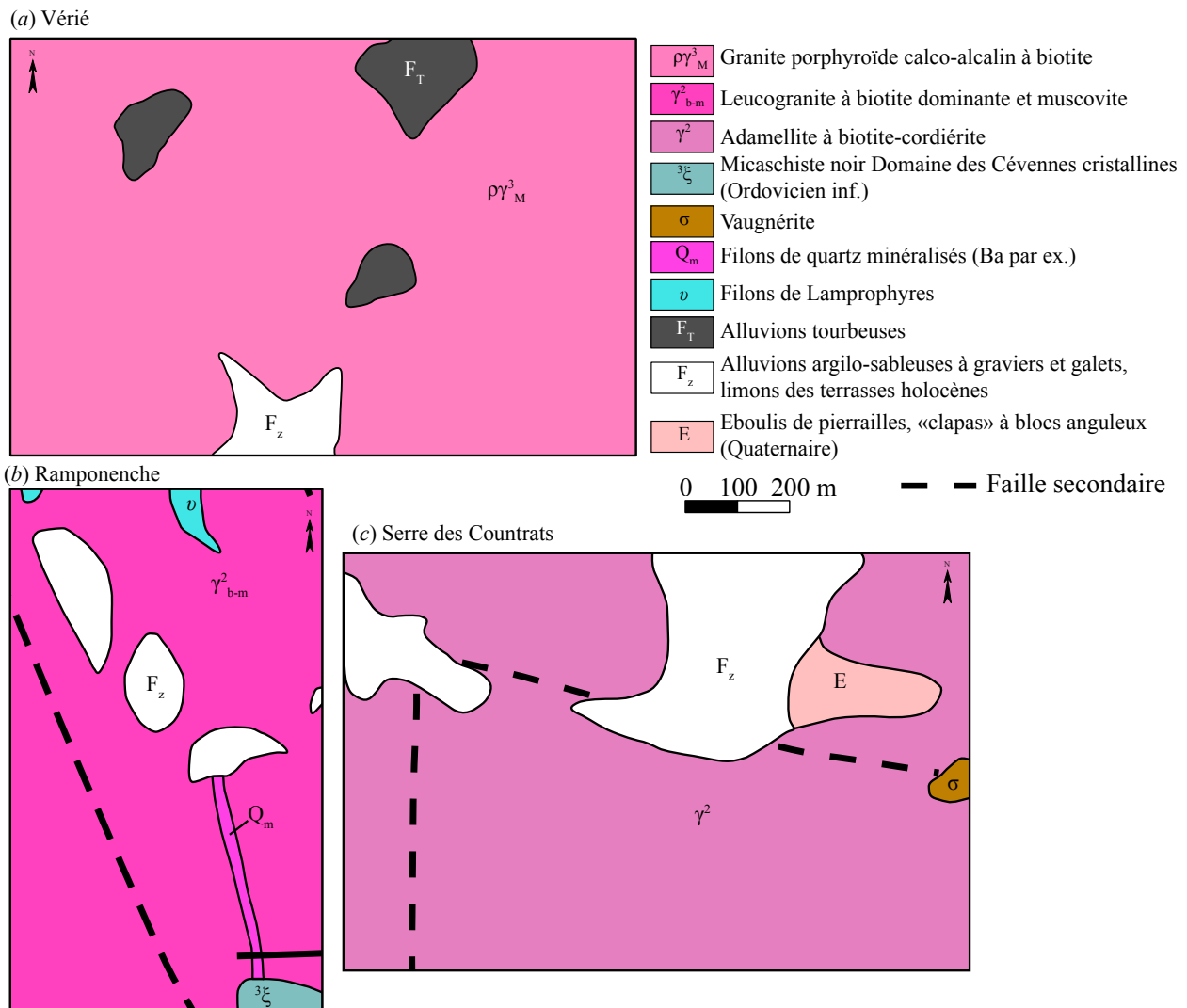


Figure II.2.5. Géologie des secteurs étudiés au sein du Parc national des Cévennes ; (a) Vérié ; (b) Ramponenche ; (c) Serre des Countrasts

II.2.4.2. La mine de Ramponenche

Le secteur de « Ramponenche » est considéré comme moyennement contaminé en plomb. Il est localisé sur la commune de Bédouès. Le ruisseau de Ramponsel s'écoule au pied des sables de laverie de cette ancienne mine de plomb-zinc. L'activité minière principale date des années 1950. Les stériles miniers qui occupent un volume important ont été caractérisés lors d'une étude récente : les teneurs en plomb du sol pouvant atteindre $1\,600\text{ mg kg}^{-1}$ (ICF Environnement, 2011). La formation géologique principale de ce secteur est un granite à biotite dominante et muscovite (rare ou absente). La biotite est parfois transformée en chlorite. Elle est traversée par des filons de quartz minéralisés ou des filons de lamprophyres (roches magmatiques riches en micas noirs et/ou en amphiboles brunes et en plagioclases) (Figure II.2.5b). Au sud du secteur affleure également une zone de micaschiste à chlorite et à séricite (Gèze *et al.*, sd).

L'histoire de la mine de Ramponenche est récente. Quelques travaux de recherche ont été réalisés dans les années 1930 (ICF Environnement, 2011). Cependant, c'est surtout pendant les années 1950, que l'exploitation de plomb-zinc a été la plus importante. En 1950, la « Société de Ramponenche » reprend les travaux de recherche et en 1951 un atelier d'enrichissement du minerai par flottation¹⁵ est construit. De 1953 à 1961, l'exploitation a traité environ 55 600 tonnes de minerai de type sphalérite et galène. Finalement, en 1961, les travaux sont arrêtés en raison de l'appauvrissement du filon et du contexte économique. Aujourd'hui les ruines de la laverie et les déblais miniers sablo-limoneux sont toujours visibles (Figure II.2.6). En 2011, un bureau d'étude mandaté pour étudier la faisabilité de la réhabilitation de cette mine, a estimé le volume de stérile encore en place à 15 000 m³ (ICF Environnement, 2011).



Figure II.2.6. Vestiges de la mine de Ramponenche. (a) Laverie, (b) Sables de laverie, (c) Halde de déchets miniers sur le carreau de la mine.

II.2.4.3. Les ateliers métallurgiques du Serre des Countrasts

Le secteur supposé le plus contaminé, du moins ponctuellement, en ce qui concerne le plomb est le secteur dit du « Serre des Countrasts ». Il s'agit d'une zone d'extraction métallurgique de plomb argentifère datant du Moyen Age. Le Serre des Countrasts se situe au nord de l'étang de Barrandon, sur la commune de Saint-Etienne-du-Valdonnez. Des analyses ont montré des teneurs en plomb pouvant atteindre localement 19 000 mg kg⁻¹ sur des sols d'ateliers métallurgiques (Baron, 2005). Ces concentrations sont très élevées mais l'extension géographique des ateliers est très limitée (~30 m de diamètre). Le sous-sol de ce secteur est principalement composé d'un granite à biotite, cordiérite et muscovite associé à des enclaves de roches basiques sombres (vaugnérite) (Figure II.2.5.c). Les zones humides sont délimités par des alluvions récentes et une zone d'éboulis à également été identifiée (Briand *et al.*, 1993).

Le secteur du Serre des Countrasts fait partie d'un vaste ensemble étudié par le PCR « Plomb ancien du mont Lozère, à la recherche des mines, des minerais, des ateliers, des paysages et des hommes » (Allée *et al.*, 2011a ; Ploquin *et al.*, 2011).

¹⁵ Flottation : procédé minéralurgique de séparation des particules basé sur des propriétés physico-chimiques et mécaniques

Actuellement, la base de données recense sur le mont Lozère entre 70 et 80 ateliers métallurgiques et environ 230 plateformes de charbonnage, cependant l'inventaire évolue chaque année. La plupart des ateliers métallurgiques sont situés dans une bande altimétrique étroite de 1300 à 1500 m (Bailly-Maître, 2011). Des datations ^{14}C réalisées sur des charbons de bois prélevés dans des scories ou des charbonnières indiquent une activité métallurgique qui s'étire du XI^e siècle au XIV^e siècle (Allée *et al.*, 2011b). Sur le Serre des Countrasts, une quinzaine de surfaces de décapage ont été identifiées (Figure II.2.7) et un site a été daté (*site 10* : 1010-1270 cal. A.D., Paradis-Grenouillet, 2012).

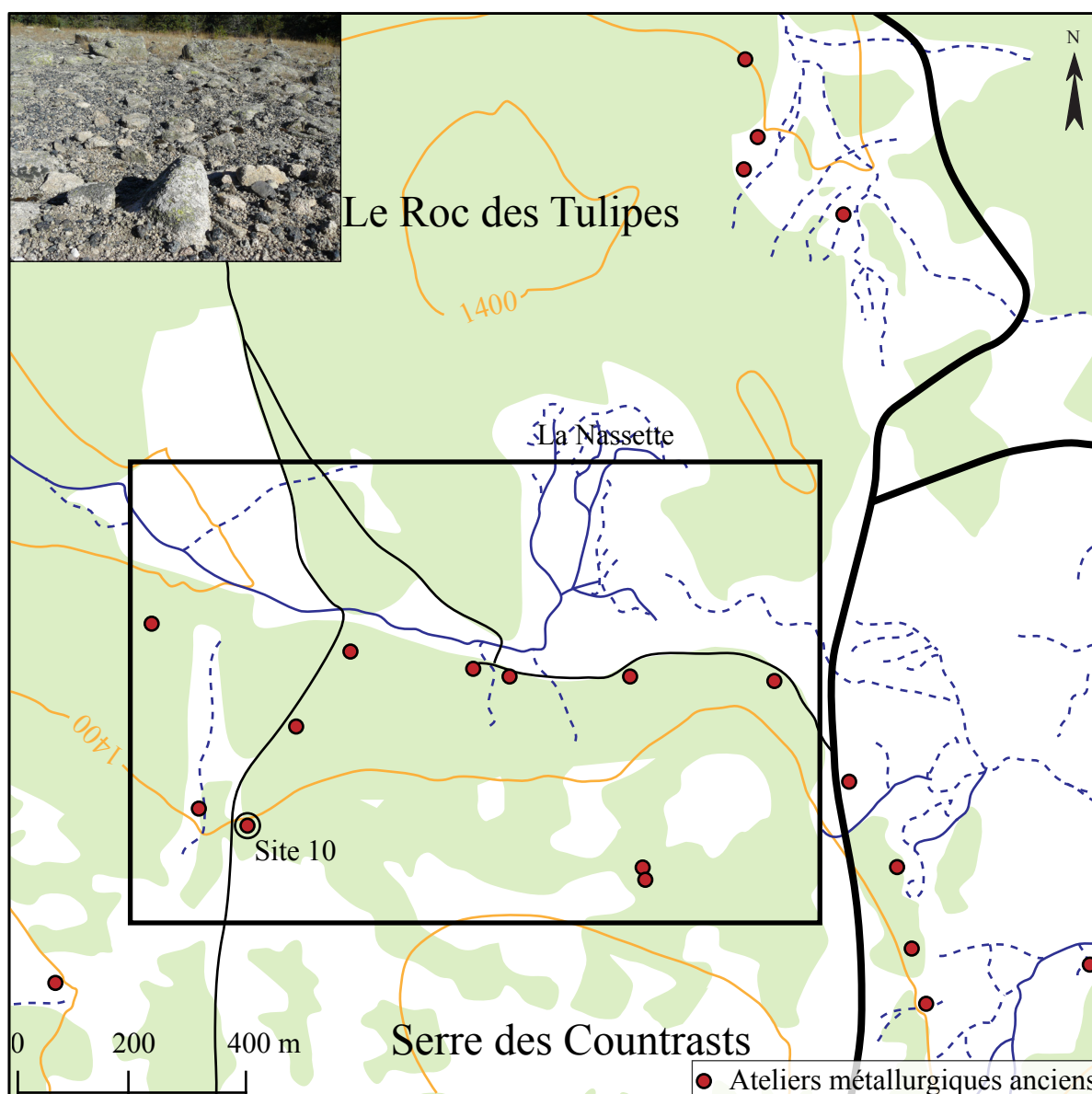


Figure II.2.7. Répartition des aires à scories sur le mont Lozère avec localisation du site 10 et photographie d'une aire à scories (modifié d'après Paradis-Grenouillet, 2012).
Le rectangle correspond à la zone d'échantillonnage pour cette étude.

II.3. En résumé

La présente étude se concentre sur deux zones du Massif central, protégées depuis les années 70 : le Parc naturel régional du Morvan (PNRM) et le Parc national des Cévennes (PNC).

Ces deux régions possèdent un riche patrimoine industriel, remontant au moins à l'Age du Bronze pour le Morvan et à l'Age du Fer pour les Cévennes.

Dans chaque parc, trois secteurs d'étude présentant des niveaux de contaminations contrastés ont été sélectionnés afin d'étudier les impacts des anciens sites miniers et métallurgiques :

	PNRM	PNC
Site non contaminée de référence	Gien-sur-Cure	Vérié
Site supposée modérément contaminée	La Ruchette	Ramponenche
Site supposée fortement contaminée	Chitry-les-Mines	Serre des Countrasts

Ces secteurs sont principalement situés en milieu forestier, sur des terrains granitiques pour les Cévennes, mais avec une géologie plus variée pour le Morvan. Les secteurs présumés contaminés présentent des caractéristiques minières et métallurgiques différentes, tant sur le type de métaux exploités que sur les périodes d'exploitation :

	Type de vestige	Type de métaux	Période d'exploitation (en siècle ap. J.-C.)
La Ruchette	Minier et métallurgique	Fe	III ^e -V ^e ; XIX ^e -XX ^e
Chitry-les-Mines	Minier	Pb-Ag	XV ^e -XVI ^e
Ramponenche	Minier et minéralurgique	Zn-Pb-Ag	XX ^e
Serre des Countrasts	Métallurgique	Pb-Ag	XI ^e -XIV ^e

La partie qui va suivre présente les matériels et méthodes employés afin de caractériser ces environnements protégés et de déterminer le degré d'impact des anciennes activités minières et métallurgiques sur les écosystèmes terrestre et aquatique.

TROISIÈME PARTIE – MATÉRIELS ET MÉTHODES

« Où il est question de stratégie »

III.1. Stratégie d'échantillonnage

III.1.1. Echantillonnage des sols

Chaque secteur sélectionné a été divisé en grille lors de l'échantillonnage des sols (Figure III.1.1) avec pour le Morvan :

- 24 mailles de 200 m par 200 m pour Gien-sur-Cure ;
- 96 mailles de 100 m par 100 m pour La Ruchette ;
- 90 mailles de 100 m par 100 m pour Chitry-les-Mines ;

et pour les Cévennes :

- 16 mailles de 200 m par 200 m pour Vérié ;
- 18 mailles de 100 m par 100 m pour Ramponenche ;
- 17 mailles de 200 m par 200 m pour Serre des Countrasts.

La surface des mailles d'échantillonnage de sol dépend soit de questions logistiques, soit du degré de contamination supposé du site. En effet, pour les sites de référence, une maille de 200 m par 200 m est considérée comme suffisante pour caractériser les sols de surface de ces secteurs. Pour les sols des Cévennes, étant donné que l'échantillonnage s'est déroulé sur trois jours, il a fallu adapter la stratégie en fonction du temps imparti : sur le Serre des Countrasts, les sols ont été prélevés en fonction de la répartition des aires à scories, sur site ou en aval. Sur Ramponenche, les sols ont été prélevés le long de la rivière qui traverse le secteur du sud vers le nord et le long du ruisseau de Ramponsel qui passe au pied des sables de laverie.

Dans chaque maille, les horizons de surface des sols (*i.e.* 20 cm) ont été prélevés à la tarière à main en relevant des caractères pédologiques (épaisseur et couleur d'après la charte Munsell). Un échantillon de maille correspond toujours à cinq prélèvements afin d'obtenir une bonne représentativité : quatre échantillons ont été collectés aux sommets d'une croix centrée sur un cinquième, positionné au centre de la maille, à environ 20 m des autres (Figure III.1.1). Les coordonnées géographiques du point central de chaque prélèvement composite ont été relevées avec un GPS (Trimble GeoExplorer GeoXH) et cartographiées dans une base de données géoréférencées, visualisable avec un logiciel SIG (Quantum GIS Development Team, 2010). De plus, en juillet 2010, dans le Morvan, des profils pédologiques ont été échantillonnés avec F. van Oort (INRA, Versailles) et J. Labanowski (Laboratoire IC2MP, Poitiers). Deux de ces profils, celui de Gien-sur-Cure et celui de La Ruchette, ont été analysés par extraction cinétique pour étudier plus précisément le comportement des ETMs, et de là indirectement estimer leur biodisponibilité.

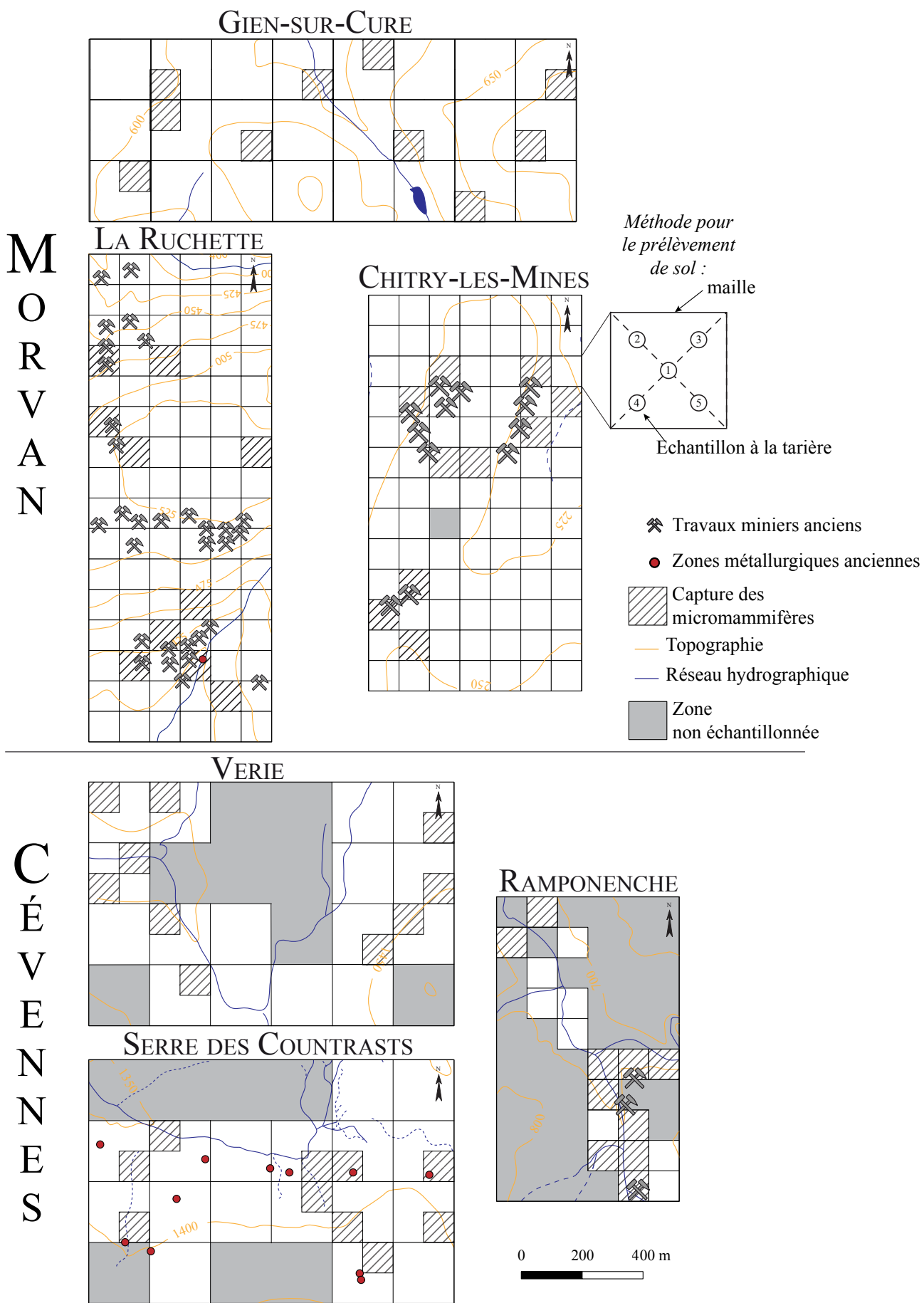


Figure III.1.1. Synthèse du protocole mis en place pour l'échantillonnage des sols de surface dans le Morvan et les Cévennes.

III.1.2. Capture des micromammifères

La capture des micromammifères a été réalisée sur dix mailles par secteur (Figure III.1.1). La taille de la maille (100 m par 100 m) est conditionnée par la surface du domaine vital des mulots (cf. III.1.3). Ces mailles ont été sélectionnées en fonction de leur position par rapport aux sites miniers et métallurgiques anciens ou de façon aléatoire pour les deux sites de référence, Gien-sur-Cure et Vérié. Les autorisations d'échantillonnage délivrées par la DREAL¹ et le Parc national des Cévennes ont permis d'effectuer la capture de mi-septembre à mi-octobre 2010. Sur chacune des dix mailles, les micromammifères ont été capturés avec deux types de pièges : (i) des pièges létaux, de type tapette, et (ii) des pièges non létaux, de type INRA avec boîte de survie (type piège Longworth). Ils ont été posés en alternance INRA-tapette, espacés de 4 m, sur un transect de 100m (soit 25 pièges au total). Ce protocole a été établi en collaboration avec Renaud Scheifler (Laboratoire Chrono-Environnement, Besançon) et s'inspire des techniques employées par Clémentine Fritsch durant son travail de doctorat (Fritsch, 2010). Chaque ligne de piège est géoréférencée en début, au milieu et à la fin de la ligne avec un GPS (Trimble Geoexplorer GeoXH) et cartographiée dans une base de données, visualisable avec un logiciel SIG². Ces pièges ont été laissés quatre nuits consécutives et relevés chaque matin. Ils ont été appâtés avec une pâte constituée de beurre de cacahuète, de farine et d'eau. Pour limiter le stress de l'animal, en plus de cet appât, sont placés dans les boîtes de survie, du foin (chaleur), un morceau de pomme (hydratation) et des graines de tournesol (énergie). A chaque relevé, les pièges sont retendus et munis d'appât frais.

III.1.3. Caractéristiques du bioindicateur sélectionné pour l'écosystème terrestre

Au cours des sessions de piégeage des micromammifères, plusieurs espèces ont été capturées mais le corpus était principalement constitué de campagnols et de mulots (cf. III.2 pour un bilan de l'échantillonnage). Il s'est avéré que le mulot était le taxon le mieux réparti sur les six sites d'étude sélectionnés. Cependant deux espèces de mulots, difficilement discernables à l'œil nu, coexistent dans les régions échantillonnées. Dans le cadre de cette étude, nous avons jugé nécessaire de travailler sur une seule et même espèce, afin de limiter, au cas où ils existent, les effets inter-espèces au niveau histologique et morphologique. Des analyses ADN ont donc été réalisées à partir de tissu prélevé sur les pattes de tous les mulots piégés (laboratoire ADNid). L'espèce *Apodemus sylvaticus* (ou mulot sylvestre) est régulièrement utilisée pour l'étude des éléments traces métalliques (ETMs) dans les micromammifères (Velickovic, 2007), ces caractéristiques étaient compatibles avec les objectifs de la présente étude (contact avec le sol, bioaccumulation des ETMs, symétrie bilatérale, etc).

¹ DREAL : Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement

² SIG : Système d'information géographique

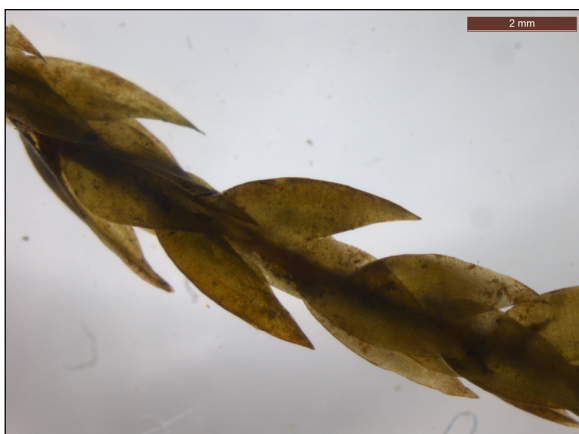
De plus, le nombre d'individus était suffisant dans notre base de données, elle a donc été sélectionnée pour la suite des analyses. Le mulot sylvestre appartient à la famille des Muridés. Il présente une longueur (sans la queue) variant de 70 à 100 mm environ avec un poids entre 18 et 30 g (Sirugue, 1995). Le genre *Apodemus* est très commun en Europe et se reconnaît facilement à ses grandes oreilles et ses yeux globuleux (Figure I.1.2a). Il présente une grande capacité d'adaptation à des environnements variés. Son domaine vital varie en fonction de la structure de la végétation, de la topographie et des ressources alimentaires, mais Butet & Paillat (1997) rapportent des fourchettes variant de 320 à 14 500 m² pour les mâles et 370 à 8000 m² pour les femelles. Le mulot sylvestre est essentiellement granivore, mais il peut adapter son régime alimentaire en fonction des ressources disponibles. Il n'est pas rare qu'il se nourrisse également de fruits et de champignons. La nourriture animale (vers de terre, insectes, escargots) peut aller jusqu'à 20 %, en poids (Le Louarn & Quéré, 2003).



(a) *Apodemus sylvaticus*



(b) *Salmo trutta fario*



(c) *Fontinalis antipyretica*

(1) feuilles disposées sur 3 rangs



(2) feuilles carénées, sans nervure

Figure III.1.2. Les bioindicateurs sélectionnés pour la présente étude. (a) Le mulot sylvestre *Apodemus sylvaticus* ; (b) la truite fario *Salmo trutta* ; (c) la bryophyte *Fontinalis antipyretica*, avec sa tige caractéristique (1) et ses feuilles carénées (2).

III.1.4. Pêche électrique et mise en place des bryophytes

Ce projet fait suite à une étude sur les truites des Cévennes, qui ont été capturées en mai 2006 par pêche électrique avec le concours de l'ONEMA ; étude incluse dans le projet afin de pouvoir comparer les deux parcs (Monna *et al.*, 2011 ; cf. IV.4.1). Dans les Cévennes, les rivières concernées par l'échantillonnage des truites étaient :

- le Briançon, pour le secteur de Cocurès. Dans la zone amont, deux mines ont été exploitées, une mine d'uranium fermée dans les années 1990 et une de barytine fermée dans les années 1960 (Laurent, 2005) ;

- le Rieutord pour le secteur de Cubières, en aval du réseau minier de Neyrac dont l'exploitation pourrait avoir débuté à l'époque gallo-romaine (Prassl, 1997) ;

- le Luech pour le secteur de Pont-de-la Planche, au pied de l'ancienne laverie des mines de plomb argentifère de Vialas exploitées de la fin du XVIII^e siècle à la fin du XIX^e siècle ;

- la Combe Sourde, le Ramponenche et la Vérié pour les secteurs éponymes. Le secteur de pêche de la Combe Sourde se trouve en aval de la mine de plomb-zinc du Mazel qui a définitivement fermé en 1953 (Laurent, 2005 ; Alibert *et al.*, 2007). En ce qui concerne le Ramponenche, le contexte historique a été détaillé dans la partie II.2.4.2.

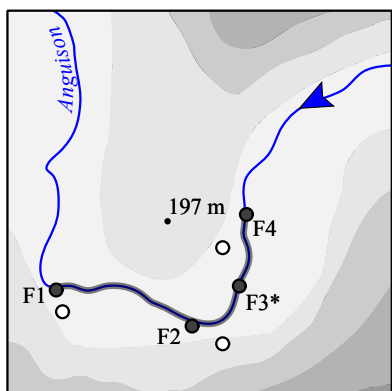
Sur les six secteurs concernés dans les Cévennes, deux ont été conservés pour l'étude de l'écosystème terrestre : Ramponenche et Vérié. A l'époque le Serre des Countrasts ne faisait pas partie des zones étudiées, il n'y a donc pas de truites échantillonnées pour ce site.

En mai 2011, le bureau d'étude AQUABIO a réalisé, avec notre concours, la pêche électrique dans le Morvan, sur des transects variant entre 200 et 400 m. Les rivières que nous avons sélectionnées pour cette campagne de pêche sont : (i) la Cure pour le secteur de Gien-sur-Cure, (ii) la Dragne pour le secteur de La Ruchette, et (iii) l'Anguison pour le secteur de Chitry-les-Mines (Figure III.1.3). De plus, lors de cette campagne, des bryophytes ont été transplantées sur les trois zones de pêche afin de comparer la teneur en ETMs dans un biomoniteur sessile, tout en contrôlant le temps d'exposition. Ces mousses aquatiques avaient été au préalable échantillonnées par AQUABIO dans une rivière d'Auvergne, la Sioule, à environ 8 km de sa source, dans un milieu non contaminé, considéré pour cette étude comme milieu témoin. Des bryophytes ont été transplantées dans des substrats en grillage plastifié. Dans chaque transect de pêche, on dénombre :

- quatre stations pour les rivières des secteurs contaminés : La Dragne et l'Anguison ;
- trois stations pour la rivière du secteur non contaminé : la Cure (Figure III.1.3).

MORVAN

CHITRY-LES-MINES



0 100 200 m * échantillon perdu au cours de la campagne

— Transect de pêche

● Bryophytes

Substances exploitées

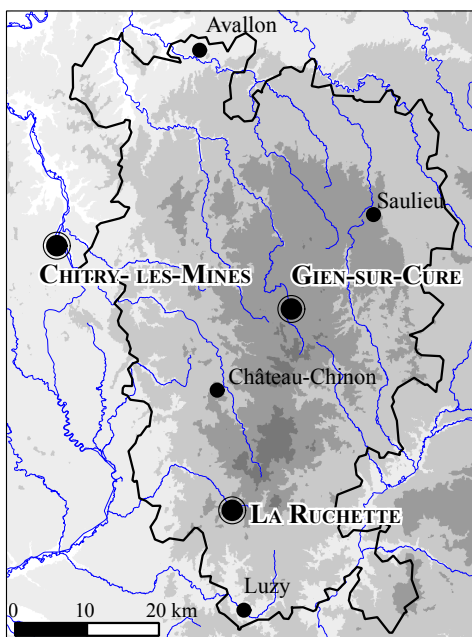
□ Fe

○ Pb

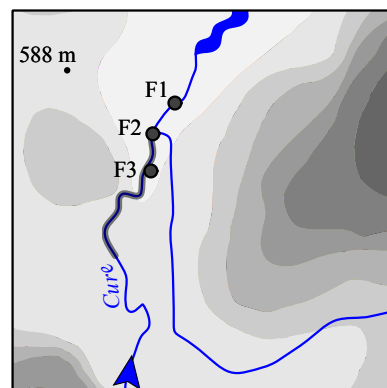
Zones de pêche

● Pêche Morvan 2011

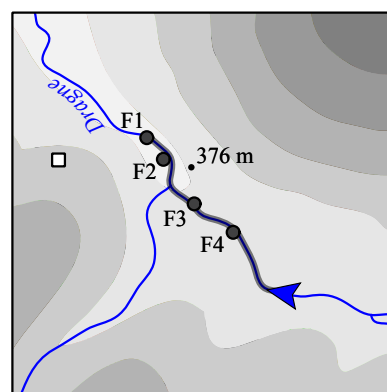
○ Pêche Cévennes 2006



GIENS-SUR-CURE



LA RUCHETTE



0 100 200 m

CÉVENNES

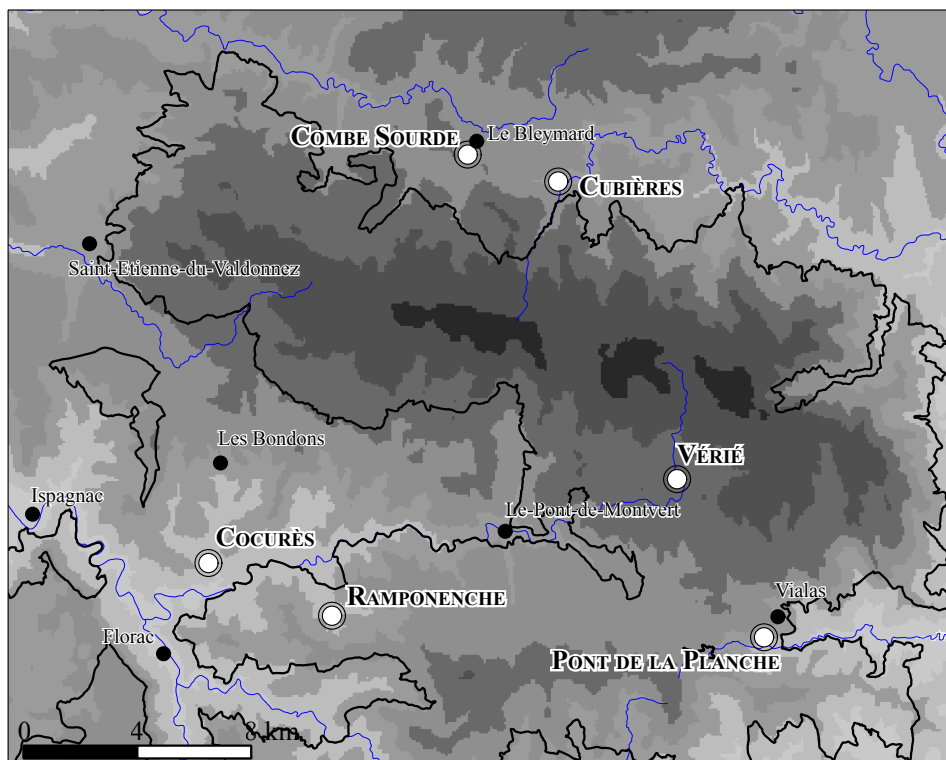


Figure III.1.3. Localisation des zones de pêche dans le Morvan et les Cévennes et détails sur les zones d'implantation des bryophytes dans le Morvan

III.1.5. Caractéristiques des bioindicateurs sélectionnés pour l'écosystème aquatique

Dans le but de caractériser l'écosystème aquatique, deux bioindicateurs ont été sélectionnés : une espèce de bryophyte aquatique comme indicateur sessile et une espèce de poisson comme indicateur mobile présentant une symétrie bilatérale afin de pouvoir étudier l'asymétrie fluctuante.

III.1.5.1. La bryophyte, *Fontinalis antipyretica*

Fontinalis antipyretica est une espèce de bryophyte aquatique très commune dans les eaux des rivières de l'hémisphère nord. Cette espèce est régulièrement utilisée comme biomoniteur des cours d'eau car elle a la particularité de fixer rapidement les ETMs présents en solution (Bailly *et al.*, 2004). L'accumulation de ces éléments est fondée principalement sur des phénomènes de biosorption sur la paroi cellulaire (Mersch & Kass, 1994). Cette espèce constitue un excellent outil de surveillance car, en plus de leur large répartition géographique et de leur capacité d'accumulation, elles sont facilement transplantables (Cenci, 2000 ; Bleuel *et al.*, 2005). De plus, elles peuvent résister à des périodes d'émersion prolongée. Sur le terrain *Fontinalis antipyretica* se reconnaît facilement à ses longues tiges groupées en faisceau de couleur vert foncé à vert noirâtre et à ces feuilles carénées dépourvues de nervure, disposées sur trois rangs (Figure III.1.2c).

III.1.5.2. La truite fario, *Salmo trutta fario*

Salmo trutta fario remplit parfaitement les conditions requises pour être un bon bioindicateur. Ce poisson possède un régime alimentaire exclusivement carnivore. Il se nourrit principalement d'invertébrés, mais également de poissons ou de grenouilles. La truite fario appartient à la famille des salmonidés (Figure I.1.2b). Sa longueur peut atteindre 50 cm et son poids 2 kg. C'est un poisson ubiquiste en Europe. Il se situe au sommet de la chaîne trophique et peut présenter des concentrations élevées en ETMs résultant de la contamination des écosystèmes aquatiques. De plus, il s'agit d'une espèce consommée par l'homme et le transfert des ETMs présents dans la truite est alors envisageable (Linde *et al.*, 2004).

Encadré 5 : Bioindicateur ou biomoniteur ?

Un bioindicateur est un organisme qui contient des informations sur la qualité d'un compartiment environnemental. Le biomoniteur fournit quant à lui des informations sur les aspects quantitatifs de la qualité de l'environnement. Un biomoniteur est toujours un bioindicateur, mais un bioindicateur ne remplit pas nécessairement les conditions pour être utilisé pour la biosurveillance. On parle de bioindication active lorsque les bioindicateurs ont le plus souvent été élevés en laboratoire, mais surtout quand ils sont soumis à des conditions de terrain standardisées où le temps d'exposition aux contaminants est maîtrisé. Lorsque les organismes étudiés sont directement prélevés dans leur environnement naturel, on parle de bioindication passive (Markert *et al.*, 2003).

III.2. Bilan de l'échantillonnage et corpus analysé

Le corpus final se compose de 261 sols de surface analysés, 650 micromammifères capturés (dont 201 mulots sylvestres), 72 truites analysées pour le Morvan, 114 truites pour les Cévennes (étude de 2006), et de 20 échantillons de bryophytes analysés pour le Morvan (Table III.2.1).

En plus des analyses de sol de surface, un total de cinq profils pédologiques a été étudié avec sept horizons prélevés en vue de l'extraction cinétique (Annexe III.1). Cette méthode permet d'étudier le comportement cinétique des ETMs dans des horizons de sol face à un extractant. La mise en évidence de compartiment labile, non-labile et non-extractible permet d'approcher l'information sur la disponibilité des éléments. Pour des raisons logistiques, deux profils ont été sélectionnés pour ces analyses : un profil du secteur non contaminé, Gien-sur-Cure, avec l'horizon A se développant sur une quarantaine de centimètre et un profil du secteur de La Ruchette avec un horizon A et son horizon B sous-jacent (Figure III.2.1).

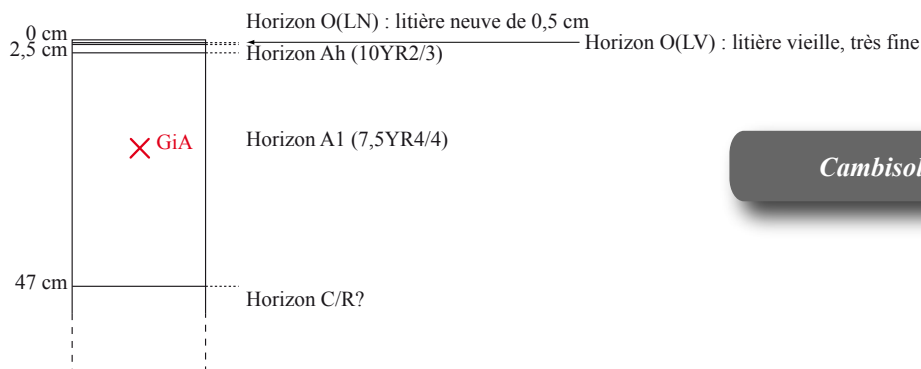
Concernant l'analyse des micromammifères, il a fallu se concentrer sur une espèce afin que les données relatives aux concentrations en ETMs et celles de la morphométrie soient comparables. Suite à des analyses ADN, c'est l'espèce *Apodemus sylvaticus* qui a été retenue. L'étude géochimique s'est limitée à l'analyse d'un maximum de 30 individus par secteur d'étude. Au total, les reins de 157 mulots ont été analysés : 30 individus pour Gien-sur-Cure, 31 pour La Ruchette, 30 pour Chitry-les-Mines, 18 pour Vérié, 18 pour Ramponenche et 30 pour Serre des Countrasts. Les mesures d'asymétrie fluctuante (cf. III.4) ont pu être réalisées sur 150 individus au total (dont 132 correspondant à ceux également analysés en chimie). La répartition du nombre d'individus étudiés est la suivante : 39 pour Gien-sur-Cure, 36 pour La Ruchette, 26 pour Chitry-les-Mines, 11 pour Vérié, 13 pour Ramponenche et 25 pour Serre des Countrasts. Le mauvais état de conservation de certains crânes a parfois rendu la prise de mesure impossible.

Table III.2.1. Bilan de l'échantillonnage des sols, des micromammifères, des truites et des bryophytes réalisé pour chaque secteur d'étude dans le Morvan et les Cévennes

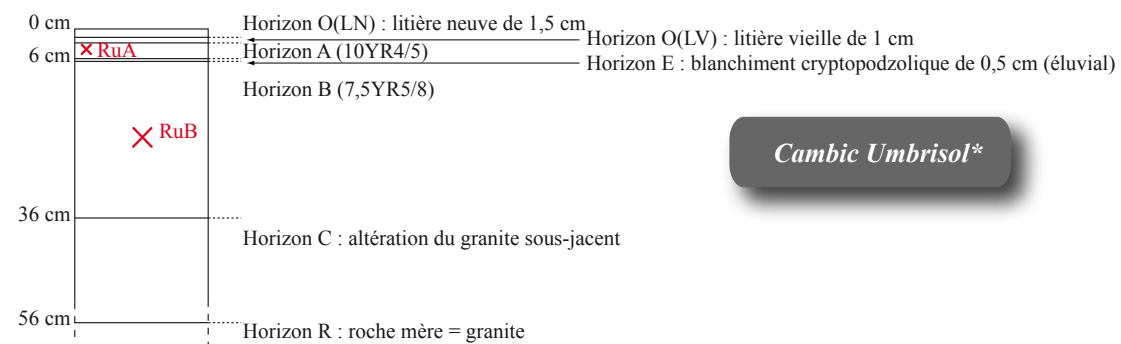
	MORVAN			CÉVENNES		
	Gien-sur-Cure	La Ruchette	Chitry-les-Mines	Vérié	Ramponenche	Serre des Coustrasts
	Caractéristique des secteurs échantillonnés					
Type de site	site de référence	activités minières et métallurgiques	activités minières	site de référence	activités minières	activités métallurgiques
Substances exploitées	-	fer	plomb-argent	-	zinc, plomb, argent	plomb-argent
Datation	-	Antiquité (133 AD-430 AD) puis XIX ^e -XX ^e s.	XV ^e -XVI ^e s. AD	-	1953-1961	XI ^e -XIV ^e s. AD
Degré de contamination (par rapport à l'élément plomb)	-	+	++	-	+	++
	Bilan de l'échantillonnage					
Sols analysés	24	96	90	16	18	17
Micromammifères capturés						
<i>Myodes glareolus</i> (en partie relaché)	6	32	28	39	0	12
Mulot indéterminé	34	2	18	4	3	6
<i>Apodemus sylvaticus</i>	58	43	34	18	18	30
<i>Apodemus flavicollis</i>	60	50	94	19	21	9
Musaraigne (en partie relachée)	0	0	0	0	9	1
Loir (relaché)	0	0	0	0	2	0
Total micromammifères	158	127	174	80	53	58
Truites	37	31	4	12	20	0
Bryophytes						
substrats posés	3	4	4	<i>pas de bryophyte dans les Cévennes</i>		
échantillons analysés	2x3	2x4	2x3*			

* un substrat perdu au cours de la campagne

(a) Profil pédologique pour le secteur de GIEN-SUR-CURE :



(b) Profil pédologique pour le secteur de LA RUCHETTE :



*Classification internationale WRB (IUSS Working Group WRB, 2006)

Figure III.2.1. Profils pédologiques au sein desquelles des horizons ont été analysés par extractions cinétiques (échantillons sélectionnés indiqués par une croix).

III.3. Analyses chimiques

Pour une question de lisibilité, il a été choisi, de faire ici un résumé succinct des techniques analytiques employées pour chaque objet d'étude. Cependant les parties qui suivent étant présentées sous la forme d'articles, elles possèdent chacune des sections « matériels et méthodes » spécifiques.

III.3.1. Conditionnement et analyses des sols

III.3.1.1 Les sols de surface pour la caractérisation géochimique

Sur le terrain, les prélèvements de sol ont été conditionnés dans des sacs hermétiques en polyéthylène (PE). Au laboratoire, les sols ont été séchés à l'air libre, tamisés à 2 mm, homogénéisés et enfin quartés. Une grande partie du conditionnement des sols a été réalisée par Adeline Pereira dans le cadre d'un stage de licence 2. Ces sous-échantillons ont été broyés à la main dans un mortier en agate nettoyé à l'acide nitrique (HNO_3) dilué entre chaque échantillon. La poudre ainsi obtenue a été conditionnée dans des tubes en PE et envoyée au laboratoire Actlabs (Ontario, Canada) afin qu'il réalise les analyses élémentaires. Ce laboratoire a soumis les échantillons à une attaque violente à l'eau régale (mélange HCl-HNO_3) avant analyse élémentaire par ICP-AES. Les concentrations de 37 éléments ont été dosées, mais pour cette étude seuls quatre ETMs couramment étudiés en écotoxicologie, à savoir le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc, ont été considérés.

Encadré 6 : Et pourquoi pas une attaque totale ?

La dissolution à l'eau régale est une méthode qui ne permet pas de dissoudre les silicates, et de fait, libérer les éléments qui pourraient être associés. Le terme « d'attaque semi-totale » est donc justifié. Pour certains éléments, elle fournit, pour un même échantillon de sol, des concentrations plus faibles qu'avec une dissolution totale par fusion alcaline ou en utilisant de l'HF. Cependant pour cette étude, l'objectif étant de déterminer les conséquences de la présence d'ETMs dans les sols de surface sur les micromammifères qui y vivent, il nous a paru plus judicieux de se concentrer sur ce type de dissolution, d'autant qu'il est moins coûteux. Il est vrai qu'elle est loin de se rapprocher des conditions naturelles, mais elle n'en demeure pas moins plus réaliste qu'une attaque totale, en termes de biodisponibilité des ETMs.

III.3.1.2. Les horizons de sol pour les extractions cinétiques

En complément des sols de surface, des prélèvements par horizon ont été réalisés. Ces échantillons ont été conditionnés sur le terrain dans des sacs hermétiques en PE. Au laboratoire, la totalité du prélèvement a été séchée à l'air libre, tamisée à 2 mm, homogénéisée et quartée. Ces échantillons n'ont pas été broyés afin de conserver au mieux les propriétés originales des sols. Les principaux paramètres physico-chimiques ainsi que les teneurs totales en

Cd, Cu, Pb et Zn ont été déterminés par le laboratoire des sols d'Arras (INRA). Le protocole pour les extractions cinétiques a été défini selon la méthode employée par Fanguero *et al.* (2002). En résumé, 45 g de sol sont mis en solution dans un volume de 450 mL d'extractant de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}^3$ (à $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) ajusté à pH 6,5 avec de l'hydroxyde de sodium. Le mélange est continuellement agité pendant 24 heures et des prélèvements de 2 mL sont réalisés aux temps : 4, 8, 12, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 200, 250, 300, 500 et 1440 minutes. Après centrifugation (si nécessaire) et filtration, les solutions sont analysées en spectrométrie d'absorption atomique. Toutes ces analyses ont été réalisées au laboratoire de chimie analytique d'AgroParisTech avec la collaboration du Pr. Alain Bermond. De plus, la question de l'origine du plomb dans ces horizons s'est posée : naturelle ou anthropique – moderne ou ancienne ? Pour y répondre, les isotopes du plomb (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) ont été dosés sur les solutions des temps 4, 8, 12, 15, 20, 45, 90, 150, 250 et 500 minutes. Ces analyses ont été réalisées sur l'ICP-MS à haute résolution du LISA (laboratoire inter-universitaire des systèmes atmosphériques, UMR 7583, Université Paris 7-12) avec la collaboration du Pr. Rémi Losno. Ces mesures ont été corrigées des biais de masse par de nombreuses mesures de NIST 981 tout au long du set d'analyse.

III.3.2. Conditionnement et analyses des mulots

Les micromammifères ont été identifiés, stockés dans des sachets plastiques et congelés le soir même de leur capture. L'euthanasie des animaux s'est faite par dislocation cervicale afin d'éviter toute contamination liée à l'utilisation de produits chimiques, tout en respectant les recommandations en vigueur (Leary *et al.*, 2007 ; Sikes & Gannon, 2011). La dissection des mulots a été réalisée de février à avril 2011 par Caroline Lachiche, dans le cadre d'un contrat d'ingénieur d'étude. Le poids et la longueur (museau-anus) de chaque individu ont été mesurés avec un pied à coulisse électronique (précision 0,01 mm). Les foies et les reins, organes accumulateurs, ont été prélevés et séchés dans une étuve à 60°C jusqu'à obtenir un poids constant. Ces mesures biologiques permettront de calculer des indices caractéristiques de la condition des individus (Peig & Green, 2010). Des classes d'âge ont été définies en suivant une méthode utilisée par J. Peig & A. J. Green (2010). Elle consiste à coupler les indices de reproduction (cicatrices placentaires par exemple) avec le poids de l'individu pour définir trois catégories : « juvénile », « sub-adulte » et « adulte ». Les reins ont été sélectionnés pour les analyses chimiques parce qu'il s'agit d'organes cibles pour le stockage des ETMs. Après broyage dans un mortier en agate rincé à l'acide nitrique dilué, la dissolution des organes a été réalisée dans 1 mL d'acide nitrique de grade suprapur, à chaud. Les concentrations en ETMs ont ensuite été mesurées par ICP-AES, pour le cadmium, le cuivre et le zinc et par

³ Acide éthylène diamine tétraacétique

ICP-MS pour le plomb. Ces analyses ont été réalisées au LISA avec la collaboration du Pr. Rémi Losno. Les tubes digestifs ont été confiés au laboratoire Chrono-Environnement de Besançon où des travaux de recherches sont en cours sur le régime alimentaire des micromammifères (thèse de Séverine Drouhot).

Encadré 7 : Les limites de détection

Lorsque des mesures sont inférieures au seuil de détection, on peut employer le terme de « données censurées ». De nombreuses stratégies (et débats) existent quant à la procédure à suivre pour traiter ce genre de données (Zhang *et al.*, 2004 ; Baccarelli *et al.*, 2005 ; Helsel, 2012). Dans la plupart des cas, la tendance est la substitution des données par une valeur fixe, par exemple la moitié de la valeur de la limite de détection pour l'élément concerné (USEPA, 2000). En affectant la même valeur à ces mesures, on suppose qu'elles ont le même comportement en-dessous de cette limite. L'importance du biais introduit est alors fonction du pourcentage de valeurs inférieures au seuil de détection et de la méthode statistique utilisée pour l'analyse des données. Par exemple, la méthode de substitution combinée à une analyse non-paramétrique peut être satisfaisante puisqu'on raisonne alors en termes de rangs. D'autres méthodes comme l'estimation du maximum de vraisemblance (MLE : *maximum likelihood estimation*) sont basées sur l'estimation de la distribution que pourraient suivre les données (par exemple, une distribution normale ou log-normale) (Cohen, 1991). La méthode Kaplan-Meier est une méthode standard non-paramétrique (Kaplan & Meier, 1958), utilisée en particulier en médecine, mais elle ne prend en compte que des données censurées à droite (*i.e.* valeurs supérieures à un seuil). La méthode basée sur la régression des moindres carrés (ROS : *regression on order statistics*) est considérée comme une méthode robuste pour obtenir des résumés statistiques sur un jeu de données (Helsel, 2012). Dans cette étude, nous n'avons pas pu soustraire à la méthode par substitution. Dans ce cas, nous avons choisi de remplacer les valeurs inférieures à la limite de détection par 75% de cette même limite (Baxter, 2003).

III.3.3. Conditionnement et analyses des truites

Les truites du Morvan ont été conditionnées dans des sachets hermétiques en PE et congelées le soir même de leur pêche. La dissection des truites du Morvan a été réalisée en juillet 2011 par Pauline Beis, dans le cadre d'un stage de master 1. Tout comme pour les mulots, le poids et la longueur (nez-fourche de la nageoire caudale) ont été mesurés au pied à coulisse électronique (précision 0,01 mm). Les foies et un morceau de chair ont été prélevés et séchés dans une étuve à 60°C jusqu'à obtenir un poids constant. Ces mesures biologiques permettront également de calculer des indices caractéristiques de la condition des individus (Peig & Green, 2010). L'âge des truites a été estimé par scalimétrie (cf. Baglinière *et al.*, 1985). Pour les analyses chimiques, les foies ont tout d'abord été broyés dans un mortier en agate rincé à l'acide nitrique dilué entre chaque échantillon, puis dissous dans 2 mL d'acide nitrique suprapur à chaud. Leurs concentrations en cadmium, cuivre, plomb et zinc ont ensuite été mesurées par ICP-AES (pour les échantillons du Morvan) et par ICP-MS (pour ceux des Cévennes, Alibert *et al.*, 2007).

III.3.4. Conditionnement et analyses des bryophytes

Les bryophytes implantées en mai 2011 ont été récoltées pour partie en juin puis en juillet 2011. En laboratoire, elles ont été rincées avec de l'eau MilliQ dans un bac à ultrasons puis elles ont été séchées dans une étuve à 60°C pendant 24 h. Les feuilles ont été broyées dans un mortier en agate rincé à l'acide nitrique dilué entre chaque échantillon. Environ 100 mg de poudre a été dissous dans un mélange d'acide nitrique suprapur (2 mL) et d'eau MilliQ (2 mL). Les solutions obtenues ont été dosées en ICP-AES au LISA avec la collaboration du Pr. Rémi Losno.

Encadré 8 : Le contrôle qualité des analyses

Les analyses réalisées au cours de cette thèse ont été soumises à un contrôle qualité de type :

- analyses de blancs pour contrôler le niveau de contamination durant la préparation chimique des échantillons
- analyses de matériaux certifiés pour estimer la justesse des résultats ;
- analyses de répliques tant au niveau de la préparation chimique qu'entre les différentes sessions analytiques. Ces analyses permettent de contrôler le caractère reproductible des mesures et l'homogénéité des échantillons.

Pour chaque série, cinq blancs, cinq standards et trois répliques ont été analysés, en moyenne. De plus, au moment de l'analyse, des blancs et standards supplémentaires ont été ajoutés. Avant tout traitement statistique, les mesures ICP doivent être « corrigées » si cela s'avère nécessaire. Pour ce faire, la première étape est de soustraire la moyenne des blancs aux résultats pour enlever le bruit de fond lié à l'instrumentation et à la préparation des échantillons. La deuxième étape est de vérifier les standards ajoutés lors de la session analytique pour contrôler la dérive analytique. Il faut également comparer les concentrations mesurées à la limite de détection (*i.e.* trois fois l'écart type des blancs). Pour les concentrations supérieures à cette limite, il faut appliquer le facteur de dilution et on obtient alors les concentrations finales qui serviront dans le traitement des données. L'étude du pourcentage de recouvrement des standards et du comportement des répliques doit être réalisée tout en gardant à l'esprit l'ordre de grandeur des valeurs mesurées.

III.4. L'asymétrie fluctuante

III.4.1. Définition de la notion d'asymétrie

En biologie, l'asymétrie est définie comme l'absence de « répétition des organes ou des segments ou articles du corps par rapport à une ligne ou à un plan » (Encyclopédie Larousse, 2013). De subtiles déviations par rapport à une symétrie bilatérale « parfaite » peuvent être mises en évidence grâce à l'étude, pour un caractère morphologique donné, des distributions des valeurs « droite moins gauche » ; noté « R-L » dans la présente étude (Palmer, 1994). Au sein d'une même population, les trois comportements possibles lors de l'étude de ce caractère morphologique sont l'asymétrie directionnelle (DA), l'antisymétrie (AS) et l'asymétrie fluctuante (FA) (Palmer & Strobeck, 1986).

Ces trois types d'asymétries biologiques se distinguent par des différences en termes de distribution de fréquence des valeurs « R-L » (Valen, 1962 ; Palmer & Strobeck, 1986) (Figure III.4.1) :

– l'*asymétrie directionnelle* est caractérisée par une distribution normale, mais non centrée sur zéro (Figure III.4.1a). Le développement d'un caractère est toujours privilégié du même côté. Un exemple classique de DA est le fait que les gonades des mammifères aient tendance à être plus développées du côté droit (McManus, 2004) ;

– l'*antisymétrie* est caractérisée par une distribution platykurtique ou à l'extrême, bimodale, centrée sur zéro, traduisant que le développement d'un caractère est toujours plus développé, soit du côté droit, soit du côté gauche. Le crabe violoniste mâle, dont l'une des deux pinces est beaucoup plus grande que l'autre, est un exemple d'antisymétrie (Palmer, 2012b) (Figure III.4.1b) ;

– l'*asymétrie fluctuante* est caractérisée par une distribution normale, centrée sur zéro. Cette fois, le caractère est aléatoirement plus développé du côté droit ou du côté gauche. La largeur de la distribution est en relation directe avec le degré de perturbation (Figure III.4.1c).

La DA et l'AS sont toutes les deux le résultat d'une asymétrie liée à un développement normal. Elles sont donc en général considérées comme adaptatives. En ce qui concerne la FA, un faible degré peut être considéré comme normal, mais le caractère aléatoire implique qu'à partir d'un certain niveau d'asymétrie, elle traduit une instabilité de développement. En effet, étant donné que les deux côtés d'un organisme à symétrie bilatérale sont supposés être codés par les mêmes gènes et s'être développés dans le même environnement, une différence « R-L » significative ne peut être interprétée que comme la traduction d'une incapacité de l'organisme à corriger les erreurs survenues durant le développement précoce. L'ampleur des déviations par rapport à la symétrie est alors proportionnelle au degré de stress subi par l'organisme durant son développement et mesure ainsi directement l'aptitude de l'individu à faire face à ce stress. Il a été montré dans de nombreuses études que ce dernier pouvait être soit d'origine génétique (perte de variabilité génétique, hybridation entre entités génétiquement différenciées, mutation...), soit d'origine environnementale (pollution, déprivation de nourriture, radiations, parasitisme...). Dans tous les cas, l'asymétrie fluctuante fournit un outil de mesure très efficace et relativement facile à mettre en place afin d'étudier la manière dont l'environnement influence le développement des espèces (Palmer, 1994 ; Palmer & Strobeck, 2003).

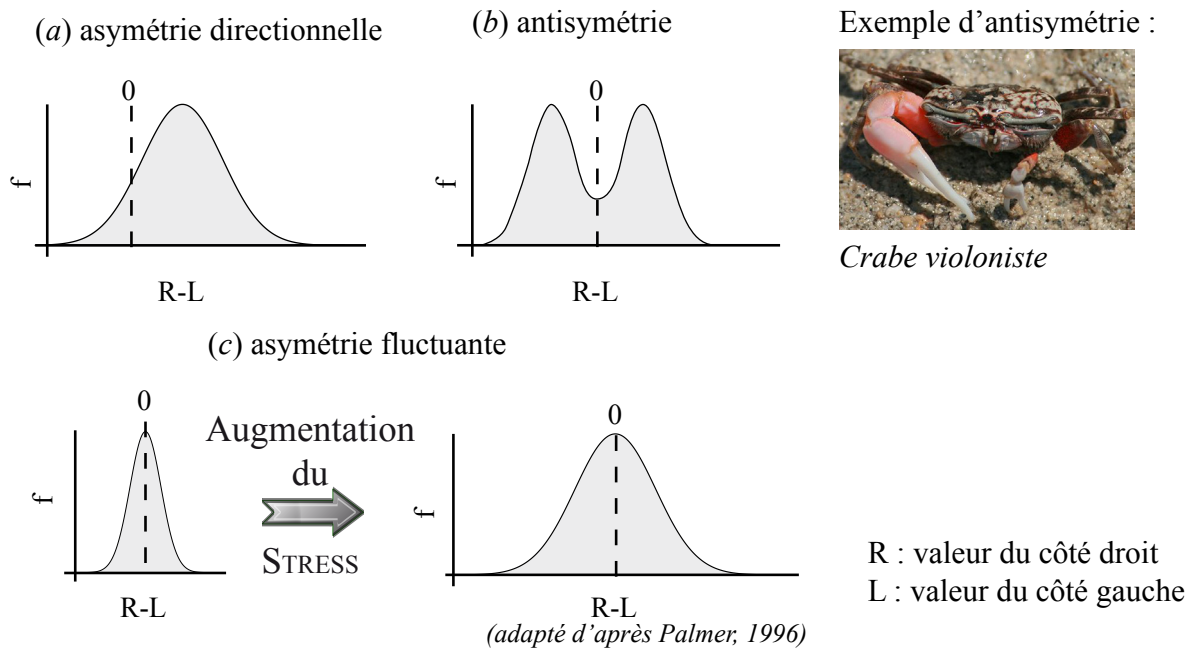


Figure III.4.1. (a) distribution des valeurs droite-gauche pour une population présentant une asymétrie directionnelle ; (b) distribution des valeurs droite-gauche pour une population présentant une antisymétrie ; (c) distribution des valeurs droite-gauche pour une population présentant une asymétrie fluctuante

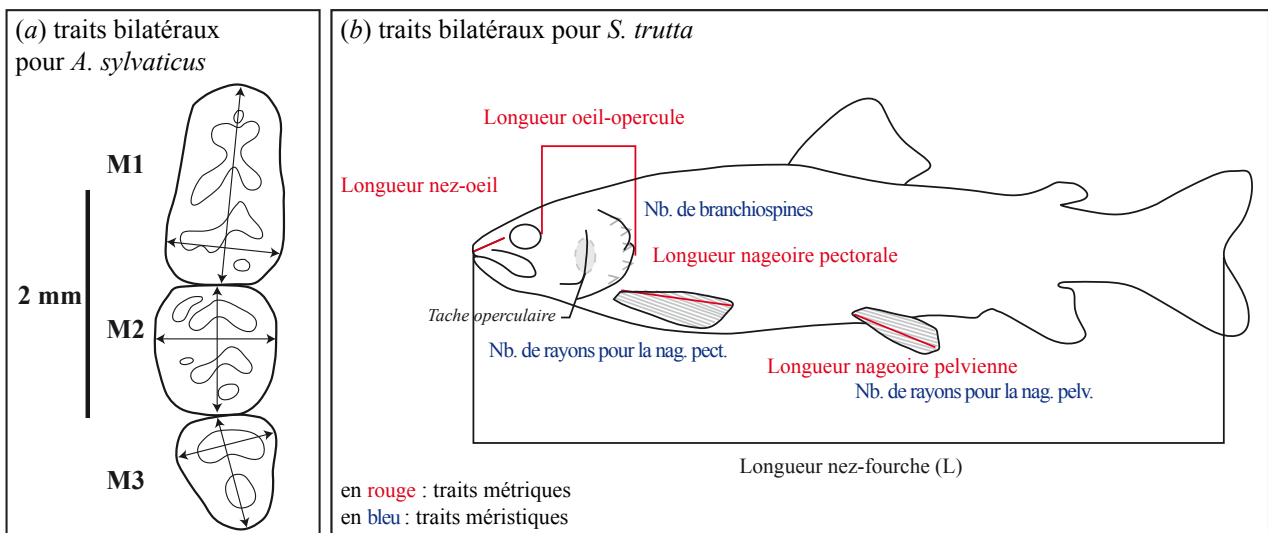


Figure III.4.2. (a) caractères morphologiques bilatéraux étudiés pour *A. sylvaticus*; (b) caractères morphologiques bilatéraux étudiés pour *S. trutta*

III.4.2. Mesures d'asymétrie sur les bioindicateurs

L'asymétrie fluctuante a été estimée ici sur les mulots et sur les truites. Pour *Apodemus sylvaticus*, les crânes ont dans un premier temps été bouillis puis nettoyés au peroxyde d'hydrogène dilué. De nombreux caractères symétriques auraient pu être sélectionnés pour l'étude de l'asymétrie fluctuante : des foramens du crâne ou des foramens des mandibules, des longueurs mandibulaires, des longueurs et des largeurs dentaires (Alibert, 1992). En raison de la fragilité de certains crânes, les trois molaires des mandibules inférieures ont été sélectionnées comme objet d'étude. Les mesures ont été réalisées avec un mesuroscope NIKON MM60, au laboratoire Biogéosciences (UMR 6282, Université de Bourgogne), avec la collaboration de Rémi Laffont (IE, CNRS). Ces manipulations ont été opérées par Guillaume Delivet dans le cadre d'un stage de master 1. Au total, pour le mulot sylvestre, six caractères morphologiques ont été sélectionnés pour déterminer les niveaux d'asymétrie fluctuante, à savoir les longueurs et les largeurs, des molaires M1, M2 et M3 des mandibules inférieures (Figure III.4.2.a). Pour les truites du Morvan, le même protocole de mesure que celui établi lors de l'étude des truites des Cévennes a été appliqué. Les mesures ont été réalisées par Pauline Beis, dans le cadre d'un stage de master 1. Au total quatre caractères métriques ont été sélectionnés : longueur de la nageoire pectorale, longueur de la nageoire pelvienne, longueur nez-œil et longueur œil-opercule ; ainsi que de trois caractères méristiques : nombre de rayons de la nageoire pectorale, nombre de rayons de la nageoire pelvienne, nombre de branchiospines (Figure III.4.2.b). Toutes les mesures ont été doublées afin d'estimer et de prendre en compte l'erreur de mesure.

III.4.3 Traitement statistique des données d'asymétrie

La méthode préconisée par Palmer & Strobeck (Palmer & Strobeck, 2003) a été suivie dans cette étude. La procédure est téléchargeable sur le site internet de Palmer (Palmer, 2012a). Il s'agit d'une fiche de travail qui décrit étape par étape les traitements statistiques à effectuer pour étudier correctement l'asymétrie fluctuante. Elle peut être résumée de la façon suivante :

– Les premières étapes consistent à inspecter le jeu de données pour détecter des individus présentant des valeurs de différences « R-L » qui pourraient être aberrantes. En effet, il n'est pas impossible de rencontrer des problèmes de calibration, des erreurs de saisie dans la base de données et la différence droite-gauche peut également être faussée en raison de paramètres externes comme des lésions ou des perturbations indépendantes de l'instabilité de développement, etc. (Palmer & Strobeck, 2003). Ces points visuellement aberrants sont supprimés du jeu de données seulement s'ils sont significativement aberrants (ceci est testé statistiquement par un test de Grubb).

– L'étude des asymétries ne peut être réalisée qu'après cette première étape. Dans un second temps, le signal d'asymétrie fluctuante étant relativement faible, il est nécessaire de s'assurer qu'il est bien indépendant du bruit de fond général, en particulier de l'erreur de mesure. Une ANOVA à deux facteurs (côtés x individus), et tenant compte des répliques, permet de déterminer si la variabilité « R-L », due à l'asymétrie fluctuante, est bien significativement plus importante que la variabilité due aux erreurs de mesure.

– Un effet de taille peut venir compliquer l'interprétation des variations d'asymétrie fluctuante, pour vérifier que ce n'est pas le cas, des tests de corrélation de Pearson entre la valeur absolue de l'asymétrie $|R-L|$ et la taille du caractère $[(R+L)/2]$ sont réalisés.

– Afin d'être certain que la distribution de fréquence des valeurs R-L traduise bien seulement de l'asymétrie fluctuante, il faut que les données suivent une loi normale et que la moyenne ne soit pas significativement différente de zéro. Pour vérifier ces conditions, les coefficients de skewness et de kurtosis sont calculés et des tests de normalité (Shapiro-Wilk et/ou Kolmogorov-Smirnov) sont réalisés. Par ailleurs, un test t à zéro est effectué sur la moyenne des valeurs (R-L). Cette étape équivaut à vérifier l'absence d'asymétrie directionnelle et d'antisymétrie.

– Trois des nombreux indices d'asymétrie fluctuante disponibles sont finalement calculés : le FA1, le FA4, et le FA10. Le FA1 est la moyenne des valeurs $|R-L|$, le FA4 est la variance des valeurs (R-L) et le FA10 correspond à une variance issue de l'ANOVA à deux facteurs côtés x individus. Ce dernier est le seul indice qui prend en compte et retire la variation liée à l'erreur de mesure. Il est calculé de la façon suivante : $[(MS_{\text{interaction}} - MS_{\text{error}})/m]$; où MS est le carré moyen et m, le nombre de répliques (pour plus de détails sur les calculs, voir Palmer, 1994). Tous ces indices permettent de quantifier l'asymétrie fluctuante au niveau populationnel.

L'objectif de l'étude étant de tester l'influence d'un éventuel stress anthropique sur le degré d'asymétrie fluctuante, des tests statistiques sont ensuite réalisés pour étudier la relation entre la concentration en ETMs dans les bioindicateurs et différents indices :

– un test de Fisher est réalisé sur la valeur du FA10 entre les différents secteurs étudiés, et
– un test de corrélation de Pearson entre la teneur en ETMs et la valeur $|R-L|$ de chaque individu pour un trait particulier est calculé.

III.5. En résumé

Une approche multi-proxy a été privilégiée afin de déterminer l'impact des anciens sites miniers et métallurgiques sur les écosystèmes.

Au niveau de l'écosystème terrestre, un échantillonnage stratégique a été réalisé :

- Des échantillons ont été prélevés en fonction des horizons pour l'analyse par extraction cinétique ;
- Des échantillons composite de sol ont été prélevés à la tarière (~20 premiers cm) ;
- Des mulots (*Apodemus sylvaticus*) ont été capturés dans des mailles définies en fonction de la surface de leur domaine vital.

Au niveau de l'écosystème aquatique, deux bioindicateurs ont été sélectionnés :

- Un indicateur sessile, *Fontinalis antipyretica*, capable d'accumuler rapidement les ETMs présents en solution ;
- Un indicateur mobile, *Salmo trutta fario*, situé au sommet de la chaîne trophique et pouvant présenter des concentrations élevées en ETMs (bioamplification).

Le premier objectif sera de mesurer les concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn dans chaque proxy afin de déterminer si l'impact des anciens sites miniers et métallurgiques est détectable actuellement.

La sélection de deux bioindicateurs (mulots et truites) permet d'étudier l'asymétrie fluctuante. Cette dernière renseigne sur la manière dont l'environnement peut perturber le développement. L'étude de ce paramètre sera couplée avec celle des indices de condition corporelle afin de déterminer si le degré de contamination a également un impact au niveau de la condition des individus.

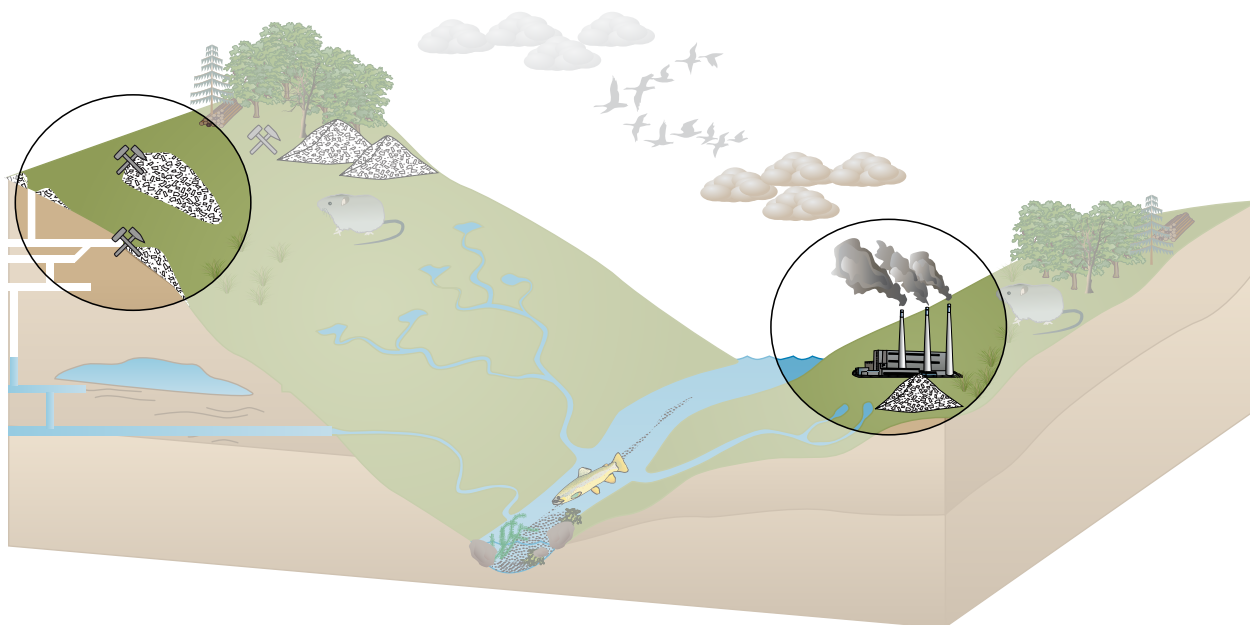
La présentation et la discussion de ces résultats seront présentées dans la partie qui va suivre sous la forme d'articles scientifiques, organisée en chapitres :

- Détermination du potentiel minier et métallurgique du Morvan ;
- Impact des ETMs des anciennes activités minières au niveau des sols ;
- Impact des ETMs des anciennes activités minières sur le rongeur *Apodemus sylvaticus* ;
- Impact des ETMs des anciennes activités minières sur l'écosystème aquatique.

QUATRIÈME PARTIE – RÉSULTATS ET DISCUSSION

« Où les éléments entrent en scène »

IV.1. Potentiel et identification des sites miniers et métallurgiques anciens dans le Morvan



Publication relative à ce chapitre :

Tracking archaeological and historical mines using mineral prospectivity mapping

Monna, F.¹, Camizuli, E.¹, Nedjai, R.², Cattin, F.¹, Petit, C.³, Guillaumet, J.-P.¹, Jouffroy-Bapicot, I.⁴, Bohard, B.¹, Chateau, C.⁵, Alibert, P.⁶

Article soumis à *Journal of Archaeological Sciences* en juin 2013, en révision

¹ArTeHiS, UMR 6298 Université de Bourgogne–CNRS, Bat. Gabriel, 21000 Dijon, France ; ²Institut de Géographie Alpine, Université de Grenoble, 14 bis avenue M. Reynoard, 38100 Grenoble, France ; ³ARSCAN, UMR 7041 Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne–CNRS, 3 rue Michelet, 75006 Paris, France ; ⁴Chrono-Environnement, UMR 6249 Université de Franche-Comté–CNRS, 16 route de Gray 25030 Besançon Cedex, France ; ⁵Université de Bourgogne, UFR SVTE, Bat. Gabriel, 21000 Dijon, France ; ⁶Biogéosciences, UMR 6282 Université de Bourgogne–CNRS, Bat. Gabriel, 21000 Dijon, France.

Introduction

Avant de déterminer les conséquences des anciennes activités minières et métallurgiques sur l'environnement, il est nécessaire de les localiser. Cette évidence n'est pas forcément facile à réaliser dans la pratique. De nombreuses zones minéralisées sont présentes dans toute l'Europe de l'Ouest, mais les traces d'exploitations anciennes sont parfois difficiles à mettre en évidence. De plus, leur identification dans des environnements protégés, comme les parcs, est compliqué par la densité du couvert végétal de ces zones, le plus souvent forestières. La reconnaissance sur le terrain des anciens sites est une étape obligatoire, mais elle peut être couplée à des méthodes empruntées à la prospection minière actuelle pour faciliter le travail du prospecteur. Une de ces méthodes est basée sur l'analyse des sédiments de rivière. Ces derniers résultent de l'érosion des formations géologiques situées en amont. Leur analyse peut donc permettre l'identification d'anomalies géochimiques, et de là, la découverte d'anciennes exploitations.

Problématique

Dans ce chapitre, une méthode basée sur des techniques actuelles de prospection minière est proposée afin de localiser les anciens sites miniers plus facilement. Il s'agit de délimiter des anomalies géochimiques correspondant à des zones où les substances minérales sont abondantes. Lors de la prospection, l'archéologue minier pourra alors concentrer son attention sur ces zones car potentiellement exploitées dans le passé en raison de leur richesse. Les analyses de sédiments de rivière réalisées par le BRGM¹ dans les années 1980 fournissent une base de données géochimiques exceptionnelle qui, combinée à des traitements statistiques, permet de mettre en évidence ces zones. Parmi les nombreuses techniques statistiques employées pour identifier ces anomalies, ce chapitre se concentre sur l'EDA (*Explanatory Data Analysis*) et les modèles basés sur les fractales. Les résultats obtenus sous forme de carte de potentiel minier seront comparés avec les données de prospection archéologique obtenues dans une zone pilote du Parc naturel régional du Morvan afin d'illustrer l'efficacité de cette méthode en archéologie.

¹ BRGM : Bureau de recherches géologiques et minières.

IV.1.1. Introduction²

Ore mining has played an important role in the socio-economic history of Western Europe, from the Metal Ages through the Roman Period to medieval times (e.g. Healy, 1978; Tylecote, 1987). Archaeometallurgical studies provide evidence for the reconstruction of past interaction networks related to ore mining. Three main categories of archaeological evidence are generally explored in the study of the mining and metallurgy of past societies over space and time: related to the consumers, the producers, and the miners. Hearths, furnaces, crucibles, slags, etc. help to trace back the technology and potential transfers among the artisans-metallurgists and the smelters, from one area to another. Concerning miners, the documentation tends to show that although numerous ore bodies are present in Western Europe, only a few contain traces of early exploitation (Ambert, 1995; Barge *et al.*, 1998; Carozza *et al.*, 2011). This lack of evidence might suggest that only a few production centres provided metal to all consumers through a complex distribution network. There is therefore a need to create a detailed inventory, mapping early mining history. Such an inventory could improve our understanding of the interactions between the actors of the chaîne opératoire (Schibler *et al.*, 2011).

In this study, we propose a technological transfer from modern mining prospection to the field of the archaeology, to provide a methodology which could assist archaeologists in discovering ancient mining sites more easily. Finding areas with high mining potential is precisely the challenge of the modern mining prospector. One objective is to delineate geochemical anomalies from the background to target more specifically the areas where mineral substances are abundant in order to optimise costly field campaigns (Carranza, 2011). Performing geochemical surveys based on streambed sediments fulfils this purpose (e.g. Garrett *et al.*, 2008 for a historical review). The underlying idea is that stream sediments represent composite erosion products of terrains outcropping in the catchment area. Their analysis may lead to the discovery of positive geochemical anomalies. Provided their origin does not derive from modern urban or industrial effluents, such anomalies may reveal the presence of metalliferous mineralisation located upstream, within the drainage basin (Carranza, 2009). Many statistical techniques for determining geochemical thresholds between anomalies and background have been developed since the 1960s. Originally, elemental concentrations were assumed to follow normal distributions, and outliers were identified by basic statistics. Today, this approach is known to be mostly incorrect (Reimann *et al.*, 2005). Later, Tukey (1977) developed a more efficient, although still basic, procedure named Exploratory Data Analysis (EDA). During the last decade, fractal-based models have been increasingly used (see for instance Cheng *et al.*, 1994; Cicchella *et al.*, 2005; Deng *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2011).

² Texte légèrement modifié d'après Monna *et al.*, en révision

Until now, to our knowledge, the methodology successfully and routinely used by mining companies has never been applied to mining archaeology. We argue, nonetheless, that these methods can be adapted to reduce the area to be prospected. The northeastern part of the French Massif Central, namely the Morvan, is chosen here to exemplify the potential of this method for archaeology. Located in the centre of Morvan, the Bibracte *oppidum*, capital of the Aeduans during the Iron Age, and described by Caesar in "*De Bello Gallico*"³ as one of the greatest and richest oppida of Gaul, might have drawn its wealth from local ore mining (Guillaumet *et al.*, 2001). Recent palaeoenvironmental studies have suggested that mineral resources, which are abundant in the region, may well have attracted populations as early as the Middle Bronze Age (Monna *et al.*, 2004; Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007). An archaeological excavation has demonstrated the presence of ore mining at one site located inside the *oppidum* walls, but the nature of the ore mined was undetermined (Cauuet & Boussicault, 2006). Currently, one of the main challenges consists in identifying and then evaluating the chronology and the magnitude of past mining, given that most of the exploitations operating in ancient times may have been masked or partially destroyed by successive posterior works. Some small ore bodies may have experienced a single phase of mining, but large and rich deposits often document a series of works over multiple phases. In such a context, untangling the overlapping works is a difficult task. In addition, many known mines are situated at medium/high altitudes, in locations where archaeological surveys are less frequent.

The procedure proposed here combines modern techniques (including geographic information systems, statistics and mathematical modelling) and a more traditional approach (pedestrian prospection, data collection from the field or from textual archives). The premise is to use the huge amount of geochemical data, previously obtained from streambed sediments by the French geological survey (BRGM), and to treat them either by EDA (Exploratory Data Analysis) or by fractal-based techniques, so as to build mineral prospectivity maps. The degree of predictability of these maps is first evaluated on a pilot area, where systematic pedestrian prospection has been undertaken, to provide a control framework. The second step consists in assessing the possibilities of extension over a wider area, to identify specific zones which should be the first targeted by any further archaeological prospection.

³ César, *De Bello Gallico*, Livre I, XXIII, édité par A. Balland et traduit par L.-A. Constant (Guerre des Gaules, Tome 1 : Livre I-IV, Paris, Les Belles Lettres, 1995)

IV.1.2. Study area

The Morvan massif is located in the northeastern part of the Massif Central, France (Figure IV.1.1a). It is a middle altitude massif (max. = 901 m asl, Figure IV.1.1b). The climate is characterised by rainfalls reaching 1,600 mm per year on the summits. Spring comes late; summer is hot, but short. Mean annual temperature is around 10°C. Industries are scarce, and the local economy is mainly centred on forestry, cattle breeding and the tertiary sector (Sirugue, 2008). Since 1970, most of the Morvan massif has been a protected area, known as the Morvan Regional Nature Park, MRNP (Figure IV.1.1). The park covers a territory of 2,814 km², for a total population barely above 70,000 inhabitants (only one town has more than 2,600 inhabitants, Figure IV.1.1c). The area covered by the present study fits approximately the boundaries of the park. Geologically, the massif is mainly composed of Hercynian granites, intruding sedimentary, volcano-sedimentary and volcanic rocks (Delfour *et al.*, 1991; Gourault, 1999). The whole area is crosscut by leucogranites, numerous microgranite dykes and granophyre sills. Explosive magmatic phases occurring during the Stephanian and the Permian also produced rhyolitic lavas. During the Permian, a large depression was filled by sedimentary materials of detrital origin. During the Mesozoic, sedimentary rocks covered previous formations discordantly. The Morvan is a horst, limited by large faults of regional extension. Figure IV.1.1d depicts simplified lithological units established by the BRGM (<http://geoservices.brgm.fr/geologie>): granite, basalt, gneiss, sandstone, limestone, sand, and clay. Compressive and extensive episodes, which occurred between the Autunian and the Miocene, have produced a dense fault network, most of the time filled by quartz veins. Three main types of mineral deposits have been recognised and exploited: (i) the hydrothermal mineralised quartz veins, typically with U, F-Ba, Pb-Zn-Ag, or Sn-W, (ii) polymetallic mineralisation with pyrite in association with metallic sulphides, and (iii) stratiform F-Ba ore deposits in Triassic and Liassic formations (Gourault, 1999). The most recent mining exploitations focusing on F and Ba finally ceased during the second half of the 20th century.

First, an area of 900 km² located in the southern part of the MRNP (area 1: A1 in Figure IV.1.1b), encompassing almost all the geological units found within the Morvan massif, was selected as a pilot territory. It is mostly forested, and centred on the Mont Beuvray, where the *oppidum* of Bibracte was located. After this pilot study, calculations were extended to the entire MRNP (area 2: A2 in Figure IV.1.1b).

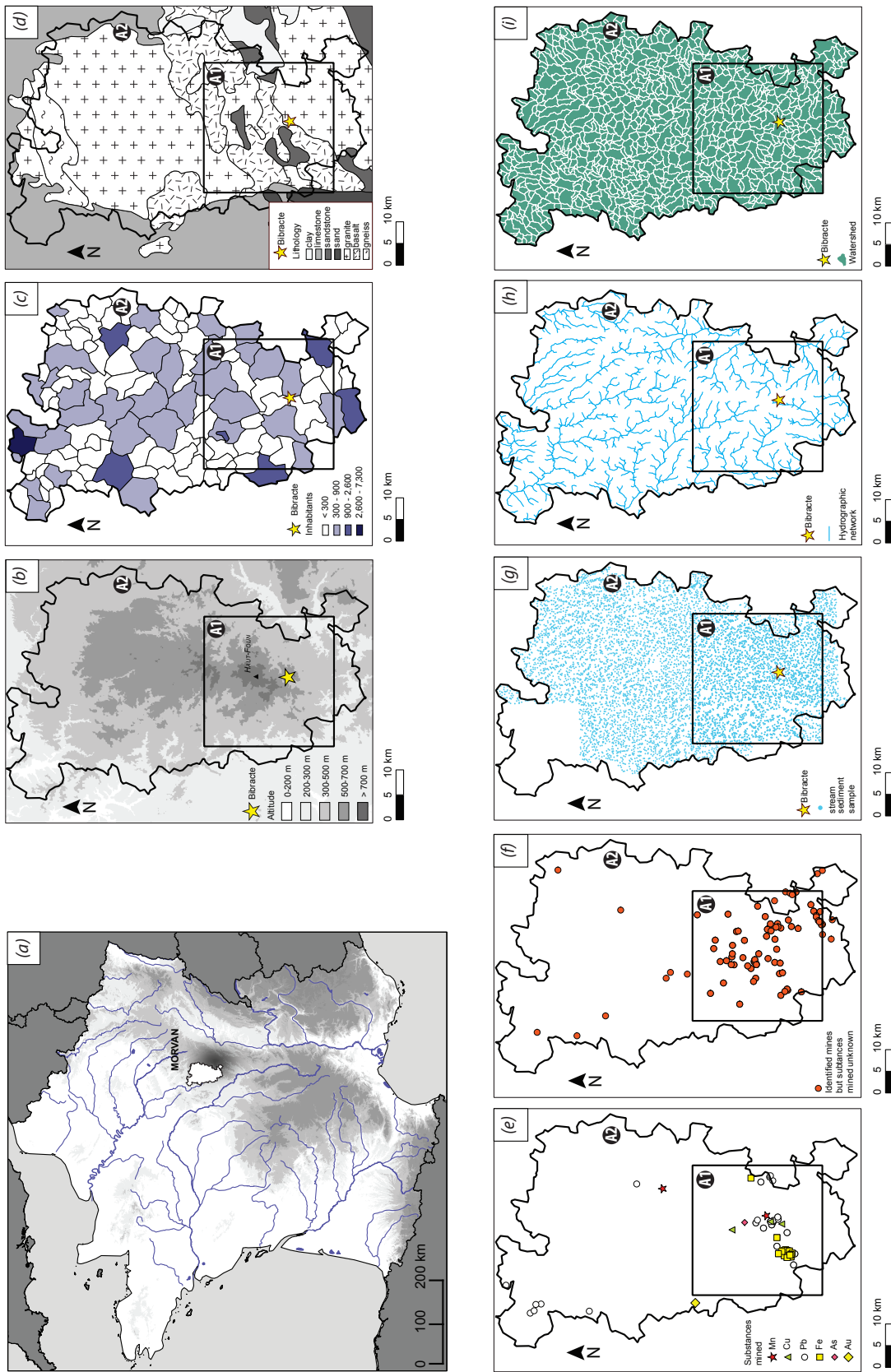


Figure IV.1.1. (a) Location of the Morvan in France; (b) digitised elevation model; (c) population for each of the 17 communes in the Morvan Regional Nature park; (d) lithological map; (e) map of the mining sites for which the nature of minerals exploited is known or assumed with a minimum of confidence; (f) map of the mining sites for which the nature of minerals exploited is unknown; (g) location of streambed sediment sampling by the BRGM; (h) hydrographical network drawn from the DEM; and (i) reconstructed sub-watersheds. A1 corresponds to the limits of the pilot area and A2 to the Morvan Regional Nature Park.

IV.1.3. Materials and methods

IV.1.3.1. Archaeological prospection

A pedestrian prospection campaign was systematically undertaken over the 30 x 30 km² pilot area to obtain the most exhaustive possible inventory of the zones where mining and metallurgical activities have taken place (Tamas, 2004; Gourault, 2009). It was mainly carried out in winter because the limited presence of vegetation facilitated the identification of potential zones of interest. Each discovery was geo-referenced using a GPS device (Figure IV.1.1e-f). The presence of dumps, platforms, or other work remains was systematically recorded. Some of the most representative remains were studied in greater detail by establishing a microtopographic record of their profiles.

IV.1.3.2. Mineralogical data

The nature of mineral substances formerly exploited was obtained from textual sources when available. Otherwise, samples from past exploitation tailings or outcrops were collected. Whenever possible, mineralogical species were identified using a binocular microscope and the nature of the exploitation was hypothesised.

IV.1.3.3. Geochemical data

From 1975 to 1985, the BRGM performed a comprehensive inventory of mineral substances over the whole French territory, and more particularly in the Massif Central (Lambert, 2005). The national stream sediment sampling campaign led to the collection of 7,080 samples within the boundaries of the MRNP. The extreme north-western part of the park was not sampled (Figure IV.1.1g). Within the pilot area alone, 2,581 samples were collected, resulting in a sampling density greater than 2 samples per km². The streambed sediments were sieved at 125 µm and dried. They were measured by direct current plasma for elemental compositions (more than 22 elements were determined, including Pb, Zn, Cu, As, Fe and Mn; the last two expressed as oxides). The entire dataset, together with complementary information about the sampling and analytical techniques used, is freely accessible at: <http://sigminesfrance.brgm.fr>, “Géochimie Inventaire BRGM” database.

IV.1.3.4. Geochemical landscapes: treatment and mapping

A digital elevation model (DEM) was obtained from the Shuttle Radar Topography Mission (<http://www2.jpl.nasa.gov/srtm>) and corrected by AGREE DEM surface reconditioning. The first step consisted in producing a digitised river network of the Morvan (Figure IV.1.1h). Sub-watersheds were constructed using ArcHydro tools 2.0, an extension of ArcGIS 10. Note that it was not possible to create as many watersheds as streambed sampling points because of the low DEM resolution. The number of drainage basins had to be reduced to 1,103 units for the entire MRNP, and 332 for the pilot area as depicted in Figure IV.1.1i. Mapping and subsequent calculation used Quantum GIS free software (<http://www.qgis.org>). Statistics, including EDA and fractal treatments, were performed using the free R software (<http://www.r-project.org>) and functions implemented in the rgr and StatDA packages, described in Reimann et al. (2011b).

IV.1.4. Results and discussion

IV.1.4.1 Spatial distribution and types of extraction works

A total of 109 mining sites was identified over the 30 x 30 km² pilot area (Figure IV.1.1e-f), excluding the mines exploited for U, F or Ba, which present no interest from an archaeological perspective. Their spatial distribution is slightly but significantly clustered (Nearest Neighbour Index = 0.76, $p < 0.01$), because faults and fractures, together with lithology, mainly control their presence (Gourault, 1999). Three types of structures are present at these mining sites (Figure IV.1.2). Trenches often follow mineralised veins ($n=110$, Figure IV.1.2a). Their depth ranges from 2 to 15 m, while their length ranges from about 20 m to 800 m and follows a log-normal distribution, indicating a majority of short trenches (Figure IV.1.3a). Most of them possess a NNW-SSE orientation (Figure IV.1.3b). Pits and funnels (ca. 3-15 m of diameter) are generally adjacent to the trenches (Figure IV.1.2b). They could correspond to small shafts partially filled, or prospection works undertaken before extending the exploitation. Cirques are also present, sporadically ($n=15$, Figure IV.1.2c). All three types can be found together at the same mining site, and mine-clearings often hem the structures. Hydraulic management works, such as channels, reservoirs or embanking, were also frequently recognised.

Various mineral species were identified in most of the exploitation tailings and associated outcrops. When (argentiferous) galena is very abundant in dumps, silver/lead exploitation is hypothesised. Similarly, iron mining is presumed in areas exceptionally rich in pyrite or iron oxide. Locally, cassiterite, tennantite or tetrahedrite were recognised, which might suggest tin and copper mining. Some auriferous arsenopyrite was also occasionally found.

In addition to the high diversity of minerals found, the situation is complicated by the fact that most of these sites may have experienced polymetallic exploitation, possibly operating in several successive phases. Despite these difficulties, the nature of the exploited metals was ascertained for 39 sites (out of the original 109), including 20 sites with lead (and possibly silver) mining and 15 sites where iron was primarily exploited (Figure IV.1.1e). Both Mn and As are known to have been mined with more or less success in at least two places. The final two sites were presumed to be Cu mines. This attribution, which is essential for the remainder of the study, was made with a relatively high level of confidence, either when the field evidence was clear, or better still, when textual archives provided valuable technical details. The nature of the mineral substances exploited could not be determined, or even suggested, with reasonable confidence for the remaining 70 sites, because no ores were found, or because no particular mineralogical species dominated in dumps (Figure IV.1.1f). No relationship was observed between the types of structures and the nature of the mineral substances exploited. Although no systematic pedestrian prospection was undertaken throughout the entire park (area A2), the mines known from other sources are included in Figure IV.1.1e-f.

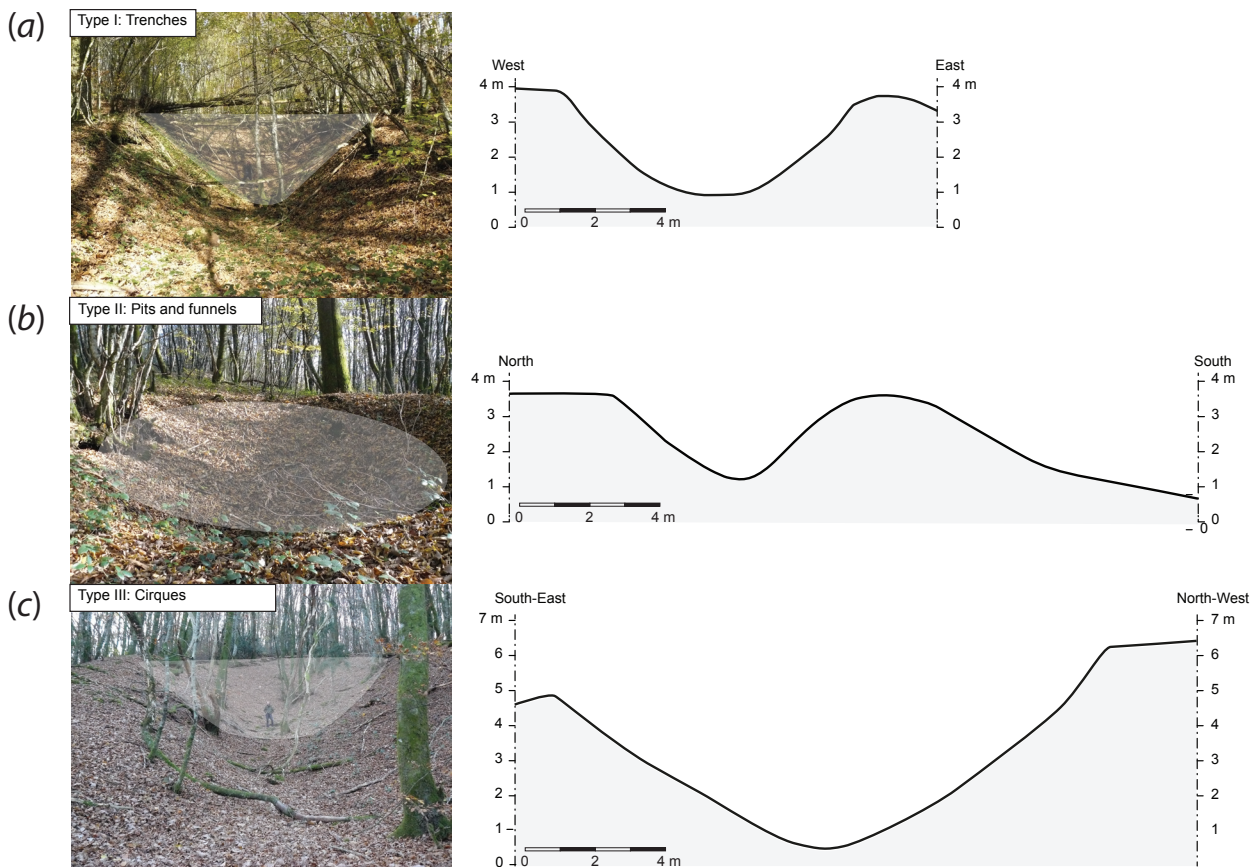


Figure IV.1.2. Typology of mining structures. (a) trenches, (b) pits and funnels, and (c) cirques.
The corresponding topographical profiles are shown next to the photographs.

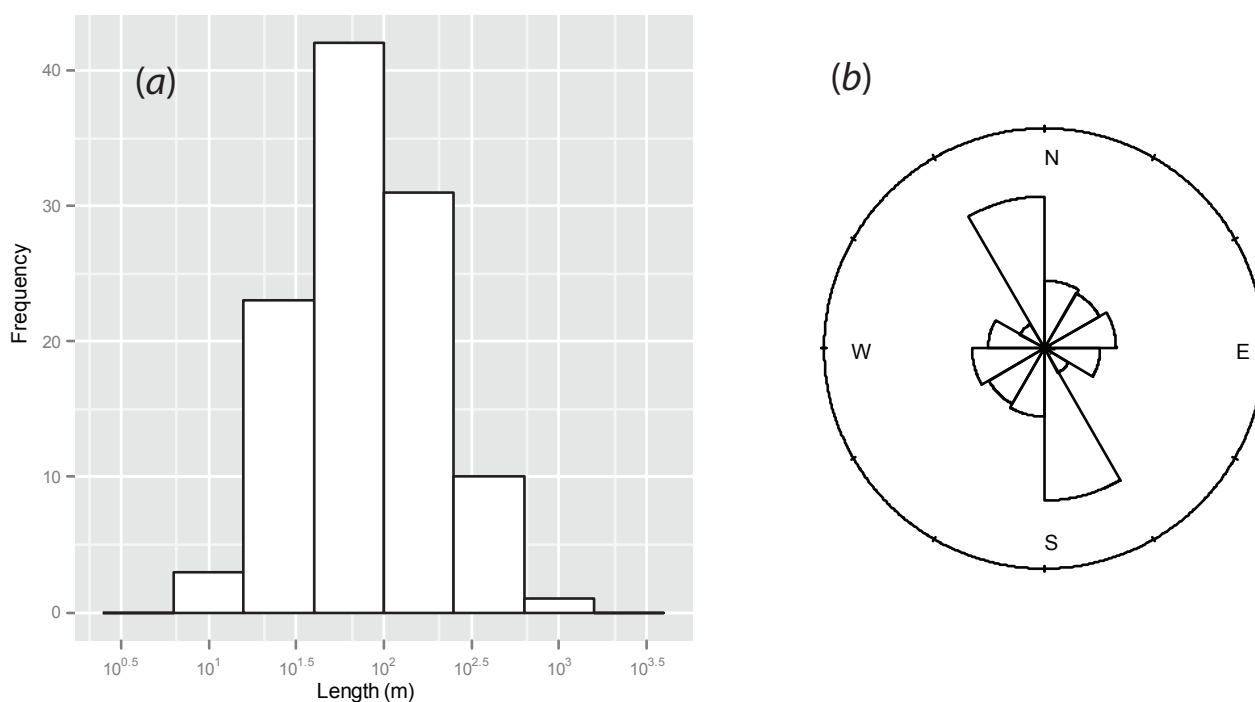


Figure IV.1.3. (a) Length frequency distribution of the 110 trenches; note that the X-axis is represented with a logarithmic scale; (b) orientation of trenches.

Except for the 19th and 20th centuries AD, the temporal framework of the mining activities in the region is only partly known. The few metallurgical vestiges (slags or furnaces) are mainly associated with iron smelting. In any case, their scarcity suggests small-scale production. Slags including charcoals were found at the Corseries, ca. 10 km west of Bibracte, and at the sites of La Combe des Vaux, Bois Jobard, La Combe du Four, and Les Grands Champs, located between 20 and 40 km outside and north of the pilot area (Table IV.1.1). One radiocarbon analysis yields a medieval date between the 11th and the 12th centuries AD. The others provide dates between the 2nd and 6th centuries AD, corresponding to Antiquity and the First Medieval Age, but long after the Aeduan occupation. At les Corseries, however, massive dumps are crossed by a Gallo-Roman road (Gourault et al., 2012). A Celtic medal has been found nearby, in a former mining gallery, now collapsed (Charleuf, 1864). Moreover, a mining trench recently excavated by Cauuet & Boussicault (2006) at Bibracte seems to extend underneath the walls of the *oppidum*. It is filled by material dating from the 1st century BC. All these clues unambiguously demonstrate local metal exploitation during the Aeduan occupation, despite the absence of radiocarbon dates for the Celtic period. This is in good agreement with previous environmental studies, which already suggest local mining in Prehistoric times on the basis of the amount of metals deriving from mining and/or metallurgy, atmospherically deposited in peat bogs situated nearby (Monna *et al.*, 2004; Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007; Forel, 2009).

Table IV.1.1. Radiocarbon dating of charcoal trapped in slags.

Type of object dated, location, uncalibrated date, and calibrated dates (using Oxcal v4.2.2, Bronk Ramsey, 2009 and Atmospheric data from Reimer *et al.*, 2009) with ranges corresponding to an uncertainty of 95%.

Location	Laboratory label	¹⁴ C BP	Calibrated dates
Corseries-Sud	Poz-41705	1785 ± 30 BP	133 - 335 AD
Corseries-Sud	Lyon-9030	1670 ± 30 BP	258 - 430 AD
Combe des Vaux	Lyon-9033	1685 ± 30BP	257 - 422 AD
Bois Jobard-Est	Lyon-9036	1565 ± 30 BP	422 - 561 AD
Bois Jobard-Est	Lyon-9037	1545 ± 30 BP	428 - 583 AD
La Combe du Four	Lyon-9034	1560 ± 30 BP	424 - 565 AD
Les Grands Champs	Lyon-9032	970 ± 30 BP	1016 - 1155 AD

IV.1.4.2. Geochemical data of stream sediments

Concentrations in Pb, Zn, Cu, As, Fe₂O₃ and MnO for the streambed sediments collected in the pilot area vary widely, as shown in Table IV.1.2. They can reach high values, as for instance almost 1,200 mg kg⁻¹ for Pb, and 1,300 mg kg⁻¹ for As. When concentrations were below the limit of detection (LOD), it was decided to affect values corresponding to 75 % of the LOD (Baxter, 2003). As expected, skewness for Pb, Zn, Cu, As, and MnO is very positive, revealing asymmetric distributions. Once log-transformed, the data tend to be more compatible with normal law, as shown by changes in skewness. However, the original Fe₂O₃ distribution does not strongly differ from the normal model.

Table IV.1.2. Descriptive statistics: min, max, mean, median and skewness for Pb, Zn, Cu, As, Fe₂O₃ and MnO.

LOD for limit of detection. Q1 and Q2 correspond to the 1st and the 3rd quartile, respectively. Between parentheses, the skewness after log-transformation; without transformation otherwise.

	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)
LOD	10	10	10	20	0.1	0.01
Min	<10	20	<10	<20	0.4	0.01
Q1	44	79	11	21	2.5	0.04
Median	56	102	12	38	3.3	0.06
Mean	72	113	16.8	50.1	3.37	0.066
Q3	76	133	18	61	4.1	0.08
Max	1188	660	516	1305	15	0.65
Skewness	7.0 (1.36)	2.8 (0.27)	10.7 (1.3)	9.0 (0.45)	0.87 (-0.63)	3.64 (-0.08)

IV.1.4.3. Building prospectivity maps

Exploratory Data Analysis. In geochemical prospecting, the point is to determine thresholds allowing anomalies to be delineated from the local geochemical background, which is often difficult to define (Reimann & Garrett, 2005). Several procedures have been developed to accomplish this essential and far from trivial step. One of them, namely the EDA approach developed by Tukey (1977), is statistically robust to the presence of outliers and analytical errors. It consists in a set of descriptive statistics combined to graphical tools used to perceive the structure of the data (details can be found in Carranza, 2009). The Tukey boxplot graphically displays, for uni-element geochemical data, the median (quartile Q2), the lower hinge (LH, quartile Q1), the upper hinge (UH, quartile Q3), as well as the hinge width (HW, also called interquartile range IQR, defined as Q3-Q1) (Figure IV.1.4). The lower and upper inner fences, LIF and UIF, respectively, are the first boundaries beyond which observations are considered as outliers. They are defined as $LIF = LH - (1.5 * HW)$ and $UIF = UH + (1.5 * HW)$. Two other boundaries, the lower and upper outer fences, LOF and UOF, respectively, are used to define extreme outliers: $LOF = LH - (3 * HW)$ and $UOF = UH + (3 * HW)$. Traditionally, the minimum and maximum values inside the inner fences may also be represented as upper and lower whiskers (UW and LW, respectively): $UW = \max(X[X < UIF])$; $LW = \min(X[X > LIF])$. For EDA-based mapping, data are divided into 7 groups: (i) from Min to LOF, for extremely low background, (ii) from LOF to LIF, for low background, (iii) from LIF to Q1, (iv) from Q1 to Q3, for the middle 50%, (v) from Q3 to UIF, (vi) from UIF to UOF, for near (high) outliers, and (vii) from UOF to Max, for extreme outliers (Figure IV.1.4).

As only 26 samples were collected in the clay, 21 in the limestone, and 4 in the sand unit, these samples were excluded from further analysis. A transformation procedure was applied to the remaining geochemical data, before computing thresholds, to make the different populations comparable (Yusta *et al.*, 1998):

$$Z_{i,j} = \frac{X_{i,j} - med_{i,j}}{MAD_{i,j}} \quad (\text{eq.1}),$$

where $Z_{i,j}$ represents the standardised data values for the element i of the lithology j . The MAD_j , namely Median Absolute Deviation, is somewhat equivalent to the standard deviation (Tukey, 1977), and is defined as $MAD_{i,j} = \text{med}[|X_{i,j} - med(X_{i,j})|]$, where med represents the median. With such a transformation, however, half the values are negative and cannot be log-transformed, as recommended by Reimann *et al.* (2011b) for strongly skewed data. That is why another transformation was performed to make all values greater or equal to 1:

$$z_{i,j} = 1 + Z_{i,j} - \min(Z_{i,i}) \quad (\text{eq.2}),$$

Uni-element geochemical data, except iron, were then log-transformed and pooled, $z_{\text{pooled}}(i)$. Thresholds were computed on the basis of the Tukey subdivisions. The streambed sediment samples were mapped using the Tukey symbols (Figure IV.1.5 left). Catchment basin polygons were coloured by considering only the two highest (incongruent) categories: the near and far positive outliers (Figure IV.1.5 right). When several stream sediment samples belonged to the same catchment, the maximum value was affected to the whole drainage basin.

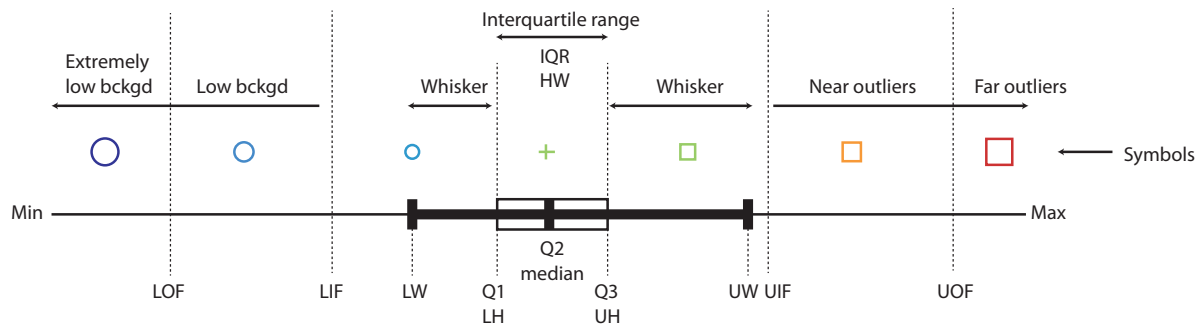


Figure IV.1.4. Boxplot of an idealised population.

Symbols used for geochemical mapping are also reported. LH: lower hinge (Q1), UH: upper hinge (Q3), HW: hinge width (interquartile range IQR), LIF: lower inner fence, LOF: lower outer fence, UIF: upper inner fence, UOF: upper outer fences, UW: upper whisker, LW: lower whisker.

Fractal-based prospectivity maps. Briefly, the fractal approach consists in an improvement with respect to the empirically-driven exploratory analysis of geochemical anomalies described above, as it integrates the spatial correlation of geochemical data and the scale-independent features of geochemical landscapes (Cheng *et al.*, 1994; Cheng, 1999). Fractal models are based on the fact that geochemical distribution patterns result from numerous geological processes, which have taken place at different rates, and different temporal and geographical scales. Interestingly, the resulting geochemical landscape may be viewed as an object presenting a fractal dimension (Cheng *et al.*, 1994, 1996; Carranza, 2009). Many fractal models exist, such as number-size, perimeter-area, concentration-distance, or power spectrum area (Li *et al.*, 2003; Hassani *et al.*, 2009). The concentration–area model (C-A model) developed by Cheng *et al.* (1994) was selected for the present study, as it is one of the most widely used in mineral prospecting. Basically, a map of the element of interest is produced by interpolating the point data using an Akima interpolation algorithm (Akima, 1970). Contours of concentration r_i are computed and their respective areas, $A_i(r > r_i)$, where r is greater than r_i , are calculated. Paired r_i and A_i values should theoretically satisfy a power-law relation:

$$A_i(r > r_i) = cr_i^{-D},$$

where c is a constant and D , the fractal dimension for the C-A model. Plotted on a $\log(A_i)$ vs $\log(r_i)$ diagram, the set of points (r_i, A_i) may define either one straight line, indicating a single fractal dimension D , or several segments, involving a multifractal model. In this latter case, the breaks (or inflection points) in slope limiting different populations can be used as cut-off points to separate background and anomaly concentration values into two or more distinct categories.

The left part of Figure IV.1.6 depicts the concentration-area plots for As, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn, while threshold interpretations obtained after fractal analysis are summarised in Table IV.1.3. As with the EDA approach, the drainage basins were coloured, to highlight the following positive categories: high background, low anomaly and high anomaly. The colour affected to each area is that of the individual displaying the highest concentration.

Table IV.1.3. Interpretation of ranges based on thresholds defined by concentration-area fractal analysis for the pilot area (A1).

Range	As (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
Very low background	-	-	≤2	≤0.03	≤35	≤64
Low background	≤35	≤14	2-3.3	0.03-0.07	35-47	64-96
Background	[35	14-107	3.3-7.36	0.07-0.28	47-200	96-330
High background	-80]	107-153	>7.36	0.28-0.32	200-288	>330
Low anomaly	80-280	153-280	-	>0.32	288-457	-
High anomaly	>280	>280	-	-	>457	-

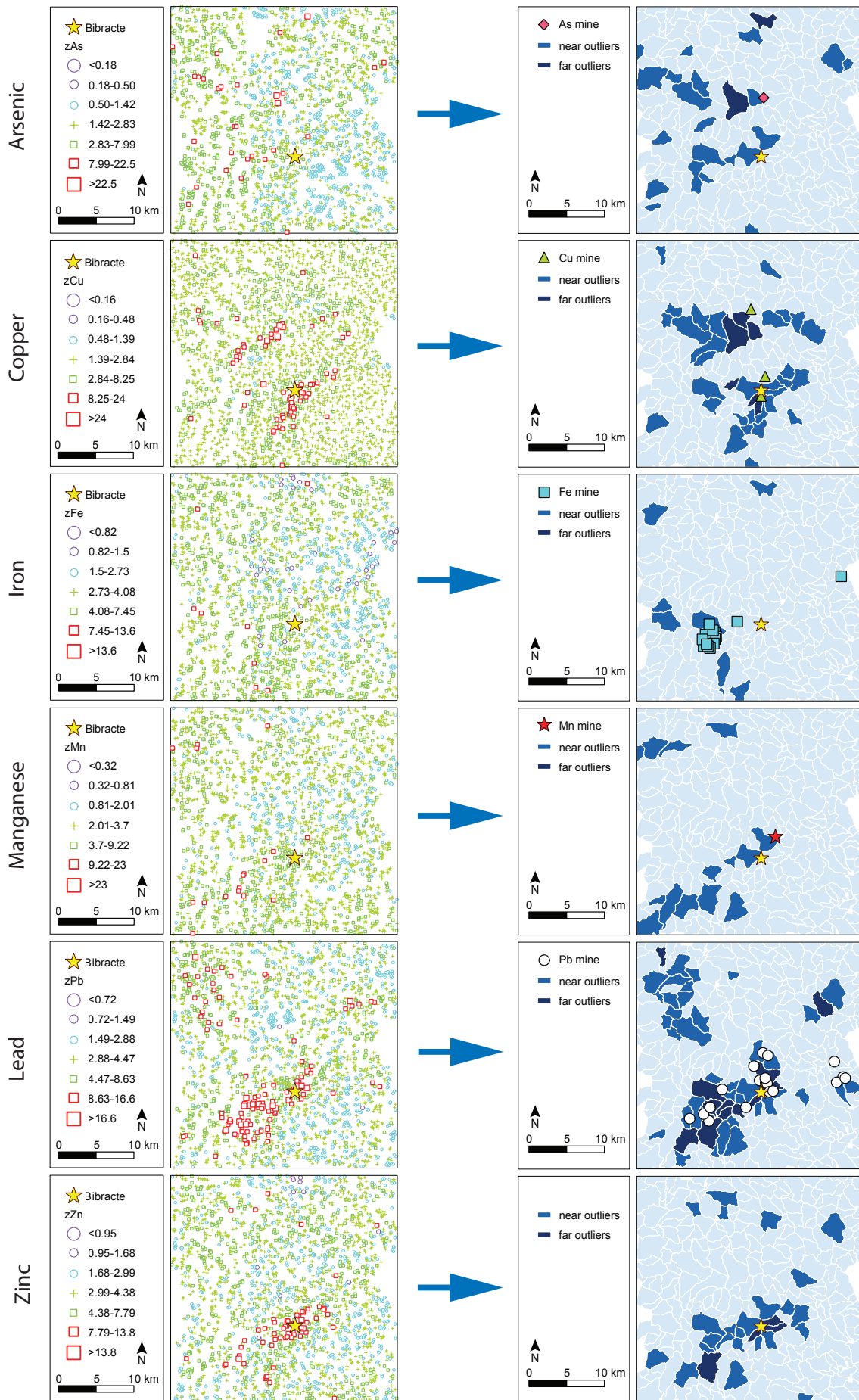


Figure IV.1.5. Spatial distribution of As, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn (pilot area A1)-EDA approach. Left: mapping based on boxplot-defined classes (EDA approach) computed from the pooled transformed z -pooled(i) values ($i = As, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn$). Right: mapping based on catchment basin polygons; only the near and far positive outliers are considered.

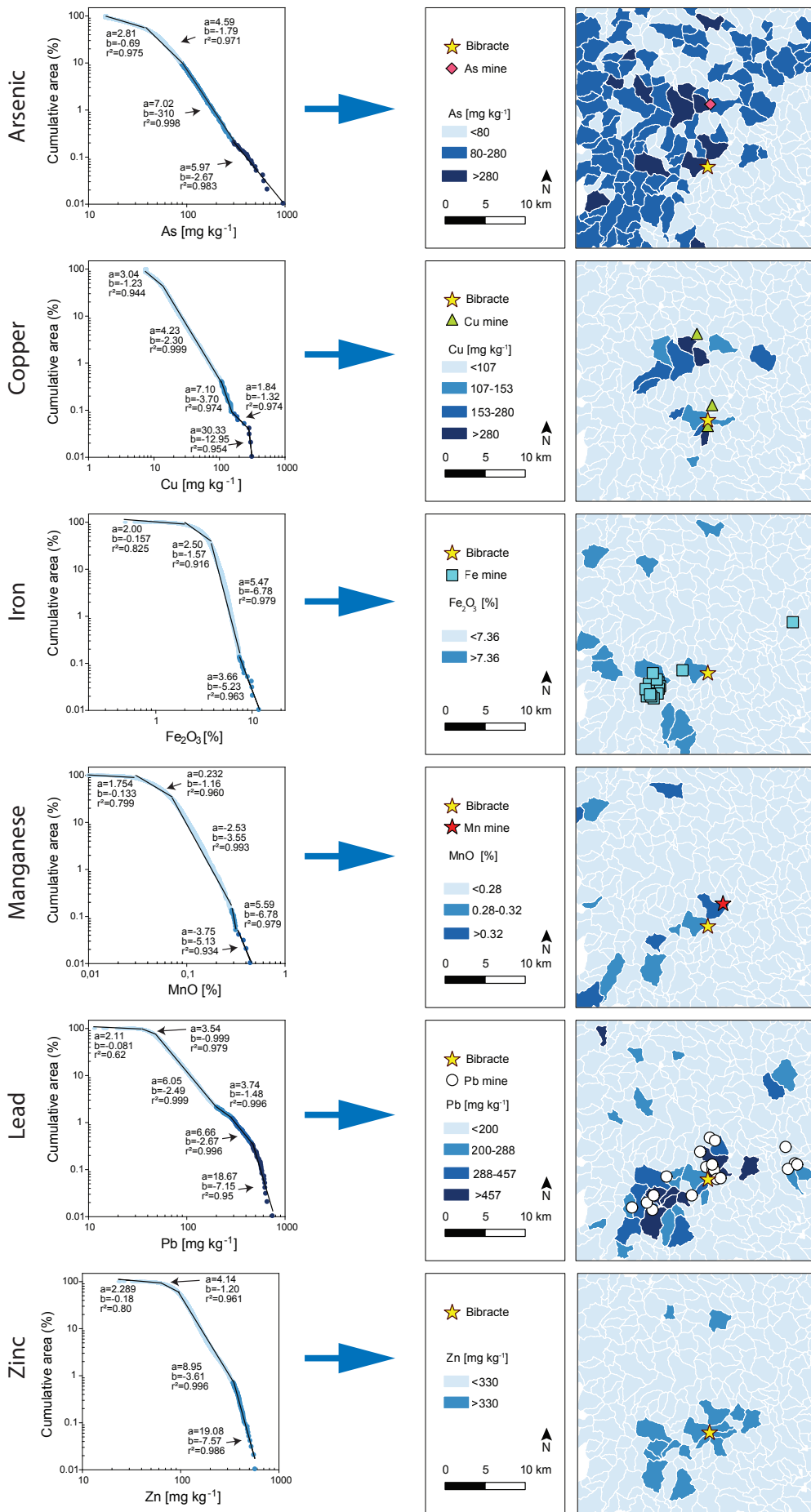


Figure IV.1.6. Spatial distribution of As, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn (pilot area A1)-fractal approach. Left: threshold determination using fractal analysis; relationships between areas and concentrations in a log-log plot; solid lines are computed by least squares fitting through linear parts of plots as recommended by Carranza (2009); a change in slope indicates a change in fractal dimension and represents a threshold. Right: mapping based on catchment basin polygons; categories from high background and above are considered.

IV.1.4.4. Evaluating EDA- and fractal-model-based prospectivity maps on the pilot area

Interestingly, EDA and fractal-based approaches produce very similar maps for Fe, Mn, Zn, and to a lesser extent for Pb (Figure IV.1.5-6). For this latter element, a notable difference is the presence of an anomalous area situated in the NW of the EDA map, which is not so clearly depicted by the fractal analysis. Although comparable, Cu and As maps exhibit different degrees of anomaly demarcation (Figure IV.1.5-6): EDA procedure delineates more anomalous areas for Cu than the C-A method, whereas the situation is reversed for As. These discrepancies probably result from the difficulty of establishing clear thresholds for Cu and As from their respective C-A plots. Most of the anomalies occur along a corridor oriented NE-SW, which is clearly depicted by the EDA point pattern (see Figure IV.1.5 left part, for Cu, Pb and Zn). This corridor essentially corresponds to sedimentary and volcano-sedimentary formations (Figure IV.1.1d). In any case, the anomalies identified cannot be explained by modern industrial and/or urban effluents, as the areas concerned are very sparsely inhabited (Figure IV.1.1c), and almost free from polluting anthropogenic activities. As the spatial distributions of Mn and Fe are not correlated, it is likely that Cu, Pb and Zn anomalies cannot only be driven by scavenging of Mn- and Fe-oxides. A more obvious explanation should be sought from (i) natural metal enrichments, possibly due to the presence of ore bodies, combined or not with (ii) mechanical erosion or leaching of slag heaps, workshop grounds, and cleansing dumps, which may durably contaminate the aquatic environment, long after mining has ceased, as already demonstrated elsewhere in the Massif Central (Monna *et al.*, 2011).

Before evaluating the pertinence of the maps produced, it is important to remember that the total surface of the anomalous areas is overestimated because the maximal concentration value was applied within each drainage basin. From an archaeological point-of-view, our working hypothesis is that there is a greater probability of discovering former mines in these “extended” watersheds than in surrounding areas. This hypothesis cannot be formally tested for Cu, As and Mn, because the number of known exploitations of these types within the pilot area is low: only one As mine, mentioned in the archives, 3 supposed Cu mines, and 1 known Mn exploitation. It is noteworthy however that these mines always occur within or close to watersheds recognised as anomalous (Figure IV.1.5-6, right). Arsenic is generally used as a pathfinder for geochemical exploration, as it may reveal the presence of Au, Ag and other precious metals in epithermal and mesothermal deposits (Weissberg, 1969; Henley, 1985). During sub-aerial oxidation, As, a mobile element contained in sulphide ore minerals, is released in surface environments, and may produce anomalous concentration dispersion trends, which help in detecting ore bodies (Hale, 1981).

Within the pilot area, arsenic is present at a high level (geometric mean = 37.8 mg kg⁻¹), and can reach extremely high concentrations (ca. 1300 mg kg⁻¹). For comparison, the median arsenic concentration for streambed sediments in Western Europe is only about 6 mg kg⁻¹ (FOREGS, 2005). Values as high as those measured in the Morvan are therefore generally ascribed to mineralisations and mining activities. Although geologically significant, they probably do not occur in association with Au. Indeed, there is no field evidence of clear Au potential in the Morvan, except some fruitless exploitation attempts, which took place during the early 20th century at Dun-sur-Gandry, near the pilot area (Durante & Durante, 2007). Originally, Au extraction was motivated at that place by one single analysis, which provided exceptionally high gold and silver contents of 52 g ton⁻¹ in chalcopyrite and 450 g ton⁻¹ in galena, respectively. Unfortunately, all further complementary works were much less encouraging, leading to the quick and definitive collapse of the company involved in this exploitation (Durante & Durante, 2007). Gold washing in the Morvan rivers is known to be broadly unproductive, or at best marginal, unlike some other places in France where Au has been exploited since Prehistory (Cauuet, 2001, 2004). Although iron mines are mostly located in areas slightly anomalous in iron content, prospectivity mapping is probably not well adapted to the discovery of this kind of activity because Fe, a major constituent of the continental crust, is present at high concentration in a wide variety of environments. As a result, anomalies are difficult to detect in weathering products, such as streambed sediments. Lead offers a much better opportunity of testing the predictability of the maps built. Twenty Pb mines have been discovered within the pilot area, yielding a suitable dataset for a statistical validation. Prediction-rate diagrams, expressing the percentage of mines discovered as a function of the percentage of areas prospected, can be computed (Figure IV.1.7a and b). The models developed are then compared with a complete spatial randomness (CSR) model, where chances of discovery are just accidental. Whatever the procedure chosen, ~70 % of Pb mines are discovered by prospecting only ~15-20 % of the whole zone (i.e. the surface presenting a mining potential, Figure IV.1.7a and b), and almost all the mines are found by only scanning 50 % of the area, which is statistically much better than a CSR (Kolmogorov-Smirnov test, $p < 10^{-6}$). This clearly demonstrates the remarkable gain of the proposed approach in terms of time, effort and money saved, for any archaeological prospector. The results of this pilot study indicate that past societies discovered and mined the main mineral resources of the area.

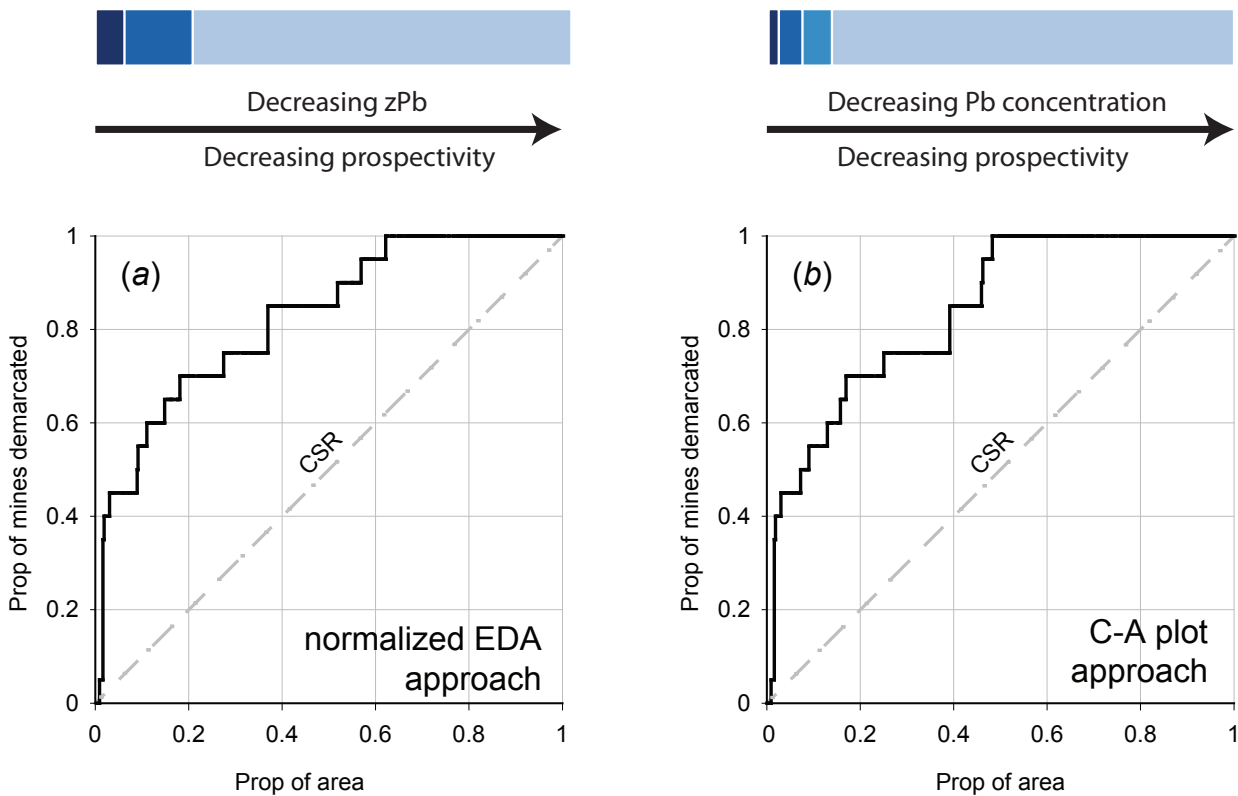


Figure IV.1.7. Prediction-rate diagrams.

Proportion of mines demarcated by predictions as a function of the proportion of study area prospected, starting from the most prospective areas. (a) cross-validation for normalised EDA-based approach; (b) cross-validation for CA-plot, fractal-based model. The colour code is the same as the one depicted in Figure IV.1.5 and 6; CSR for complete spatial randomness model.

IV.1.4.5. Extending prospectivity maps to the entire park area (A2)

The EDA model (including the lithological adjustments as described above) was privileged in the following because derived thresholds are less subject to interpretation than those obtained by fractal-based analysis. In any case, both procedures produce approximately the same maps for all Morvan Regional Nature Park data (Figure IV.1.8, see also Figure IV.1.9 and Table IV.1.4 for threshold interpretation). When geochemical data are available, attested mines appear in anomalous areas, as for example the lead mine of Alligny-en-Morvan located NE of the park (Figure IV.1.8a), which is known to have been mined sporadically during the 17th, 18th and 20th centuries with more or less success. See also the gold mine of Dun-sur-Gandry, discussed above, and located close to the western border of the park (Figure IV.1.8c).

Table IV.1.4. Interpretation of ranges based on thresholds defined by concentration-area fractal analysis for the whole Morvan Regional Nature Park (A2).

Range	As (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
Very low background	-	≤13	≤2	≤0.03	≤31	≤51
Low background	≤30	13-34	2-3.7	0.03-0.07	31-50	51-86
Background	[30	34-70	3.7-8.8	0.07-0.44	50-210	[86
High background	-60]	70-82	>8.8	0.44-0.50	210-317	-450]
Low anomaly	60-213	>82	-	>0.50	317-463	>450
High anomaly	>213	-	-	-	>463	

Most of the mines, for which the nature of the minerals exploited is unknown, lie within drainage basins characterised by lead or copper anomalies, or both (Figure IV.1.8a and b). The probability of lead and/or copper mining is therefore high for these sites. Iron extraction, which does not leave any clear fingerprint within the geochemical landscape, must nevertheless not be underestimated. It is probably the most frequent type of mining at the scale of the Morvan massif. Similarly, Sn concentrations, although measured by the BRGM, were most of the time below the detection limit, so that possible tin mining was not explored by geochemical mapping in the present study. However, significant alluvial tin mining, including large hydraulic installations, occurred near Autun, located just a few kilometres SE, in a valley bordering the massif (Cauuet *et al.*, 2006).

Many studies have already shown the validity of combining environmental geochemistry and archaeology in various contexts (e.g. Mighall *et al.*, 2002; Grattan *et al.*, 2007; Forel *et al.*, 2010; Breitenlechner *et al.*, 2010). The present paper confirms that the study of the geochemical imprints left on their environment by former societies working on metals can be mutually enriching for both archaeologists and environmental researchers.

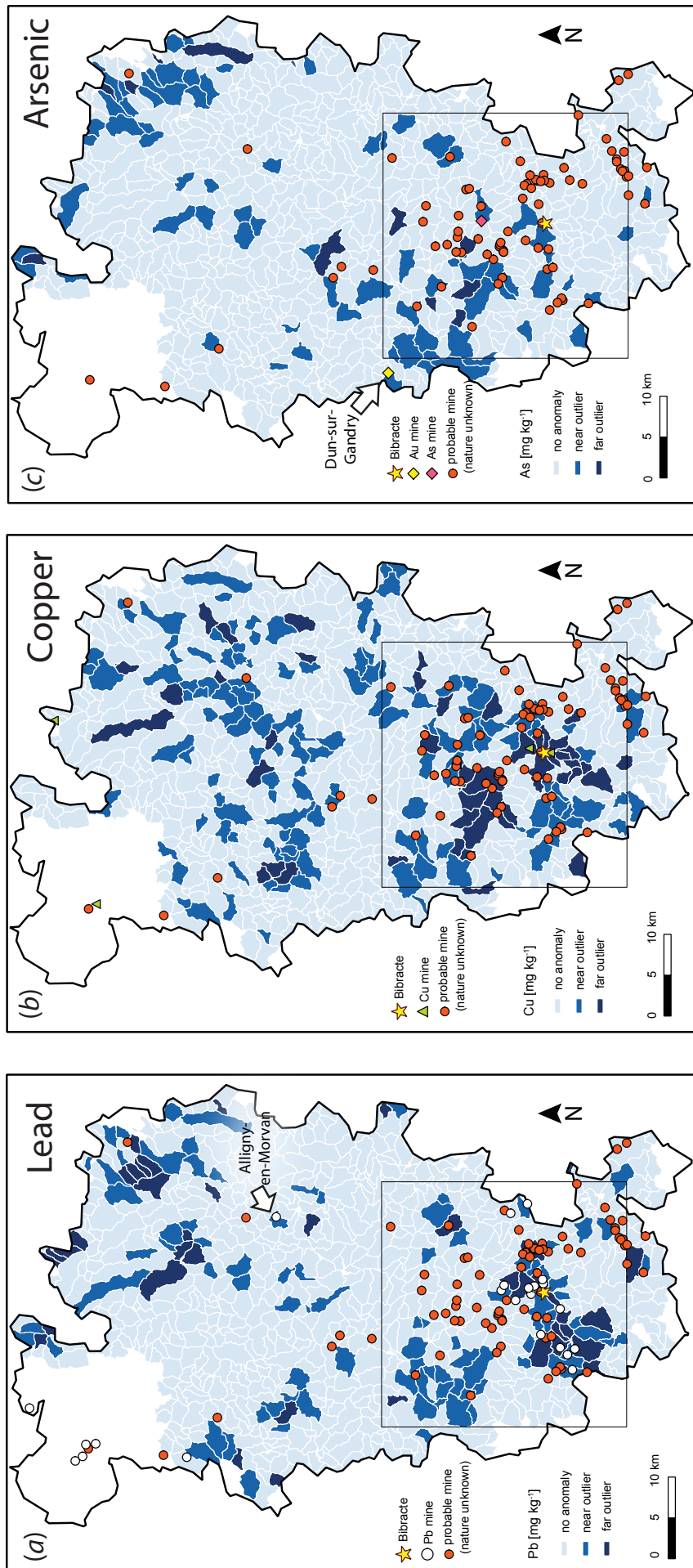


Figure IV.1.8. Prospectivity maps based on EDA for (a) Pb, (b) Cu and (c) As, over the whole Morvan Regional Nature Park.

Blank areas correspond to zones where geochemical data are lacking. Symbols correspond to known mines and mines where the nature of the substance exploited is unknown. Note that when calculated from all Morvan Regional Nature Park data, the prospectivity maps of the pilot area A1 are not exactly the same as in Figure IV.1.5, but remain comparable.

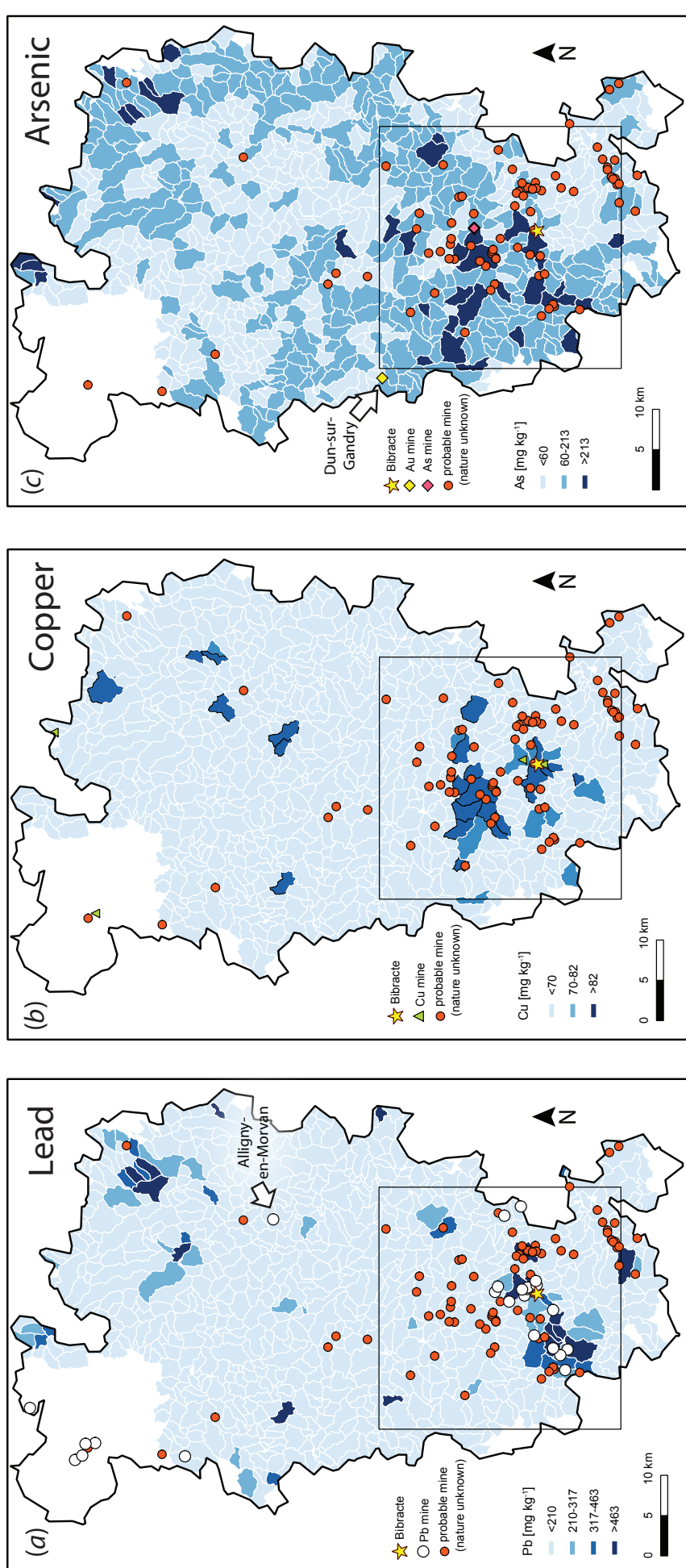


Figure IV.1.9. Prospectivity maps based on CA-plot for (a) Pb, (b) Cu and (c) As, over the whole Morvan Regional Nature Park. Blank areas correspond to zones where geochemical data are lacking. Symbols correspond to known mines and mines where the nature of the substance exploited is unknown. Note that when calculated from all Morvan Regional Nature Park data, the prospectivity maps of the pilot area A1 are not exactly the same as in Figure IV.1.6, but remain comparable.

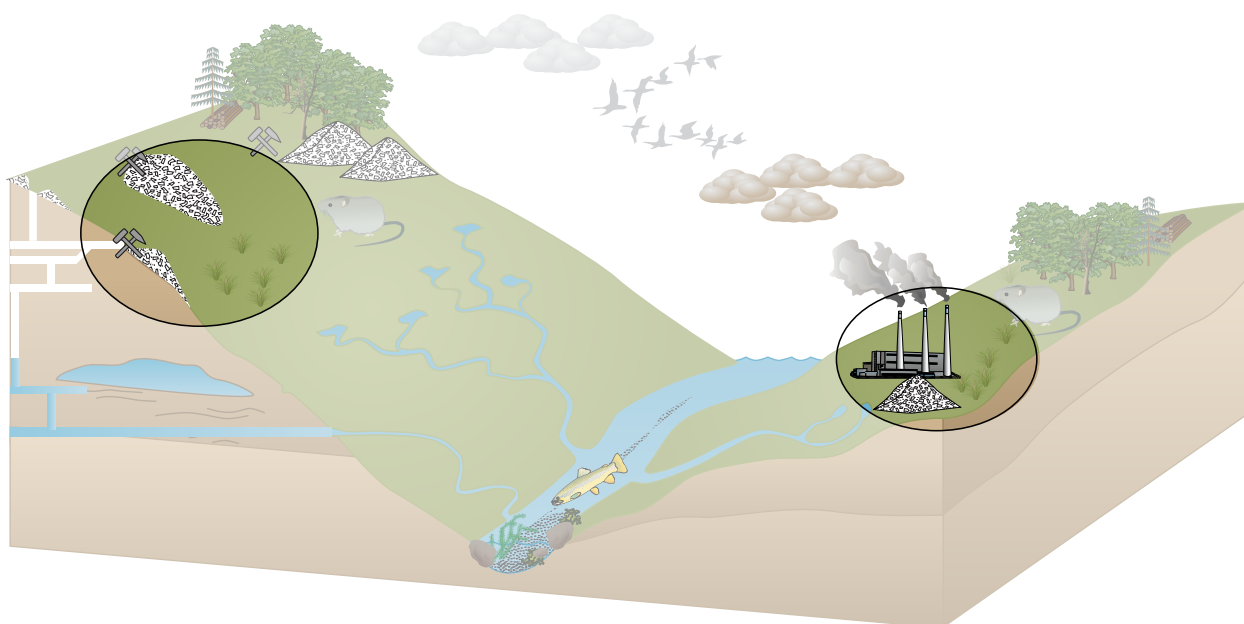
IV.1.5. Conclusion

The tens of thousands of geochemical analyses performed on streambed sediments during the 1970s-1980s to make an inventory of mineral substances can be advantageously exploited today to target areas where former mining may have taken place. In our case, both EDA and fractal-based models produce similar prospectivity maps, which greatly surpass the probability of making any such findings by chance. Once mastered, the whole procedure takes at most only a few days, and can therefore save a considerable amount of time, effort and, as a consequence, money for any archaeological prospector working in the field of past mining. Technically, there is no real obstacle to the application of the methodology proposed here as: (i) the software and associated packages are freely available from the web, as well as the original dataset (at least in France), and (ii) the mathematical skills required are basic and easily acquired. Besides favouring the discovery of new sites, the resulting maps may help in better hypothesising the nature of the mineral substances mined, when field or textual evidence is lacking. Obviously the method described here is a first step before a more conventional archaeological investigation, which is necessary to reveal the phases and the techniques of exploitations, the organisation of works and their relationships with populations living nearby, etc. It should also be kept in mind that a positive anomaly is not always accompanied by mining works, either because the area has not been recognised in the past as potentially productive, or because the technical skills needed for exploitation were not available at that time. In contrast, there is little chance of finding mines of any importance in areas characterised by very low prospectivity potential. Interestingly, the *oppidum* of Bibracte is situated at the centre of an area presenting a high potential for lead and copper, which has been exploited to the utmost. As previously suggested, the attractiveness of mineral resources was probably involved in the installation and development of Aeduan occupation at that particular site.

En résumé ...

Ce chapitre propose un transfert de technologie, depuis la prospection minière moderne vers l'archéologie. L'objectif était donc de fournir une méthodologie orientant géographiquement la recherche des anciens sites miniers. Cette méthode tire partie des milliers d'analyses géochimiques de sédiments de rivière, réalisées dans les années 80 par le BRGM lors de son inventaire des substances minérales présentes en France. Dans le but de délimiter les anomalies géochimiques, cette base de données a été traitée suivant deux approches mathématiques : l'analyse exploratoire des données (EDA) et un modèle fractal. Des cartes de potentiel minier sont ensuite obtenues en affichant les résultats dans un logiciel SIG. Les environs de l'*oppidum* celte de Bibracte, dans le Massif central, sont connus pour avoir été le lieu d'exploitations minières depuis au moins l'Age du Bronze final jusqu'à la période Moderne. Ils ont été choisis pour illustrer le potentiel de ces méthodes en archéologie. Dans un premier temps, une prospection pédestre a été entreprise dans une aire pilote autour de Bibracte afin de réaliser un inventaire exhaustif des sites miniers. Cet inventaire a ensuite été comparé aux résultats obtenus par les deux approches. Si les cartes de potentiel minier avaient été utilisées comme guide pour la prospection, nous montrons ici qu'environ 70 % des sites miniers auraient été découverts en prospectant seulement environ 15 à 20 % de la zone. Outre les économies réalisées en termes de temps et de moyens, l'approche décrite dans ce chapitre, peut fournir des informations quant à la nature des substances minérales exploitées dans le passé. Cette information est souvent difficile à obtenir pendant la prospection et lorsqu'aucun document d'archive n'existe. Il est important de mentionner que cette approche est proposée comme étape préliminaire. Elle ne remplace en aucun cas le développement d'une étude archéologique menée avec des méthodes plus conventionnelles.

IV.2 Traçabilité des anciens sites miniers et métallurgiques au niveau des sols



Publication relative à ce chapitre :

Impact of historical mining assessed in soils by kinetic extraction and lead isotopic ratio

E. Camizuli¹, F. Monna¹, A. Bermond², N. Manouchehri², S. Besançon², R. Losno³,
F. van Oort⁴, J. Labanowski⁵, A. Pereira¹, C. Chateau⁶, P. Alibert⁷

Article soumis à *Science of the Total Environment* en juillet 2013, aujourd'hui en révision

¹UMR 6298, ArTeHiS, Université de Bourgogne–CNRS–Culture, 6 bd Gabriel, Bat. Gabriel, 21000 Dijon, France ; ²Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), Laboratoire de Chimie Analytique, 16, rue Claude Bernard, 75231 Paris Cedex 05, France ; ³UMR 7583, LISA, Universités Paris 7-Paris 12–CNRS, 61 av. du Gal de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France ; ⁴UR 251, Pessac, Institut National de la Recherche Agronomique, Centre de Versailles-Grignon, RD 10, 78026 Versailles Cedex, France ; ⁵UMR 7285, IC2MP, Université de Poitiers–CNRS, 4, rue Michel Brunet, 86022 Poitiers, France ; ⁶UFR SVTE, Université de Bourgogne, 6 bd Gabriel, Bat. Gabriel, 21000 Dijon, France ; ⁷UMR 6282, Biogeosciences, Université de Bourgogne–CNRS, 6 bd Gabriel, Bat. Gabriel, 21000 Dijon, France

Introduction

La partie précédente a permis de mettre en évidence des zones à fort potentiel géochimique dans le Parc naturel régional du Morvan (PNRM). Il convient maintenant de caractériser les sols de ces zones d'activités anciennes. Les ETMs étant naturellement présents dans l'essentiel des milieux, il convient de faire la distinction entre les éléments d'origine naturelle et ceux d'origine anthropique. Cette différence peut influencer les comportements physico-chimiques des ETMs. Les éléments d'origine naturel auraient tendance à être moins facilement disponible puisqu'ils sont présents au niveau de la structure cristalline des minéraux (Erel *et al.*, 1997 ; Teutsch *et al.*, 2001). Pour étudier l'origine de la contamination, les isotopes du plomb sont souvent utilisés. De plus, il est important de déterminer un seuil à partir duquel les concentrations sont considérées comme anormales.

Il n'existe pas de consigne particulière au niveau européen en matière de contamination des sols. Certains pays ont fixé des seuils mais ces valeurs ne permettent pas de distinguer les sols contaminés et des sols non contaminés et ne définissent pas des valeurs « normales » dans les sols. La législation française s'est basée sur les concentrations en ETMs dans les boues de station d'épuration. Elles peuvent être très élevées et leur utilisation en agriculture a entraîné, sur certaines parcelles, des augmentations de concentrations dans les horizons de surface (Gaultier *et al.*, 2003). Depuis 1997, un décret, complété par un arrêté en 1998 (France, 1998), a fixé dans les horizons de surface de sols agricoles des teneurs en ETMs au-dessus desquelles il n'est pas autorisé d'épandre des boues de station d'épuration (Girard *et al.*, 2011). Cet arrêté reprend les valeurs références de la norme AFNOR 44-041, établie en juillet 1985 (AFNOR, 1996). Pour les ETMs qui concernent la présente étude, les « seuils sols » sont : 2 mg kg⁻¹ pour le cadmium, 100 mg kg⁻¹ pour le cuivre, 100 mg kg⁻¹ pour le plomb et 300 mg kg⁻¹ pour le zinc (France, 1998). Un autre exemple est celui des Pays-Bas, où des seuils d'intervention sont fixés à 12 mg g⁻¹ pour le cadmium, 190 mg g⁻¹ pour le cuivre, 530 mg g⁻¹ pour le plomb, et 720 mg g⁻¹ pour le zinc (Lynden *et al.*, 2004). Il convient de nuancer ces valeurs puisque selon Baize (1997), il semblerait plus judicieux de fixer des « seuils d'investigation » à 0,6-0,8 mg kg⁻¹ pour le cadmium, 30 ou 35 mg kg⁻¹ pour le cuivre, 50-60 mg kg⁻¹ pour le plomb et 150 mg kg⁻¹ pour le zinc. La disponibilité des ETMs ne dépend pas seulement de leur concentration mais aussi, en grande partie, de leur spéciation. Au cours de cette étude, le parti a été pris de se concentrer principalement sur la faune terrestre et aquatique, et non sur la spéciation des éléments. Cependant, des techniques chimiques, sans renseigner sur la spéciation, permettent d'approcher la disponibilité environnementale. Une de ces techniques est l'extraction cinétique à l'EDTA.

Problématique

L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier le comportement cinétique de quatre ETMs (Cd, Cu, Pb et Zn) afin d'accéder indirectement à leur (bio)disponibilité. Les sols forestiers acides du PNRM sont particulièrement intéressants pour ce genre d'étude puisque dans de telles conditions les ETMs sont susceptibles d'être lessivés plus facilement. Ce chapitre se concentre sur le secteur de référence de Gien-sur-Cure et sur le secteur minier de La Ruchette. Ses objectifs sont au nombre de trois :

- Cartographier la distribution spatiale des quatre ETMs présents dans les sols de surface pour mettre en évidence les zones affectées par les activités minières et métallurgiques anciennes ;
- Déterminer le comportement cinétique des ETMs dans deux profils pédologiques. Trois horizons ont été analysés par extraction cinétique : les horizons A des deux profils et l'horizon B du profil contaminé pour estimer la distribution et le comportement des ETMs en fonction de la profondeur ;
- Déterminer l'origine du plomb en utilisant les isotopes du plomb mesurés dans les solutions extraites.

Encadré 9 : Fond géochimique et fond pédogéochimique naturel

Le fond géochimique correspond à la composition chimique finale d'un matériau. Quant au fond pédogéochimique naturel (FPGN), Denis Baize le définit comme étant « la concentration naturelle d'une substance dans un horizon de sol, résultant uniquement de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout rapport d'origine anthropique » (Baize, 2009). Au cours du temps, le FPGN va évoluer en fonction de tous ces paramètres et se différencier du fond géochimique local (Baize & Tercé, 2002). On parle donc bien de fonds géochimiques et de fonds pédogéochimiques naturels au pluriel, puisque cette notion varie dans l'espace. En se reportant à la littérature, les teneurs naturelles en cadmium, cuivre, plomb, et zinc dans les sols du monde sont donc très variables (Baize, 1997). Il n'est pas rare que sur des lithologies bien particulières, certaines concentrations naturelles en ETMs dépassent les seuils réglementaires, et pourraient être à tort interprétées comme des anomalies d'origine anthropique.

IV.2.1. Introduction⁴

Elevated trace-metal (TM) concentrations in soil surface horizons represent a potential threat to terrestrial and aquatic ecosystems. The accumulation of metals in soils may sometimes be of natural origin, but is often related to human activity. Many recent studies have focused on the characterisation of metal contamination in soils or sediments near to metallurgical industrial sites, whether previously or currently active (Ettler *et al.*, 2005; Aleksander-Kwaterczak & Helios-Rybicka, 2008; Oort *et al.*, 2009; Douay *et al.*, 2009).

⁴ Texte légèrement modifié d'après Camizuli *et al.*, en révision

Much less attention has been paid to archaeological mining activity, which is nonetheless known to be responsible for elevated TM levels in ecosystems (Macklin *et al.*, 1997; Pyatt *et al.*, 2000). It is therefore essential to assess long-term metal dynamics and bioavailability in soils from historically contaminated sites.

Soils are highly complex, requiring sophisticated modelling of pollutants, focusing particularly on their incorporation into biota (Oort *et al.*, 2006; Pajak & Jasik, 2011). Several methods based on the use of chemical reagents have been developed to estimate the chemical forms (speciation) by which TMs are associated to soil constituents. Chemical extractions often include several sequential steps with increasing extraction strength (Tessier *et al.*, 1979; Ure *et al.*, 1993; Bade *et al.*, 2012). They have nonetheless been criticised because of their poor selectivity (Nirel & Morel, 1990; Bermond, 2001; Gleyzes *et al.*, 2002). Other authors have hypothesised that kinetic metal extraction might better reflect the dynamics of TMs in soils. Among chemical reagents, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) has been widely used to estimate the total extractable metal pool (Bermond *et al.*, 1998; Manouchehri *et al.*, 2006; Labanowski *et al.*, 2008; Manouchehri & Bermond, 2009; Fonseca *et al.*, 2011; Jalali & Tabar, 2013). It is a non-specific reagent, reported to remove organically bound metals, as well as those associated to oxides or secondary clay minerals (Lo & Yang, 1999). Even though this method does not mimic metal behaviour under natural conditions, EDTA-based kinetic extraction still provides two types of pertinent data: (i) the proportion of potentially extractable metals to total metal content in the sample, and (ii) the kinetic extraction behaviour of metals (Labanowski *et al.*, 2008). It has been suggested that kinetic extractions can be efficiently modelled by the sum of multiple first-order reactions, generally reduced to two (Gutzman & Langford, 1993). The first, or “labile”, pool is composed of the readily extracted metal fraction. The second, “less labile” pool is composed of more slowly removed metal, reasonably attributed to the metal fraction which is only “potentially mobile” (Bermond *et al.*, 2005; Fangueiro *et al.*, 2005). The third pool consists of a fraction that is non-extractable using EDTA. It is composed of strongly bound metals, or elements occurring in the lattice network of minerals, not readily transferred to biota. Although EDTA-based kinetic extractions provide no information about TM origin, such information can be obtained by stable lead isotope analysis. This method has frequently been used to trace Pb sources in surface environments, and more particularly in soils (Erel & Patterson, 1994; Ettler *et al.*, 2004; Cloquet *et al.*, 2006; Kylander *et al.*, 2008; Reimann *et al.*, 2011a, 2012). Complementary information about the fundamentals of the Pb isotope method can be found in Komárek *et al.* (2008).

Here, our main objective is to examine the kinetic behaviour of metals in a context of historical mining, and hence to assess their potential bioavailability. As pointed out by Ettler *et al.* (2012), most metal mobility studies have been performed on soils with circum-neutral or alkaline pH, particularly on the plough layer of agricultural soils (Manouchehri *et al.*, 2006; Labanowski *et al.*, 2008). The behaviour of metals in forest soils is less well known, but acidic conditions are expected to enhance TM percolation. The forest soils of the Morvan region (north Burgundy) are particularly well adapted to that aim. The Morvan is today one of the least inhabited regions in France, yet this area has experienced several phases of mining and smelting, identified as early as the Bronze Age, and throughout the Iron Age (Monna *et al.*, 2004; Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007; Forel, 2009). Even though all such activity finally ceased during the 20th century, lasting TM soil contamination has resulted. In this study, the area affected by historical mining was estimated using the spatial distribution of Cd, Cu, Pb and Zn in acidic topsoils collected from both contaminated and non-contaminated forest sites. Possible discrepancies in metal fates according to depth were studied by performing kinetic extractions. The origin of the lead in the extracted pools was determined from the lead isotopic compositions of the resulting extracts. This application for lead isotope analysis is an innovation since, to our knowledge, it has never been combined with kinetic extractions until now.

IV.2.2. Materials and methods

IV.2.2.1. Study area

The Morvan, located in the north-east part of the Massif Central, France (Figure IV.2.1), is a Hercynian middle-altitude mountain (elevation 200–900 m, a.s.l.), mainly composed of granitic and volcano-sedimentary rocks (rhyolites and conglomerates). The entire massif is crosscut by micro-granitic or quartz veins. Three main types of mineral deposits have been identified: (i) hydrothermal mineralised quartz veins, typically with U, F-Ba, Pb-Zn-Ag, or Sn-W, (ii) abundant polymetallic mineralisation in NNW-SSE and NNE-SSW veins, and, (iii) stratiform F-Ba ore deposits in Early Mesozoic formations (Delfour, 2007; Gourault, 2009).

The study of several peat archives has shown that local metallurgy started as early as the Late Bronze Age (ca. 1300 cal BC) and peaked during the Iron Age, when the Celts occupied the area (Monna *et al.*, 2004). A mining trench, recently excavated by Cauuet & Boussicault (2006) at the archaeological site of Bibracte, seems to extend underneath the walls of the *oppidum*. It is filled by material dating from the 1st century BC, demonstrating unambiguously the existence of local metal exploitation during the Celtic period. Many other geomorphological anomalies, such as wide trenches, gullies and pits have been discovered and interpreted as being remains

of mining works (Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007). Radiocarbon dating of six pieces of charcoal trapped in iron tap slags indicates periods of activity lasting from the 2nd to the 6th centuries AD, while one piece yielded a medieval date in the 12th century AD (Monna *et al.*, submitted). Concerning more recent times, textual archives indicate that mining continued sporadically until its final collapse during the 20th century AD. Nowadays, the area is a supposedly pristine, protected nature park.

Two study sites (~1 km²) were selected: a non-contaminated reference area free of mining and a historical mining area. The first, located near Gien-sur-Cure, is presumed to have been affected only by long-range diffuse anthropogenic inputs. This historically non-contaminated site should therefore represent the local geochemical background. The second site, La Ruchette, is located about 7 km S-W of the Bibracte *oppidum*. It is considered to be a contaminated site, since mining for pyrite and iron oxides occurred there from the 19th century to the early 20th century AD (Delaville, 1858; Gourault *et al.*, 2012). Two pieces of charcoal trapped in iron slags were also dated by radiocarbon at around 130 AD – 426 AD, proving the interest of early societies for mineral resources in this specific area (Monna *et al.*, submitted). Both sites are located in forested areas.

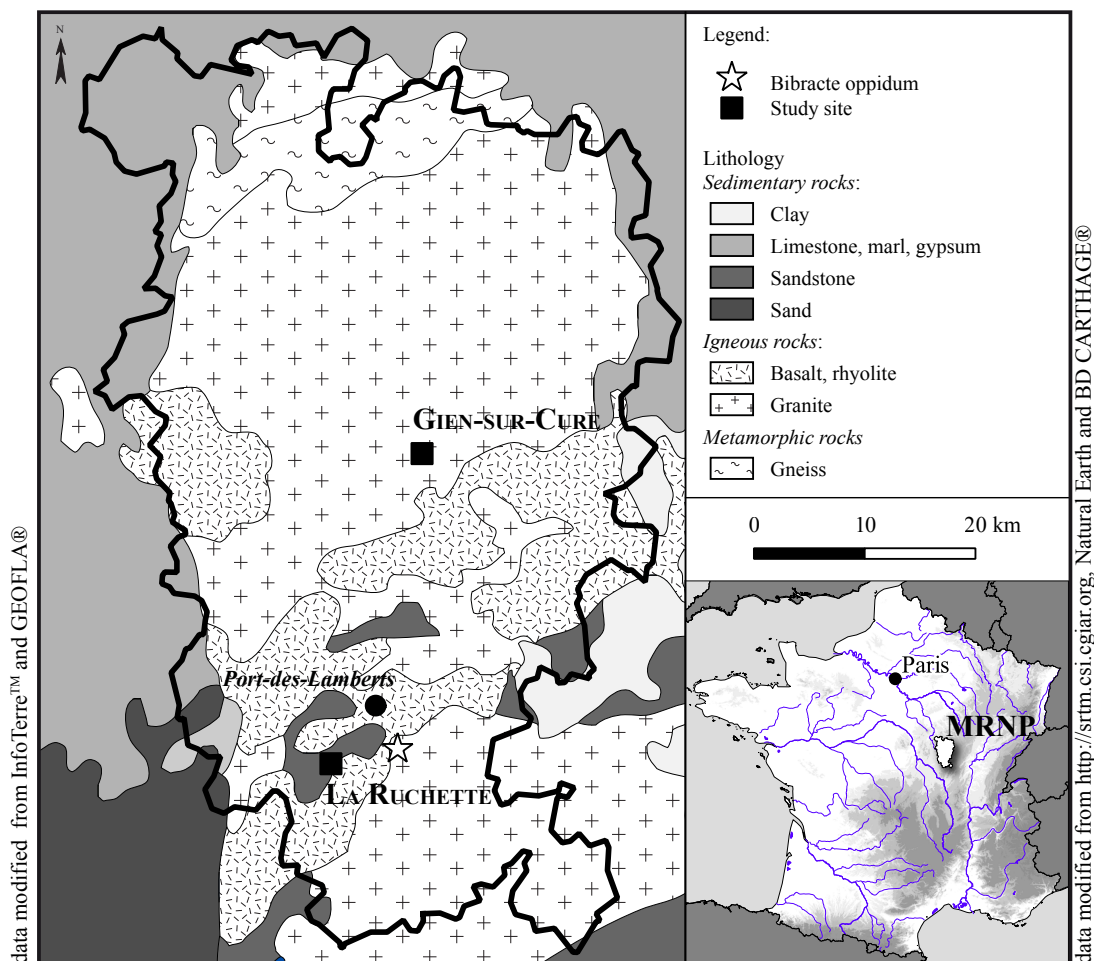


Figure IV.2.1. Location of the study area with simplified lithology of the Morvan Regional Nature Park (MRNP).

IV.2.2.2. Soil sampling

IV.2.2.2.a. Bulk analysis for topsoil mapping

The grid for the non-contaminated Gien-sur-Cure site was composed of 24 plots, 200 x 200 m², while the contaminated La Ruchette site was divided into 96 plots, 100 x 100 m² (Figure IV.2.2). Fresh grass cover and litter were removed before topsoil sampling. At La Ruchette, 96 (~1 kg) geo-referenced bulk samples were collected, while only 24 samples were collected at Gien-sur-Cure. For each plot, a single bulk sample, stored in a hermetic polyethylene bag, was prepared from 5 auger samples, following a 20 m cross-shaped pattern (Figure IV.2.2). A pedestrian prospection campaign was systematically undertaken at La Ruchette to obtain the most exhaustive inventory possible of the zones where mining and metallurgical activities had taken place in the past (Tamas, 2004; Gourault, 2009). Each discovery was geo-referenced using a GPS device (Figure IV.2.2). In the laboratory, all bulk samples were air-dried, sieved to 2 mm, and carefully quartered. Subsamples of the 120 topsoils were finely ground in an acid-cleaned agate mortar for elemental analyses. Concentrations in Cd, Cu, Pb, and Zn for the 120 topsoils were measured by ICP-AES after pseudo-total aqua regia digestion at Actlabs (Ontario, Canada). Analytical quality control from Actlabs was performed by measuring 8 replicates, 5 blanks and several certified reference materials (CRMs). To verify this quality control, an additional 12 replicates, together with JSD-1, JSD-2, BCSS-1 and PACS-1 CRMs (stream, estuarine, and harbour sediments) were included as blind samples. The Actlabs protocol set the limits of detection (LOD) at 0.5 mg kg⁻¹ for Cd, 1 mg kg⁻¹ for Cu, 2 mg kg⁻¹ for Pb and 2 mg kg⁻¹ for Zn. Recovery for measured concentrations of reference materials (partially digested) fluctuates between 79 and 105 % of certified values (see Table IV.2.S1 in appendices).

IV.2.2.2.b. Horizon sampling for kinetic extraction

In order to collect a sample from each soil horizon, a soil profile pit was dug at each of the two sites, in a relatively elevated zone so that any anthropogenic inputs would be of atmospheric origin (Figure IV.2.2). For this reason, the profile pit at La Ruchette also avoided any mining works. The colour of the soil horizons in each profile was determined using the Munsell soil colour chart (Table IV.2.1). The soil at La Ruchette is a Cambic Umbrisol (IUSS Working Group WRB, 2007). Two horizons were sampled there: the A horizon, between 2.5 and 6 cm (RuA), and the B horizon, from 6.5 to 36 cm in depth (RuB). The soil at Gien-sur-Cure is a Cambisol (IUSS Working Group WRB, 2007). Here, the A horizon alone was collected, as it extends downward from 2.5 to 47 cm (GiA). Each of these three bulk-horizon samples weighed several kilograms, and was stored in a hermetic polyethylene bag. In the laboratory, samples were air-dried, sieved to 2 mm, and carefully quartered, but not ground, in order to preserve

original field properties. Physico-chemical parameters such as particle size distribution, C/N, organic matter content, CaCO₃ content, pH, and CEC (using cobaltihexammine extraction), were determined at the INRA national soil analysis laboratory, using standard AFNOR and ISO methods (AFNOR, 2004). This laboratory also measured total Cd and Pb contents by ICP-MS, and total Cu and Zn contents by ICP-AES, after total digestion by HNO₃, HCl, and HF.

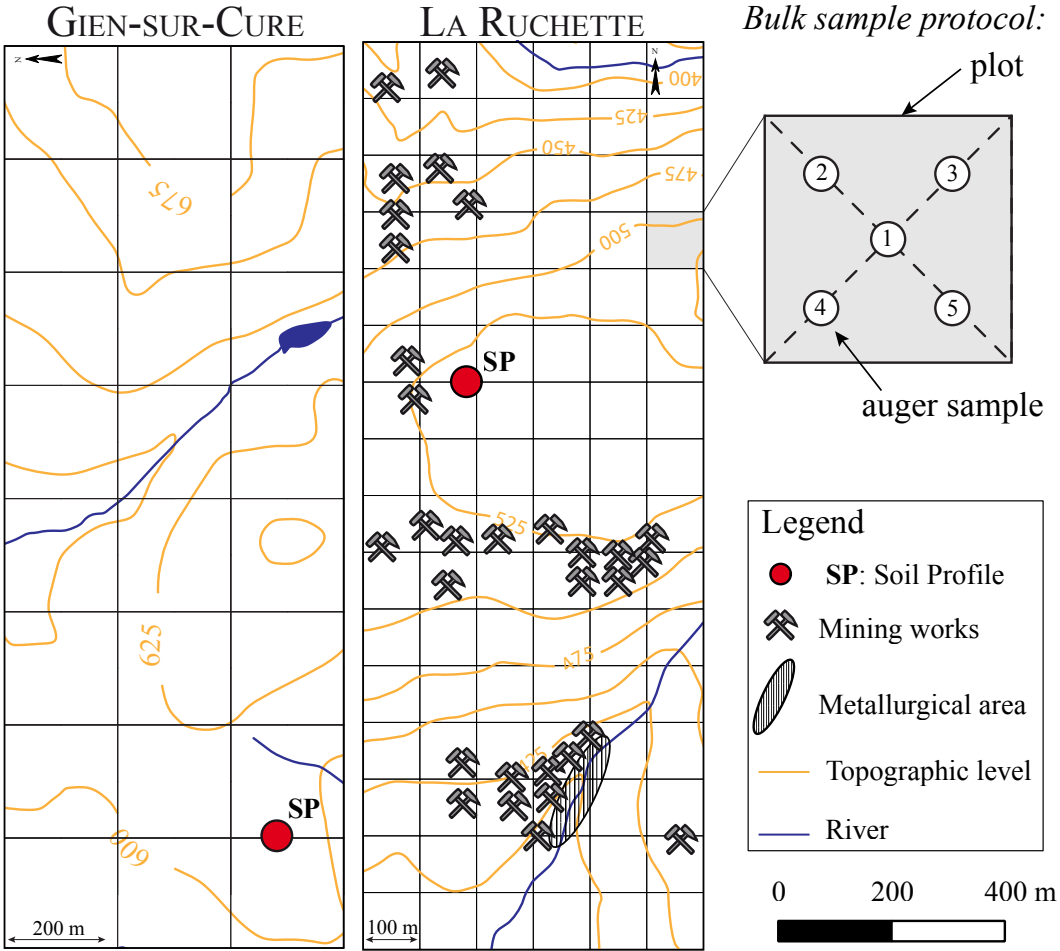


Figure IV.2.2. Topsoil sample protocol for the two study sites and location of the soil horizon profile (SP), solid red circles.

Table IV.2.1. Main physico-chemical characteristics of soil horizons sampled for kinetic extraction. ^aMunsell soil colour chart, ^bWRB (IUSS Working Group WRB, 2007).

		Gien-sur-Cure	La Ruchette	
Coordinates (centroid in WGS84, EPSG 4326)				
	Lon	4.06425	3.95629	
	Lat	47.16339	46.91637	
Soil horizon		A ₁	A	B
Label		GiA	RuA	RuB
Depth (cm)		2.5 - 47	2.5 – 6	6.5 – 36
Colour^a		7.5YR4/4	10YR4/5	7.5YR5/8
Soil type^b		Cambisol	Cambisol	Cambisol
Particle size distribution (g kg⁻¹) :				
	Clay (< 2 µm)	226	295	231
	Fine silt (2-20 µm)	212	243	234
	Coarse silt (20-50 µm)	66	110	107
	Fine sand (50-200 µm)	75	82	86
	Coarse sand (200-2000 µm)	421	269	342
C/N (g kg⁻¹)		16	18	22
OM (g kg⁻¹)		87	136	39
CaCO₃ (g kg⁻¹)		< 1	< 1	< 1
pH		4.7	4.2	4.5
Exchange capacity (cmol+ kg⁻¹) :				
	CEC	5.0	8.6	4.5
	Ca exch	0.06	0.44	0.08
	Mg exch	0.12	0.34	0.07
	Na exch	0.03	0.04	0.07
	K exch	0.10	0.37	0.06
	Fe exch	0.02	0.06	0.02
	Mn exch	0.04	1.19	0.17
	Al exch	4.59	6.30	4.26
Total metal (mg kg⁻¹) :				
	Cd	0.16	0.17	0.19
	Cu	11.5	19.7	21.7
	Pb	65.1	106.8	101.7
	Zn	72	110.9	131.2

IV.2.2.3. Kinetic extractions

The extraction protocol applied here is adapted from the methodology described in Fangueiro *et al.* (2002). Metals were extracted from an aliquot soil sample of 45 g in an initial volume of 450 mL of extracting solution, composed of 0.05 mol L⁻¹ Na₂H₂-EDTA, adjusted with NaOH at pH = 6.5. The pH was checked at the end of the experiment and ranged from 6 to 6.23. Such conditions guarantee a proper extraction process (Bermond *et al.*, 2005). The mixture was continuously agitated using an overhead shaker. At selected times of 4, 8, 12, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 200, 250, 300, 500, and 1440 min, an aliquot of 2 mL was removed from the mixture with a syringe, and immediately filtered through a Millipore syringe filter membrane of 0.45 µm, except for the 1440-min solution, which was first centrifuged for 10 min at 4000 rpm, before filtration. The filtrates were kept in polyethylene microtubes at 4°C before elemental analysis. The entire operation was reproduced twice for each soil-horizon sample.

Concentrations in Cu, Cd, Pb, and Zn were determined using a Hitachi Z-5000 atomic absorption spectrometer. Zinc was measured with an air-acetylene flame and a micro-sampling kit, while Cd, Cu, and Pb were determined by electrothermal atomic absorption spectroscopy (ETAAS). A matrix modifier (NH₄H₂PO₄) and the standard addition technique were used to overcome possible matrix interferences (Abi-Ghanem *et al.*, 2009). All reagents were of analytical quality, from Merck. Water was obtained from a Millipore apparatus. Each solution was measured three times, with a relative standard deviation generally below 10%.

Lead isotopic compositions (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb ratios) were measured for soil solutions sampled at 4, 8, 12, 15, 20, 45, 90, 150, 250, and 500 min, using a High Resolution-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (HR-ICP-MS) Element 2. Instrumental mass bias was corrected by sample-standard bracketing techniques, using a NBS 981 lead solution as the bracketing standard (Monna *et al.*, 1998, 2000b). Precisions to the third decimal place are typically of 2–4 for ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and 4–7 for ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb ratios.

IV.2.2.4. Data processing

Mapping was performed with Quantum GIS free software (Quantum GIS Development Team, 2010). Statistical treatment, including non-linear regression analysis, used the free R software (R Development Core Team, 2008) with the `nlme` package (Pinheiro *et al.*, 2013). Graphics were generated using the `ggplot2` package (Wickham, 2009).

IV.2.3. Results

IV.2.3.1. Mapping of trace-metal concentrations in topsoils

While minimum TM concentrations are comparable whatever the site studied: $<0.5 \text{ mg kg}^{-1}$ for Cd (LOD), $\sim 5 \text{ mg kg}^{-1}$ for Cu, $\sim 35 \text{ mg kg}^{-1}$ for Pb, and $\sim 30 \text{ mg kg}^{-1}$ for Zn, maximum contents are found in sub-surface soils from La Ruchette (Table IV.2.2). This site also clearly exhibits the greatest geochemical heterogeneity, as illustrated by interquartile ranges (Table IV.2.2) and trace-metal spatial distributions (Figure IV.2.3). Metal concentrations in La Ruchette soils locally exceed maximum reference limits, as defined in sludge-spreading regulations for France (France, 1998): 2 mg kg^{-1} for Cd, 100 mg kg^{-1} for Cu, 100 mg kg^{-1} for Pb and 300 mg kg^{-1} for Zn. In contrast, metal contents in Gien-sur-Cure soils are well below these limits, and correspond to assessed values for non-polluted Cambisols: $0.08\text{-}1.61 \text{ mg kg}^{-1}$ Cd, $7\text{-}140 \text{ mg kg}^{-1}$ Cu, $1.5\text{-}70 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb, $9\text{-}362 \text{ mg kg}^{-1}$ Zn (Kabata-Pendias, 2011).

Table IV.2.2. Descriptive statistics: min, median, mean, max and interquartile range for Cd, Cu, Pb and Zn in the two sectors where topsoils were sampled.

LOD stands for "Limit Of Detection".

Concentration (mg kg^{-1})	Cd	Cu	Pb	Zn
<i>LOD</i>	0.5	1	2	2
Sector : Gien-sur-Cure ($n=24$)				
Min.	0.5	2	34	35
Median	0.5	5.5	50	62
Mean	0.5	6.2	53	61
Max.	0.5	11	90	90
Interquartile Range	0	4.3	16	24
Sector : La Ruchette ($n=96$)				
Min.	0.5	6	41	31
Median	0.5	16	129	86
Mean	0.63	29	377	134
Max.	3.2	212	4520	835
Interquartile Range	0	18	177	60

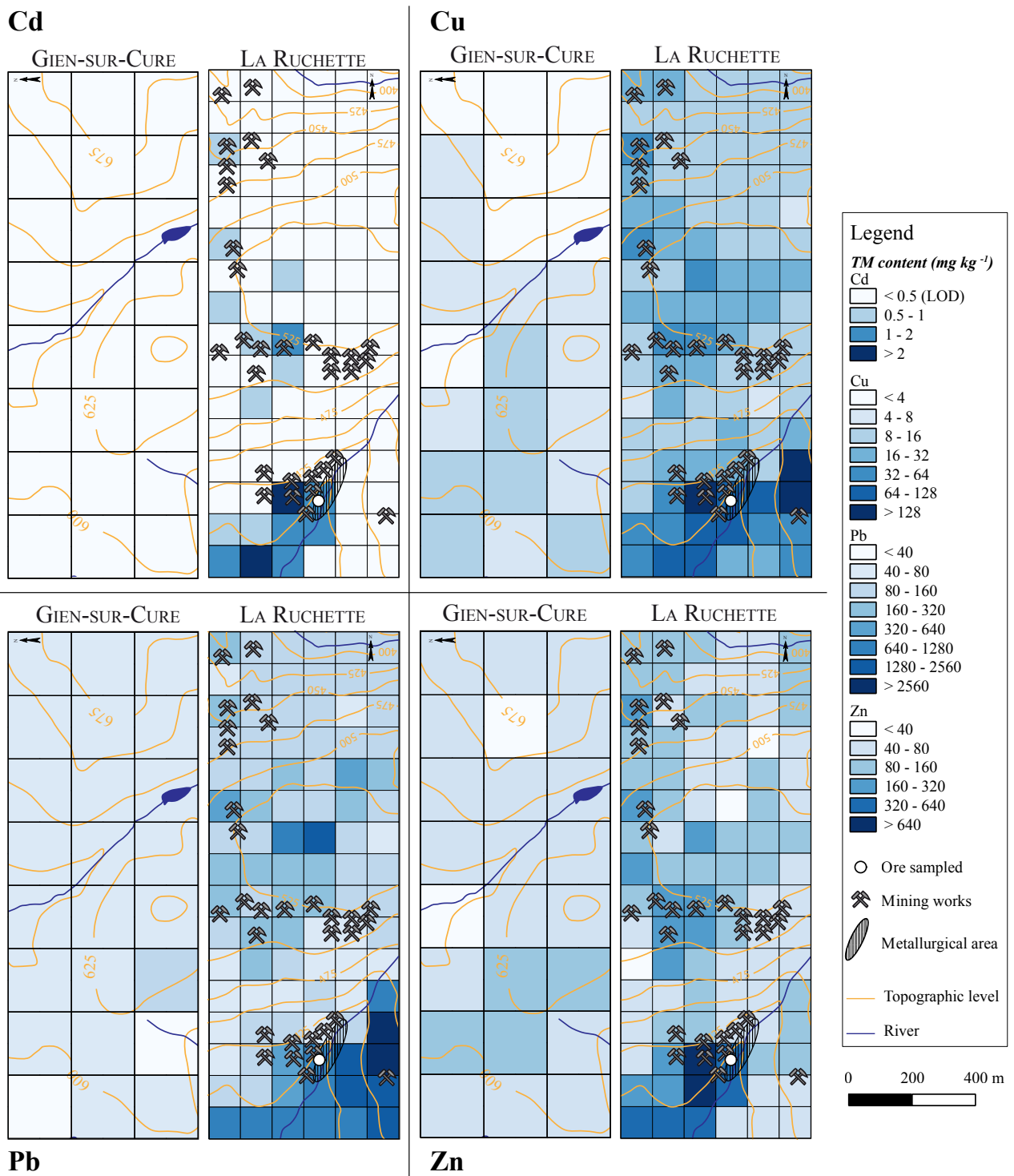


Figure IV.2.3. Spatial distribution of Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in topsoils for Giens-sur-Cure and La Ruchette.

IV.2.3.2. Soil profiles and kinetic extractions

IV.2.3.2.a. Physico-chemical characteristics of soil horizons

The three soil horizons GiA, RuA and RuB, all sampled in a forest context, are heterogeneous in terms of particle size (Table IV.2.1). These acid soils, with no carbonate content, have a low pH (4.2–4.7) and are rich in organic matter, with high C/N values, typical of forest stands. The exchange complex is predominantly compensated by Al^{3+} ions. At Gien-sur-Cure, considered here as a reference area, total metal concentrations in the A horizon are about 0.15 mg kg^{-1} for Cd, 12 mg kg^{-1} for Cu, 65 mg kg^{-1} for Pb and 72 mg kg^{-1} for Zn. In contrast, levels of total trace metals in horizons A and B from La Ruchette are about 160-170 % of those measured in the A horizon of Gien-sur-Cure, except for Cd content which is fairly similar (Table IV.2.1).

IV.2.3.2.b. Kinetic aspects

Extracted metal amount per soil weight unit versus time exhibits the expected pattern: first, rapid extraction, followed by a slower increase, which may reach a plateau at the end of the experiment (Figure IV.2.4). Interestingly, similar results are obtained for both replicates, whatever the horizon or metal studied (most of the time $\pm 10\%$ maximum, see Figure IV.2.4 and Figure IV.2.5 and in appendices, Table IV.2.S2). Although pH values remained stable throughout the experiment, the final 1440-min points often lay outside the trends defined by the other time points and were therefore not included in further treatments. The fraction of metal extracted at the end of the experiment was always less than 60 %, and often below 25 %, of total metal concentrations (Figure IV.2.6).

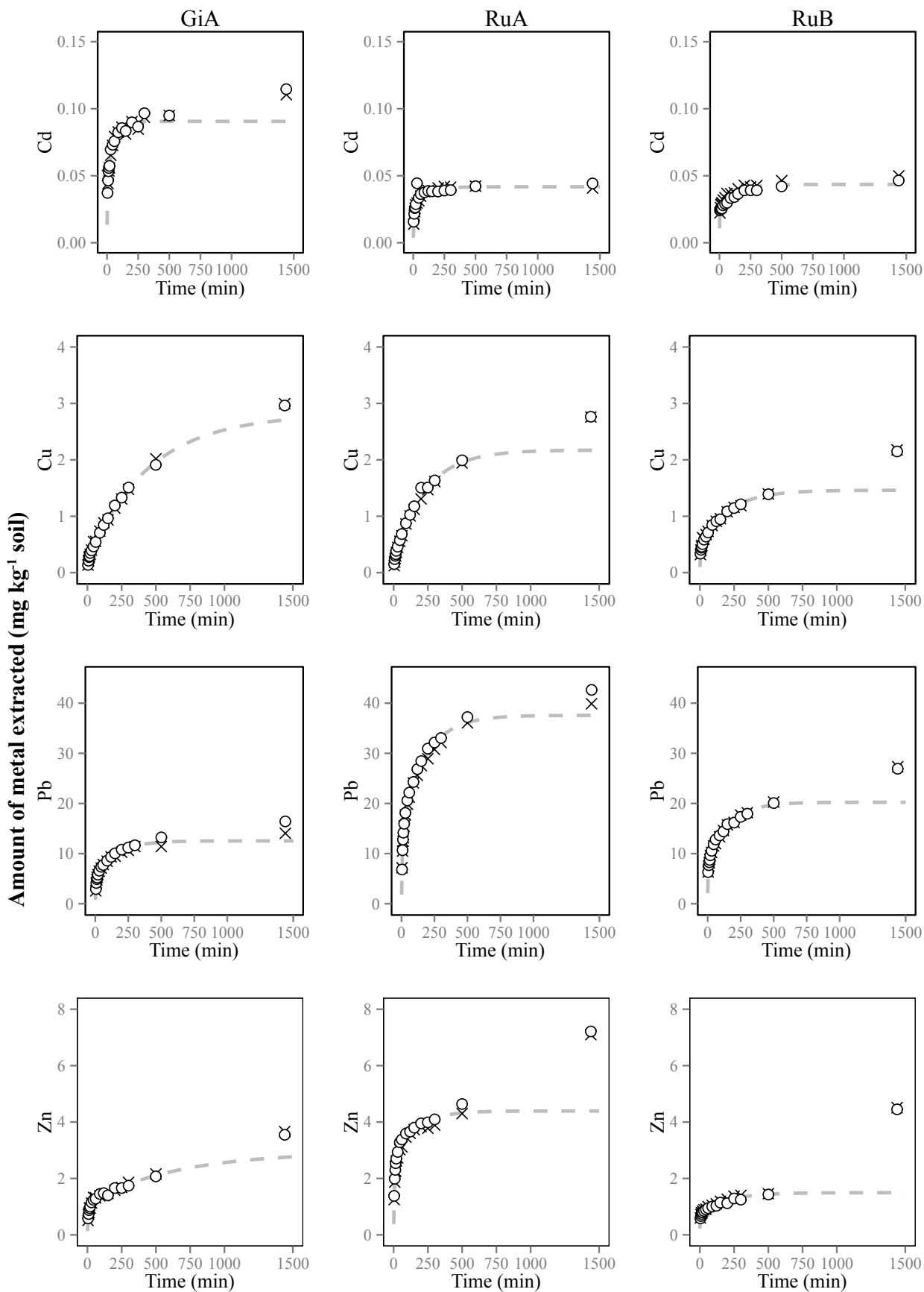


Figure IV.2.4. Amount of metal extracted vs. time.

Each point shows the mean value for the three AAS measurements. Crosses show mean value for kinetic extraction duplicates. Dashed grey lines represent best fitted models.

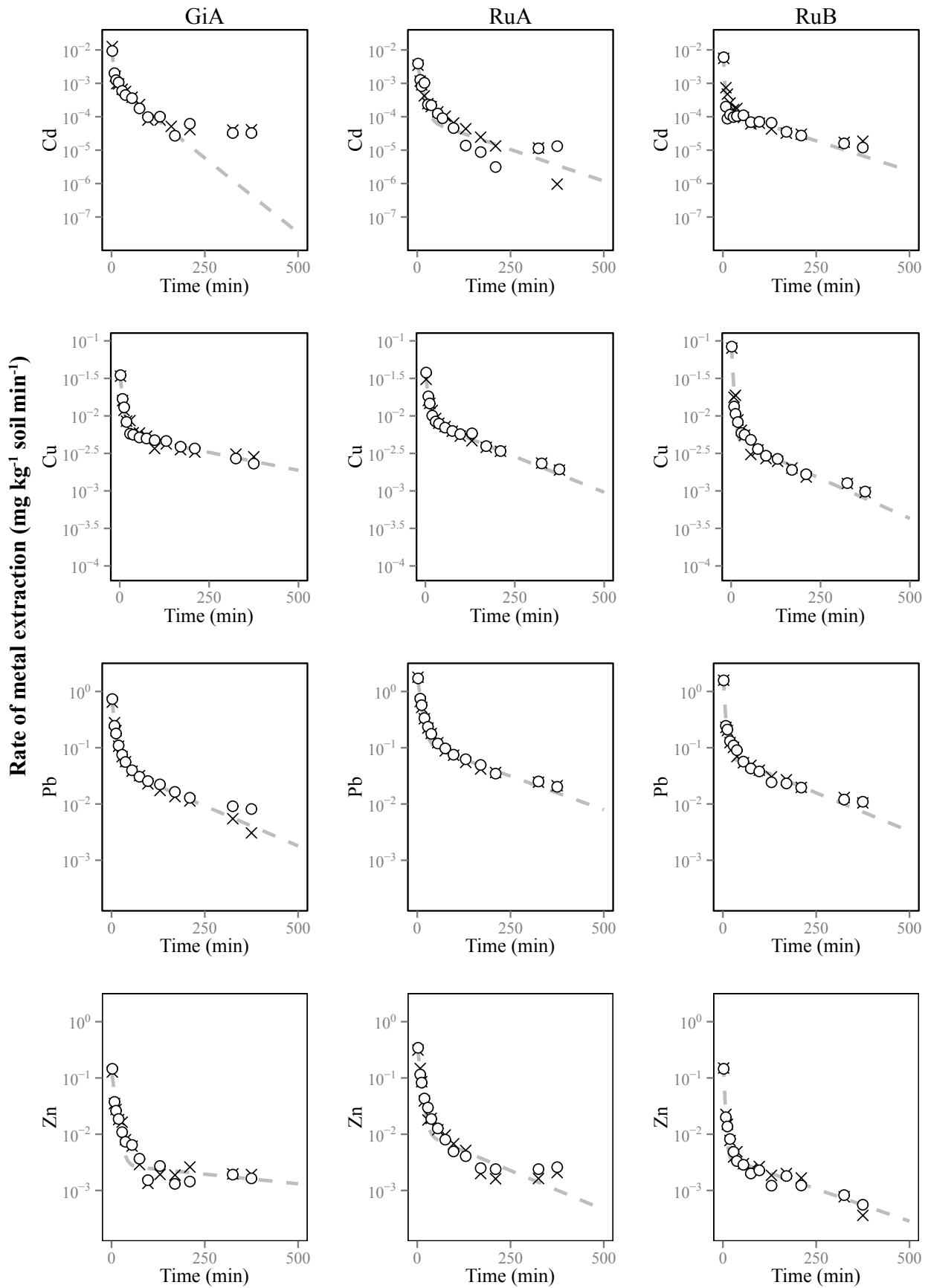


Figure IV.2.5. Rate of metal extraction vs. time.

Removal rates were calculated using the amount of metal extracted. Crosses show mean value for kinetic extraction duplicates. Dashed grey lines represent best fitted models.

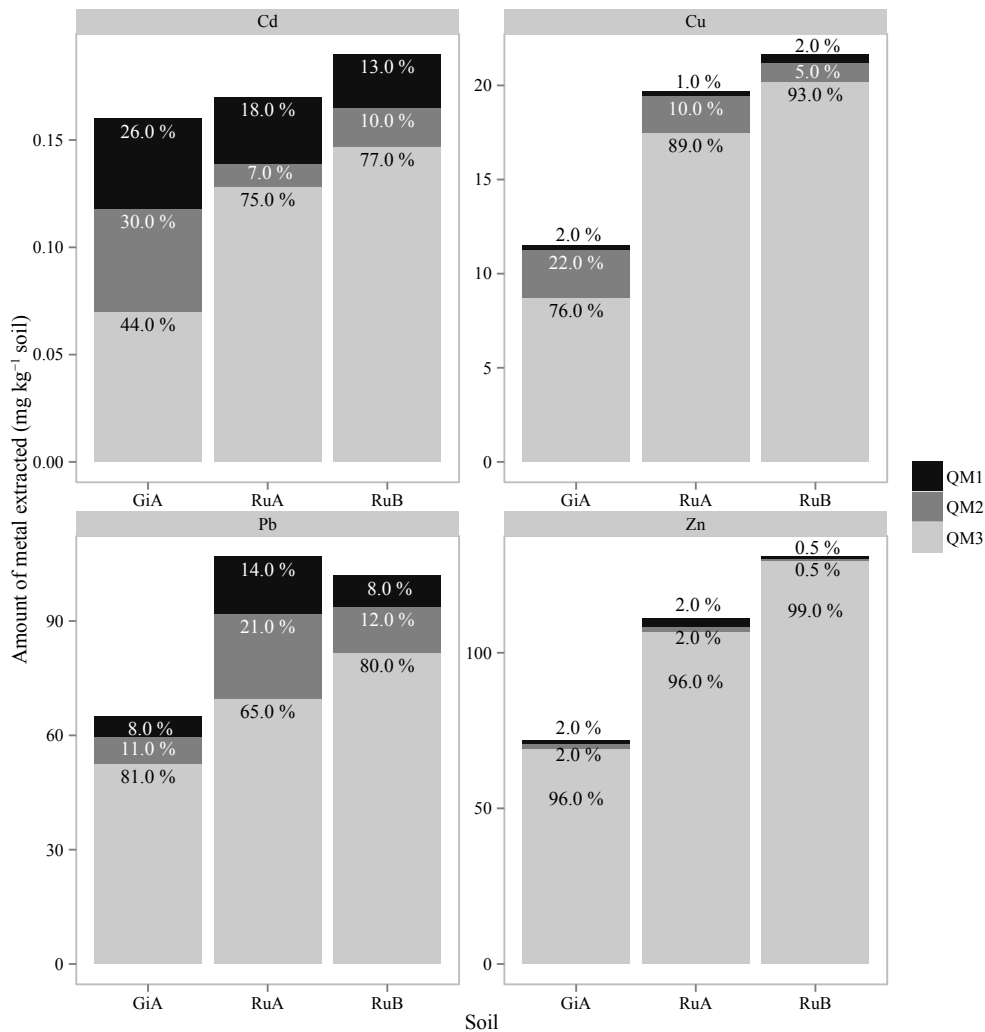


Figure IV.2.6. Distribution of Cd, Cu, Pb and Zn expressed as Q_{M1} , Q_{M2} and Q_{M3} (in mg kg⁻¹ soil) for each soil studied.

The corresponding fractions F_{M1} , F_{M2} , F_{M3} (in %) are also indicated.

IV.2.3.2.c. Stable lead isotopes

Each soil horizon is clearly different in terms of lead isotopic composition, as measured in soil extracts (Figure IV.2.7 and in appendices Table IV.2.S3): La Ruchette, A horizon ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.165\text{--}1.166$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.096\text{--}2.100$); La Ruchette, B horizon ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.175\text{--}1.180$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.085\text{--}2.089$); Gien-sur-Cure, A horizon ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.194\text{--}1.199$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.064\text{--}2.070$). These data are shown in a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diagram, together with main potential lead sources: French leaded gasoline before lead was banned and incinerator fly ash (Monna *et al.*, 1997), local galena ores (Marcoux, 1986 and present study), local geological background assessed from deep, non-contaminated forest soil horizons (Lévêque *et al.*, 2002) and a pre-anthropogenic peat sequence (Monna *et al.*, 2004). It is worth noticing that no temporal evolution in terms of lead isotopic composition was observed during the extraction experiment (Figure IV.2.8).

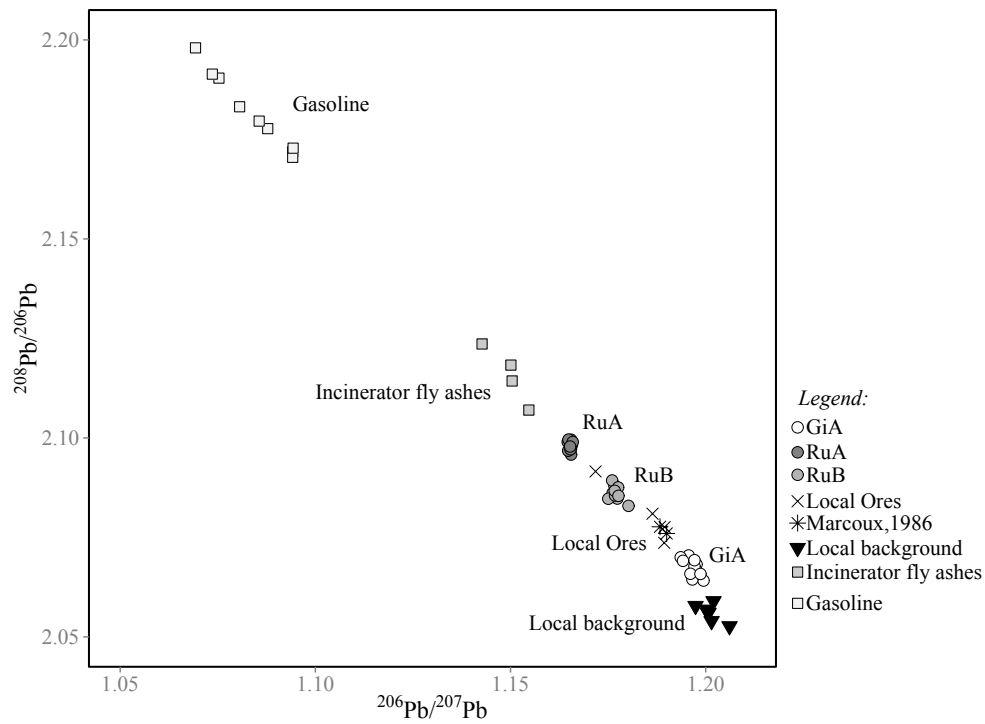


Figure IV.2.7. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in soil-horizon kinetic solutions (circles). Stars correspond to local ores reported in Marcoux (1986). Crosses represent some galena discovered during soil sampling and measured by HR-ICP-MS (Camizuli, unpublished data). Other potential sources: local background (Lévêque *et al.*, 2002; Monna *et al.*, 2004), incinerator fly ash and leaded gasoline (Monna *et al.*, 1997) are also plotted for comparison.

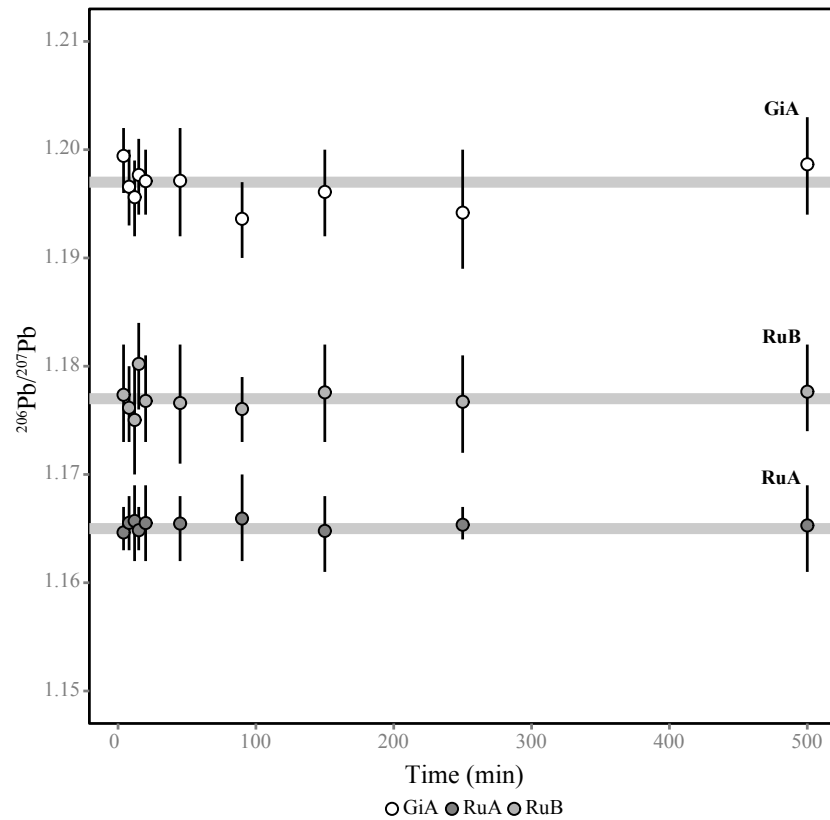


Figure IV.2.8. Time variation of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in soil-horizon kinetic solutions (circles). Error bars are given at 95% confidence level. Gray line represents the mean $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios for each profile.

IV.2.4. Discussion

IV.2.4.1. Spatial distribution of metals

It is not surprising to see higher trace-metal levels and greater spatial heterogeneity at La Ruchette, because mining took place at that site, but not at Gien-sur-Cure (Figure IV.2.3). Although known to have been mined at least for iron, La Ruchette has also been recognised as a naturally rich polymetallic district (Gourault *et al.*, 2012). An iron ore collected in the south of the grid (Figure IV.2.3) yielded high TM contents reaching $\sim 100 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb, $\sim 1000 \text{ mg kg}^{-1}$ Cu, and 750 mg kg^{-1} Zn (Camizuli, unpublished data). It should nonetheless be noticed that high TM contents do not perfectly match mining works, perhaps because zones of past mining or metallurgy remain undiscovered, either in the study area or close by.

IV.2.4.2. Kinetic modeling

Several models have previously been used to describe chemical kinetic behaviours (*e.g.* Yu & Klarup, 1994; Bermond *et al.*, 2005; Fangueiro *et al.*, 2005). Among them, the widely used multiple first-order reactions model is assumed to have a good physical meaning (Gutzman & Langford, 1993):

$$Q_M(t) = \sum_{i=1}^n Q_{M_i} (1 - e^{-\lambda_{M_i} t}) + \varepsilon_t \quad (\text{eq.1}),$$

where $Q_M(t)$ corresponds to the amount of metal M extracted per weight unit at the time t , and Q_{M_i} the amount of the pool i per weight unit, which is extracted following a decreasing rate, λ_{M_i} . The term ε_t is the error. Most of the time, the above equation is simplified as a two first-order reactions model:

$$Q_M(t) = Q_{M1} (1 - e^{-\lambda_{M1} t}) + Q_{M2} (1 - e^{-\lambda_{M2} t}) + \varepsilon_t \quad (\text{eq.2}),$$

with here $t \in [4, 8, 12, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 200, 250, 300, 500]$ in min

where, as previously defined by Fangueiro *et al.* (2005), Q_{M1} corresponds to the “labile”, readily extractable metal fraction, associated to the constant λ_{M1} , and Q_{M2} to the “less labile”, less readily extractable metal fraction, associated to the constant λ_{M2} .

To better perceive the relevance of this two first-order reactions model, the variation in extraction rate ($A_M(t)$ [$\text{mg kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$]) was plotted over time (cf. Labanowski *et al.*, 2008), for details). Note that $Q_M(t)$ is linked to $A_M(t)$ as follows:

$$Q_M(t) = \int_0^t A_M(t) dt \quad (\text{eq.3}),$$

Whatever the metal and corresponding soil horizon, $A_M(t)$ clearly defines two linear segments with different and non-null intercepts and slopes (Figure IV.2.5), demonstrating that the model described in eq. 2 is suitable. Another important parameter is the amount of metal not extractable by EDTA, Q_{M3} . It is simply obtained by:

$$Q_{M3} = Q_{tot} - Q_{M1} - Q_{M2} \text{ (eq. 4)}$$

where Q_{tot} is the total metal concentration. Because the experiment was repeated twice ($i=1$ or $i=2$), the values of Q_{M1} , Q_{M2} , λ_{M1} , λ_{M2} , were estimated using a non-linear mixed model (Pinheiro *et al.*, 2013), where the fixed effects are the four parameters to be determined, and the random effects are Q_{M1i} and Q_{M2i} (eq.5). Although the original sample was homogenised by quartering, this precautionary measure served to eliminate all possibility of inter-replicate heterogeneity.

$$Q_{M,i}(t) = Q_{M1,i}(1 - e^{-\lambda_{M1}t}) + Q_{M2,i}(1 - e^{-\lambda_{M2}t}) + \varepsilon_{i,i} \text{ (eq.5),}$$

with here $i = 1, 2$ and $t \in [4, 8, 12, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 200, 250, 300, 500]$ in min

This two first-order reactions model was statistically validated whatever the soil and metal studied. The R^2 values were higher than 0.92 (Table IV.2.3), and regression estimates were significantly non null ($p < 0.05$, Figure IV.2.4). Note that tests performed using a third exponential term and including the 1440-min point were not significant.

For this model, the λ_{M1} values for the A horizons studied (i.e. GiA and RuA) are close, whatever the metal, ranging from around 0.1 to 0.3 min^{-1} (Table IV.2.3), and are always smaller than the values for the B horizon (i.e. RuB). The λ_{M2} values, which range from $1 \cdot 10^{-3}$ to $2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, are about 1 to 2 orders of magnitude smaller than the corresponding λ_{M1} values. These values are compatible with results from previously published studies performed under similar chemical conditions, but focusing on different types of material: coastal sediments (Fangueiro *et al.*, 2005; Abi-Ghanem *et al.*, 2009) and agricultural soils (Bermond *et al.*, 2005; Labanowski *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2010).

For Cd, Pb and Zn, the “labile” and “less labile” pools (i.e. Q_{M1} and Q_{M2}) are similar for all soil horizons (Table IV.2.3). However, for Cu, Q_{M2} is significantly higher than Q_{M1} ($Q_{M2} / Q_{M1} \sim 2-10$, Table IV.2.3). For all metals, the amount of non-extractable metal (Q_{M3}) is much higher than Q_{M1} or Q_{M2} alone, and is also higher than $Q_{M1} + Q_{M2}$, except for Cd in the A horizon at Gien-sur-Cure (GiA). At La Ruchette (RuA and RuB), while total concentrations (Q_{tot}) are similar in both soil horizons, the amount of non-extractable metal in the A horizon (Q_{M3}) is always less than that in the underlying B horizon (Figure IV.2.6); this is particularly true for lead.

Although EDTA is known to be a powerful reagent for trace-element extraction (Bermond *et al.*, 1998), in this study, it is the residual, non-extractable fraction (F_{M3}) which always predominates, varying from 44 % to 77 % for Cd, 76 % to 93 % for Cu, and 65 % to 80 % for Pb (Figure IV.2.6). Even more surprisingly, the highest residual fractions were found for Zn (96–99 %), which is supposed to be a rather mobile metal (Sun *et al.*, 2001; Citeau *et al.*, 2003; Fernandez *et al.*, 2010). In a study of agricultural soils, contaminated more recently, residual fractions (F_{M3}) ranged from 40 % to 55 % for Zn and Cu, and from 10 % to 15 % for Pb and Cd (Labanowski *et al.*, 2008). In the forest soils studied here, the lower

proportion of metals extracted can be explained by various complementary processes. Generally, the fraction most easily extracted by reagents is thought to be mainly of anthropogenic origin, because its binding association with soil constituents is often lower than for metals of natural origin. In view of the acid soil conditions (pH~4.5) here, these atmospherically deposited metals, mainly of anthropogenic origin, may have partly percolated over time, in a dissolved form, through the soil profile to depths below the horizons studied (Hernandez *et al.*, 2003; Oort *et al.*, 2009; Gandois *et al.*, 2010; Ettler *et al.*, 2012). The cation-exchange capacity of the soils in this study indicates that the soil matrix is not available for exchange with the soil solution. Aluminium takes up a large amount of charge in the CEC (Table IV.2.1) and hence prevents the fixation of other elements like divalent ions (Pb, Cd, Cu, Zn). Consequently, the predominant metal pool today corresponds to a metal fraction strongly bound to soil particles. Besides, the contamination is mostly ancient, and organic matter is present at high levels in these forest soils. These conditions may have prevented metal leaching due to the formation of stable organo-metallic complexes over time, as previously suggested by Labanowski *et al.* (2007). Moreover, to some extent, TMs may migrate to depth when associated to particulate organic matter (POM) or iron colloids (Citeau *et al.*, 2003; Oort *et al.*, 2006). Stable lead isotopes might help to understand better the origin of the lead forming the two pools. The lead isotope signatures of the soil-horizon kinetic solutions are incompatible with leaded gasoline sold before Pb was phased out ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.067\text{--}1.094$; Figure IV.2.7), and too radiogenic to be mainly affected by modern industrial sources, previously estimated on fly ash from incinerators ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.142\text{--}1.155$). The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.165\text{--}1.166$) for the A horizon kinetic solution from La Ruchette are below the values for the small number of measurements available for local Pb ores ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.172\text{--}1.189$).

However, the study of atmospheric deposition archived in a peat sequence sampled at Port-des-Lamberts, located only 7 km from the mining site of La Ruchette (Figure IV.2.1), described ancient anthropogenic inputs related to local mining and metallurgy, characterised by isotopic $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios ranging from 1.160 to 1.180 (Monna *et al.*, 2004). At La Ruchette, sampling was undertaken in a relatively elevated zone, avoiding mining works, so that any anthropogenic input must be of atmospheric origin, and not from liquid urban waste.

Table IV.2.3. Kinetic parameters

λ_i and amounts, Q_{Mi} of metal extracted with EDTA per kg of soil defined by the two-first-order reactions model (together with associated standard deviation), R^2 values, total metal concentrations: Q_{tot} , amount of metal non extracted: Q_{M3} , and proportion of metals in each Q_{Mi} pool: F_{Mi} , sd stands for standard deviation of regression estimates.

	λ_{M1} (min ⁻¹)	sd	λ_{M2} (min ⁻¹)	sd	Q_{M1} (mg kg ⁻¹)	sd	Q_{M2} (mg kg ⁻¹)	sd	R^2	Q_{tot} (mg kg ⁻¹)	Q_{M3} (mg kg ⁻¹)	Q_{M2}/Q_{M1}	F_{M1} (%)	F_{M2} (%)	F_{M3} (%)
Cd															
GiA	0.349	0.096	0.021	0.003	0.042	0.003	0.048	0.003	0.97	0.16	0.07	1.14	26	30	44
RuA	0.126	0.019	0.009	0.004	0.031	0.003	0.011	0.004	0.924	0.17	0.13	0.35	18	7	75
RuB	0.543	0.086	0.008	0.001	0.025	0.001	0.018	0.001	0.973	0.19	0.15	0.72	13	10	77
Cu															
GiA	0.14	0.025	0.0022	0.0002	0.246	0.016	2.57	0.12	0.998	11.5	8.7	10.4	2	22	76
RuA	0.142	0.035	0.0044	0.0002	0.218	0.024	1.96	0.04	0.998	19.7	17.5	8.99	1	10	89
RuB	0.237	0.031	0.0049	0.0004	0.448	0.018	1.01	0.03	0.993	21.7	20.2	2.25	2	5	93
Pb															
GiA	0.15	0.013	0.0065	0.0005	5.3	0.2	7.2	0.5	0.995	65.1	52.6	1.36	8	11	81
RuA	0.118	0.008	0.0055	0.0004	15.1	0.5	22.4	0.6	0.997	107	69.2	1.48	14	21	65
RuB	0.288	0.032	0.0063	0.0005	8.2	0.2	12.1	0.4	0.99	102	81.5	1.48	8	12	80
Zn															
GiA	0.121	0.012	0.0016	0.0008	1.11	0.04	1.8	0.6	0.979	72	69.1	1.62	2	2	96
RuA	0.148	0.013	0.0064	0.0012	2.6	0.1	1.7	0.1	0.984	111	107	0.65	2	2	96
RuB	0.347	0.033	0.0053	0.0006	0.74	0.02	0.75	0.04	0.987	131	130	1.01	0.5	0.5	99

As a result, lead isotopic compositions measured in the A horizon of La Ruchette are driven (i) mainly by local mining/metallurgy, with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios probably ranging from 1.160-1.180, (ii) diffuse and minor human-derived modern inputs characterised by faintly radiogenic signatures (e.g. leaded gasoline), and (iii) lead naturally present in soils, with high $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios ~ 1.20 – 1.21 . The anthropogenic lead present in the B horizon (RuB) must have slowly migrated downwards from the A horizon. The anthropogenic contribution is nonetheless below that of natural lead. As a result, lead isotopic signatures are more radiogenic in RuB ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.175$ – 1.180) than in RuA ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.165$ – 1.166). At Gien-sur-Cure, far from any local mining works, lead is predominantly of natural origin, as shown by $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios between 1.194 and 1.199, close to the background signature level ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.20$ – 1.21 ; Figure IV.2.7).

These findings indicate that each of the soil horizons contains lead from many different sources in various proportions. It would have been tempting to consider a “labile” pool mainly composed of lead of anthropogenic origin, because this type of lead is known to be less strongly bound than the natural lead present in the lattice network of minerals (Steinmann & Stille, 1997; Erel *et al.*, 1997; Teutsch *et al.*, 2001).

One possible hypothesis could be that after the first “labile” pool has been rapidly extracted ($\lambda_{M1} \gg \lambda_{M2}$), natural lead would predominate in the “less labile” second pool, resulting in more radiogenic values over time, during the experiment. In our case, this pattern does not apply because no such temporal evolution of lead isotopic ratios was observed (Figure IV.2.8). The kinetic extraction of trace metals from soils provides no information as to their origin, except by demonstrating a blend of sources. The two pools identified probably correspond to metals trapped by different kinds of particles.

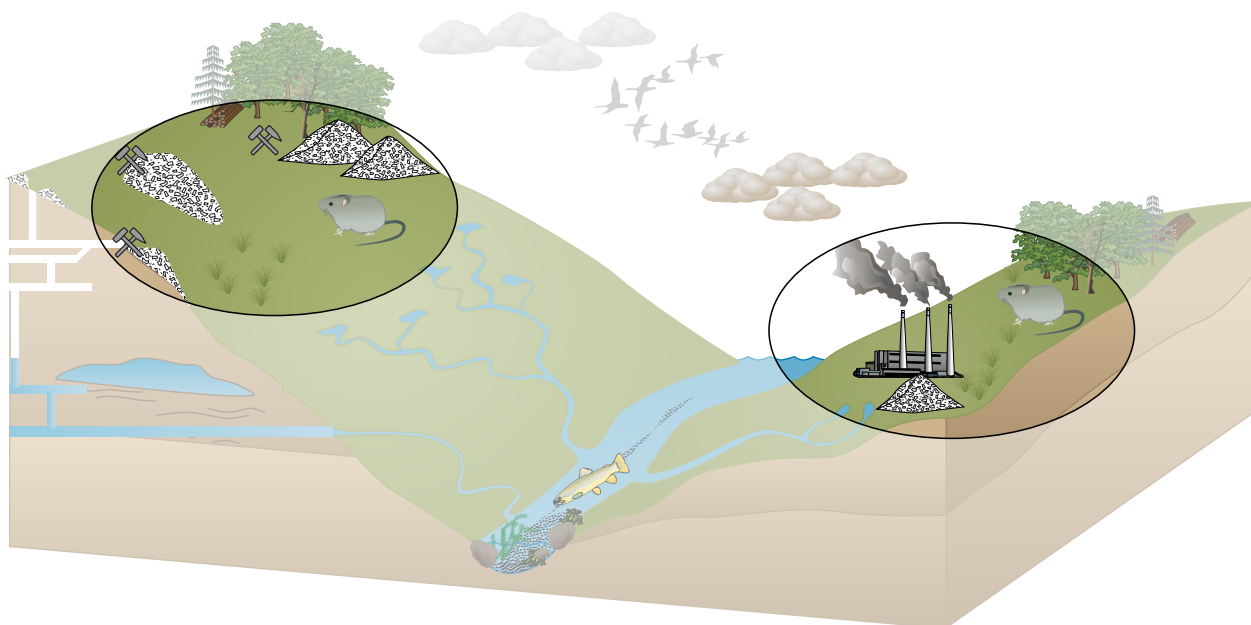
IV.2.5. Conclusion

For both the non-contaminated soil horizon and the profile of the soil affected by historical mining, at least since Prehistory, kinetic extractions of metals were successfully modelled by a two first-order reactions model. All metals studied here exhibit approximately the same kinetic behaviour. In mining contexts, more metals are extracted from the topsoil than from the underlying horizon, although total concentrations are similar. The B horizon of La Ruchette presents notably higher λ_{MI} values for all metals than the A horizon, highlighting a more rapid kinetic extraction of the first pool. The “labile” and “less labile” pools of Cu, Pb, Zn, and Cd represent only a small fraction of the total metal content in soil (assessed by total digestion). Two hypotheses are therefore proposed: (i) binding to soil particles, possibly as organo-metallic complexes, is strong, more particularly in the B horizon or, (ii) past anthropogenic inputs have been partly leached through the soil profiles because of the acidic soil pH. These two processes are not mutually exclusive. Stable lead isotopes do not allow the origins of the lead present in the two pools of a given soil horizon to be differentiated. Both pools in the same soil horizon will have the same isotopic composition, resulting from a blend of sources, yet they will present different kinetic behaviours. However, each soil horizon will have a different isotopic composition, because of its contamination history, and the intrinsic parameters controlled by post-depositional processes. Traces of past mining and metallurgy may persist in soils long after such activities have ceased. However, at least in the forest soils studied here, the low TM lability shown through kinetic extractions suggests that trace metals do not represent a threat for biota. This work demonstrates the pertinence of combining environmental methods with archaeological knowledge. Historical mining sites like those investigated here can be used as powerful proxies to model the impacts of present-day societies on the surrounding environment and to forecast the long-term fate of metals in soils.

En résumé...

L'objectif de ce chapitre était d'estimer le comportement des éléments traces métalliques sur le long terme, dans des sols différemment affectés par des activités minières passées. Les distributions spatiales de Cd, Cu, Pb et Zn ont été déterminées dans des sols de surface prélevés dans deux zones (~1 km²) du massif forestier du Morvan. La première zone étudiée, La Ruchette, proche de l'ancien *oppidum* de Bibracte, a été contaminée par une activité minière ancienne. Cette zone montre logiquement des niveaux plus élevés d'ETMs et une distribution spatiale plus hétérogène que la seconde zone, Gien-sur-Cure, non contaminée et supposée représenter le fond géochimique local. Dans chaque zone, un profil de sol a été étudié en détail afin d'estimer le comportement des ETMs, et plus particulièrement tenter d'accéder à leur (bio)disponibilité. Pour ce faire, des extractions cinétiques à l'EDTA ont été réalisées sur trois échantillons : l'horizon A des deux profils de sol et l'horizon B du profil contaminé. Pour les trois échantillons, les extractions cinétiques ont été modélisées avec succès par des fonctions composées par deux réactions du premier ordre. Le même comportement cinétique a pu être observé pour tous les éléments traces étudiés, cependant en termes de quantité, les concentrations extraites étaient plus élevées dans l'horizon A que dans l'horizon sous-jacent B. Un résultat inattendu est la prédominance de la fraction résiduelle (non-extraite) par rapport aux fractions « labile » et « moins labile », alors que l'EDTA est un extractant organique très puissant. Ce comportement pourrait s'expliquer par le fait qu'une grande partie des ETMs d'origine anthropique auraient percolé au cours du temps à travers les différents horizons du sol en raison du caractère acide des sols forestiers. Des complexes organo-métalliques très stables ont également pu se former, réduisant ainsi la disponibilité des métaux ; ces processus n'étant pas mutuellement exclusifs. Suite aux extractions cinétiques, la composition isotopique du plomb dans les solutions extraites a été déterminée. Les échantillons présentent des signatures isotopiques différentes en fonction de leur contamination et des paramètres intrinsèques des sols. Cependant, au sein d'un même horizon, il n'y a aucune variation isotopique au cours de l'extraction, démontrant que les deux fractions extraites ne traduisent pas deux origines différentes (*i.e.* d'abord anthropique majoritairement, puis naturel majoritairement). Dans le cas présent, les ETMs dérivant d'activités minières et métallurgiques peuvent donc persister dans les sols longtemps après que ces activités aient cessées.

IV.3. Impact des anciens sites miniers et métallurgiques sur le rongeur *Apodemus sylvaticus*



Publication relative à ce chapitre :

What legacy from ancient mining sites? When past contamination impacts modern environment

Estelle Camizuli¹, Renaud Scheifler², Fabrice Monna¹, Claude Gourault¹, Gilles Hamm¹, Rémi Losno³, Stéphane Garnier⁴, Caroline Lachiche¹, Guillaume Delivet¹, Carmela Chateau⁵, Paul Alibert⁴

Article en préparation

¹UMR 6298, ArTeHiS, Université de Bourgogne–CNRS-culture, Boulevard Gabriel, Bat. Gabriel, 21000 Dijon, France ; ²UMR 6249, Chrono-Environnement, Université de Franche-Comté–CNRS, Place Leclerc, 25030, Besançon, France ; ³UMR 7583, LISA, Universités Paris 7-Paris 12–CNRS, 61 av. du Gal de Gaulle 94010 Créteil Cedex, France ; ⁴UMR 6282, Biogeosciences, Université de Bourgogne–CNRS, Boulevard Gabriel, Bat. Gabriel, 21000 Dijon, France ; ⁵Université de Bourgogne, UFR SVTE, Bat. Gabriel, 21000 Dijon, France

Introduction

En raison de l'importance de la fraction résiduelle, les résultats du chapitre précédent suggèrent, du moins pour les sols forestiers du Morvan, que les ETMs ne devraient pas présenter une menace pour les organismes vivants. Il n'en reste pas moins que le sol est un réservoir important susceptible d'accumuler des polluants sur le long-terme puis de les libérer. Il convient alors de s'interroger sur l'impact des ETMs sur la faune terrestre. Comme précisé plus haut, les micromammifères sont régulièrement utilisés dans les études d'écotoxicologie car ce sont des organismes faciles à capturer, en contact direct avec les sols et capables d'accumuler les ETMs de façon importante. Les concentrations mesurées dans les reins de ces animaux reflètent le degré de contamination moyen des sites étudiés. Les reins sont en effet considérés comme des organes cibles, qui accumulent plus particulièrement le cadmium et le plomb. Ces concentrations peuvent alors être comparées à des valeurs de référence, comme les LOAELs (*Lowest Observed Adverse Effects Levels*, Ramade, 2007). Il s'agit d'estimations des concentrations à partir desquelles les effets négatifs sur les organismes sont observables. En ce qui concerne les micromammifères, des valeurs de LOAEL sont disponibles pour le cadmium ($105 \mu\text{g g}^{-1}$ poids sec, Shore & Douben, 1994b) et le plomb ($25 \mu\text{g g}^{-1}$ poids sec, Shore & Douben, 1994a).

Problématique

Ce chapitre met en relation les concentrations en ETMs dans des sols de surface affectés par des activités minières et métallurgiques anciennes avec les concentrations mesurées dans des micromammifères vivant actuellement sur ces sols. L'espèce retenue est le mulot sylvestre (*Apodemus sylvaticus*). Il s'agit à la fois de quantifier le degré de contamination mais également de déterminer à quel point cette contamination peut affecter les mulots. Ce chapitre concerne les trois secteurs d'étude du Morvan et les trois secteurs des Cévennes.

Un triple objectif est poursuivi :

- Cartographier la distribution spatiale des quatre ETMs présents dans les sols de surface pour mettre en évidence les zones affectées par les activités minières et métallurgiques anciennes ;
- Déterminer le degré de contamination des mulots vivant sur ces sols, notamment en mesurant les concentrations en ETMs dans leurs reins et en comparant ces concentrations aux valeurs de référence connues ;
- Déterminer l'impact des contaminations sur les mulots par le biais des mesures d'asymétrie fluctuante, des indices de conditions corporelle et somatique.

IV.3.1. Introduction⁵

Interest of humankind for mineral resources is an ancient issue. First evidence of extractive metallurgy dates from the 6th millennium BC in Near-East (Hauptmann, 2007; Radivojević *et al.*, 2010). Since then, mining and smelting activities have developed in almost every place where human settled (Tylecote, 1992; Craddock, 1995), resulting in the emission into the environment of unexpectedly large quantities of metals, e.g. during the Roman Empire (Nriagu, 1996; Rosman *et al.*, 1997). Deleterious consequences on human health have been noticed as soon as the 1st c. BC, with for instance Lucretius pointing out “the ill effects in the miners’ complexions” and writing “How deadly are the exhalations of gold mines!”⁶. The impacts of mining and smelting activities on animals and the environment have also been recognized early. During the 1st c. BC, Vitruvius wrote that springs coming from mining area are very harmful⁷, while Pliny the Elder, during the 1st c. AD, noticed how silver mine exhalations affect all animals⁸.

Together with geographical variations of human settlements through time, mining and/or smelting areas might have been forgotten by collective memory. This is for instance the case in the Morvan and the Cévennes massifs (France). They are nowadays protected as parks because of their outstanding landscapes, their interest in terms of biodiversity and considered free of any anthropogenic contamination. Both areas have nonetheless experienced several phases of mining and smelting, starting as early as the Bronze Age for the Morvan (Monna *et al.*, 2004; Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007; Forel, 2009) and the Iron Age for the Cévennes (Baron *et al.*, 2006b).

In such parks, current archaeological studies allow finding geographical localization of ancient metallurgical works, their spatial extent, and understanding their state and use of the environment around them at the period they were active (Cauuet *et al.*, 2010; Allée *et al.*, 2011a, b). Companion geochemical studies on those sites have shown that soils and sediments can still be highly contaminated by various metals, which is due to their persistence in the environment (Baron *et al.*, 2006a; Monna *et al.*, 2011). However, a high concentration of metals in abiotic environment does not necessarily imply that a transfer to biota occurs in such an extent that adverse effects appear in organisms (Peijnenburg *et al.*, 2002; Lanno *et al.*, 2004). The transfer from abiotic compartment to biota indeed depends on the bioavailability of the element, which is influenced by the physico-chemical properties of both the pollutant and the medium and by the biological characteristics of target organisms (Gestel, 2008).

⁵ Texte issu d’un article en préparation pour *Nature communications*

⁶ Lucretius, *De rerum natura*, 4, 808, A. Ernout (ed.), tome 2, books 4-6 (De la Nature, Paris, Les Belles Lettres, 1971).

⁷ Vitruvius, *De Architectura*, 8, 5, L. Callebaut (ed.) (De l’architecture, Paris, Les Belles Lettres, 1973).

⁸ Pliny the Elder, *Naturalis Historia*, 33, 31, A. Ernout (ed.) (Histoire naturelle, Paris, Les Belles Lettres, 1983).

On sites that have been contaminated in the past, but are no longer subject to polluting activities, bioavailability may have drastically decreased because of various physico-chemical processes that immobilize metals in the abiotic compartment (Lock & Janssen, 2003). Moreover, the type of metal combined to several mechanisms of defence (excretion, storage under non-or less toxic chemical forms of metals) may protect the organisms. Metals can indeed be classified into two categories according to their physiological role in organisms: “essential” elements refer to metals that have a crucial biological function in organisms (such as Fe in haem, a component of haemoglobin) and non-essential metals for which no biological function is known. Deleterious effects of non-essential elements generally occur at lower concentration than essential elements which can though be toxic at high levels.

In such a context, we investigate whether trace metals in soils surrounding ancient mining and metallurgical sites in two protected parks, the Morvan Regional Nature Park and the Cévennes National Park, are still bioavailable and toxic to wildlife. Within each park, three sites have been selected (Figure IV.3.1): one free of mining, used as a reference site (GI in the Morvan and VE in the Cévennes), one moderately contaminated (RU in the Morvan and RA in the Cévennes) and one highly contaminated (CH in the Morvan and SC in the Cévennes). Four trace metals (two “essential” elements, copper (Cu) and zinc (Zn) and two “non-essential” elements, cadmium (Cd) and lead (Pb)) were measured in topsoils ($n = 261$) and in kidneys of wood mice (*Apodemus sylvaticus*, $n = 157$), sampled in the six different study sites. Then, several proxies of toxic effects: body condition and somatic indices as markers of health condition, and fluctuating asymmetry (FA) as an estimator of developmental instability, were assessed in wood mice.

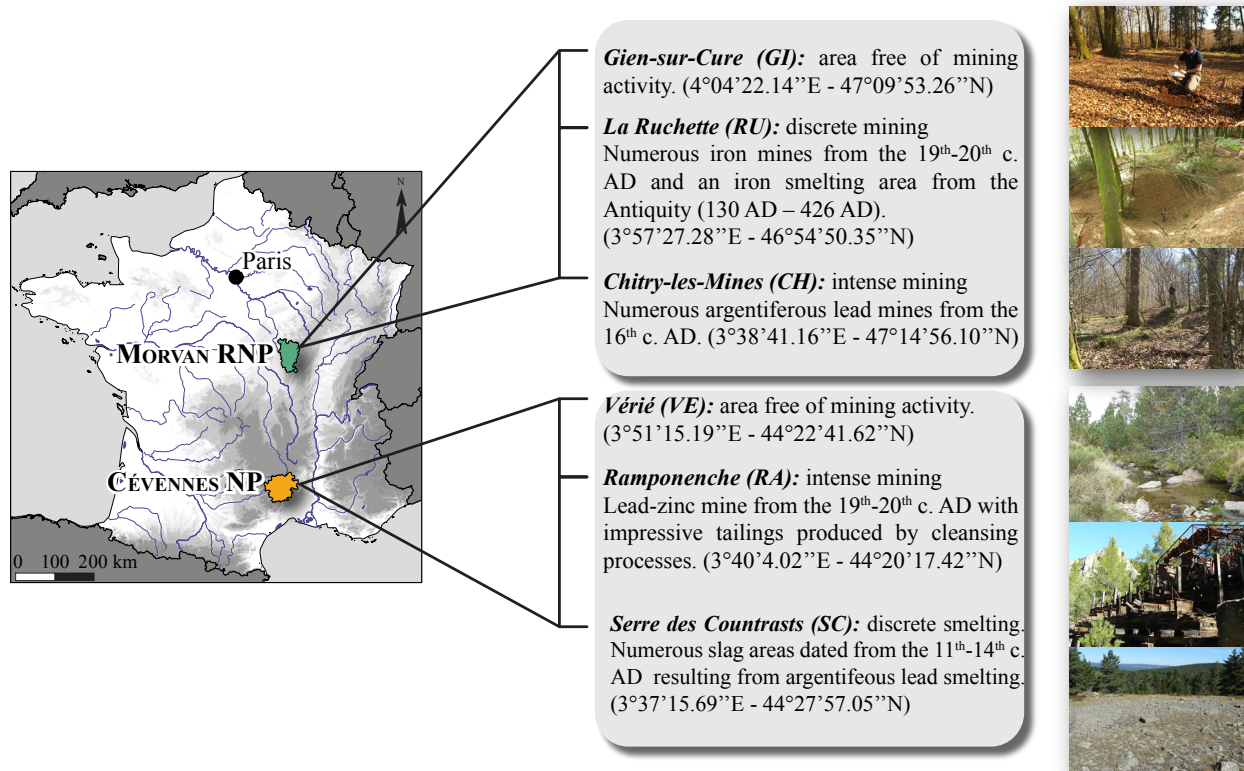


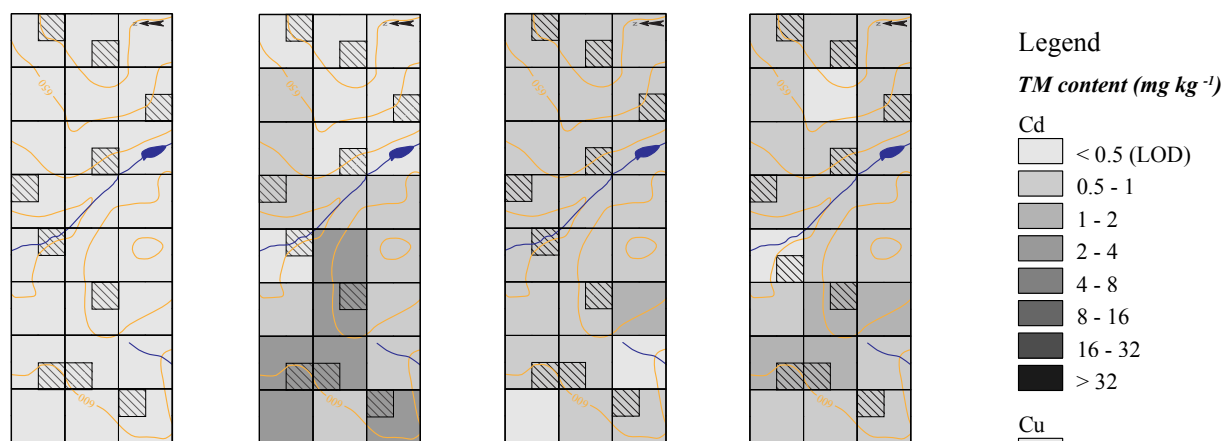
Figure IV.3.1. Location of study sites where soils and small mammals were sampled.

The Morvan Regional Nature Park (RNP) and the Cévennes National Park (NP) are both located in the Massif Central, France. Within each park, three sites have been selected: one free of mining, used as a reference site (GI in the Morvan and VE in the Cévennes), one site moderately contaminated (RU in the Morvan and RA in the Cévennes) and one site highly contaminated (CH in the Morvan and SC in the Cévennes).

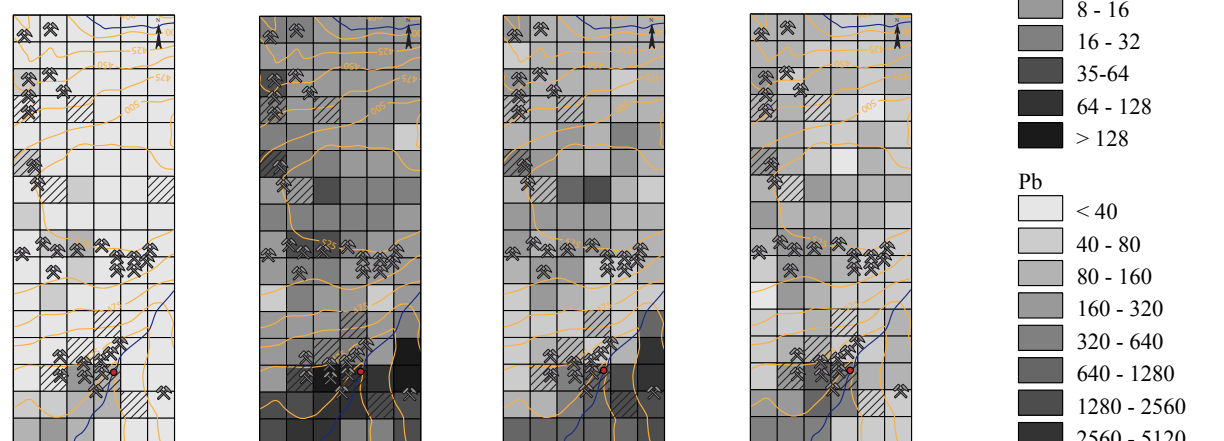
IV.3.2. Results

IV.3.2.1. Trace metal concentrations in topsoils

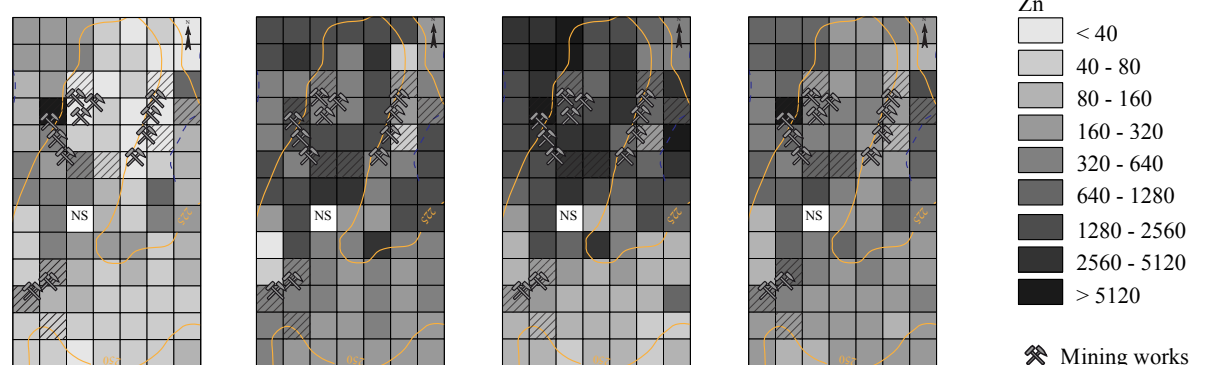
Maximum of the four TM studied are reached in the contaminated sites of the Morvan region with 54.2 mg kg⁻¹ for Cd, 212 mg kg⁻¹ for Cu, 8,410 mg kg⁻¹ for Pb, and 13,800 mg kg⁻¹ for Zn (see Table IV.3.S1 in appendices). Spatial distribution of TMs in soil shows that higher concentrations are found in the mining and metallurgical sites, whatever the region considered (see Figure IV.3.2 for the Morvan and Figure IV.3.3 for the Cévennes). In the Morvan, the three sites differ significantly (all $p < 0.05$) in terms of Cd, Cu, Pb and Zn contents in topsoils with all elements following the pattern GI < RU < CH. In the Cévennes, the three sites differed for Cu and Zn contents with the pattern SC < VE < RA. Cd concentrations were similar in VE and SC, both being lower than in RA. Pb concentrations did not differ among the three study sites but SC exhibited a high spatial heterogeneity with maximal at 4,810 mg kg⁻¹ (see Table IV.3.S1 in appendices).



LA RUCHETTE



CHITRY-LES-MINES



Cd

Cu

Pb

Zn

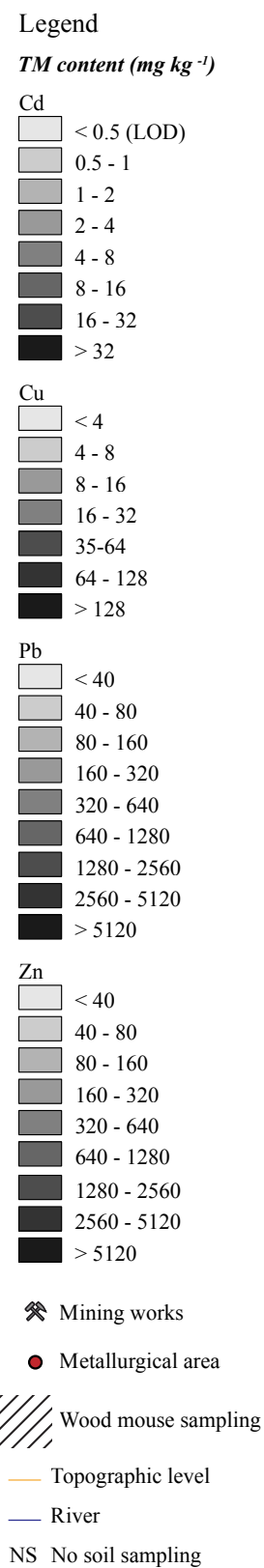


Figure IV.3.2. Spatial distribution of TMs in topsoils of the Morvan.

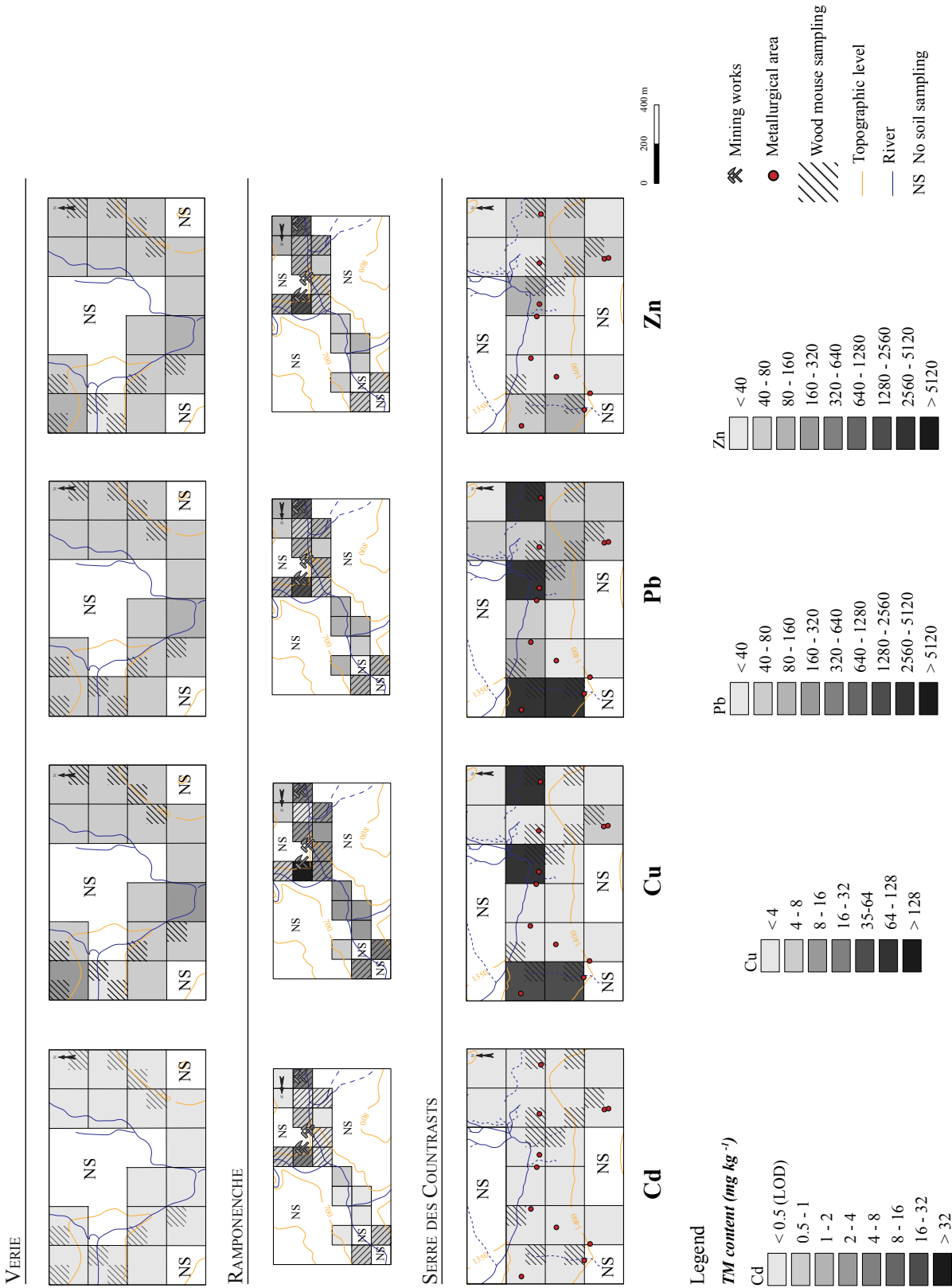


Figure IV.3.3. Spatial distribution of TMs in topsoils of the Cévennes.

IV.3.2.2. Wood mouse population characteristics

Age structure differs significantly between parks ($\chi^2=8.48, p=0.01, df=2$) but not within park according to sites neither for the Morvan ($\chi^2=1.85, p=0.76, df=4$) nor for the Cévennes ($\chi^2=5.00, p=0.29, df=4$, Figure IV.3.4). Gender ratio did not differ significantly between park and sites ($\chi^2=0.47, p=0.49, df=1$ for parks, $\chi^2=2.22, p=0.33, df=2$ for the Morvan and $\chi^2=1.01, p=0.6, df=2$ for the Cévennes).

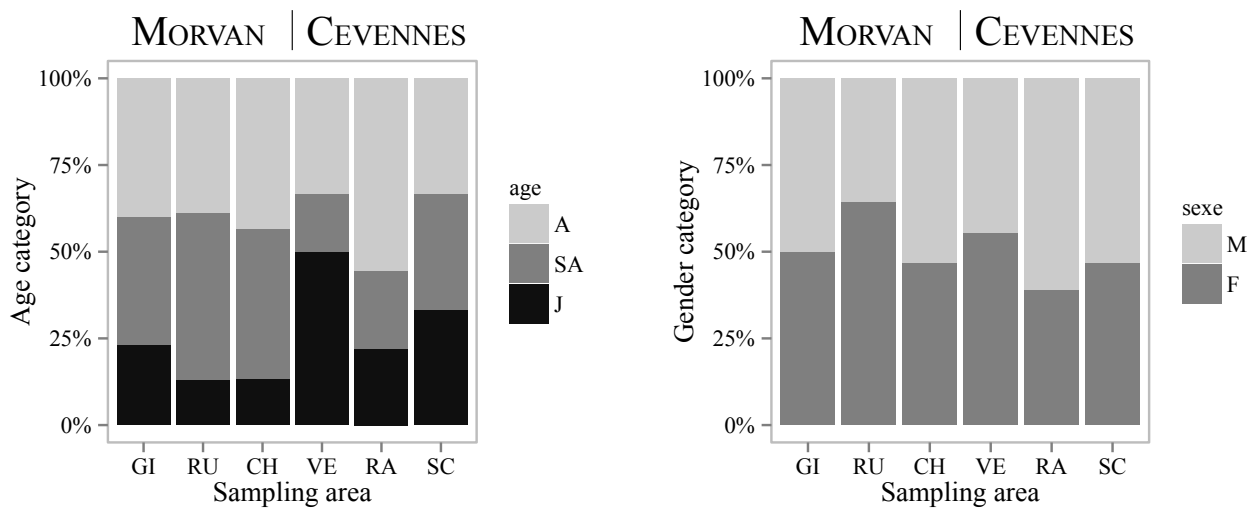


Figure IV.3.4. Age- and gender ratio of wood mouse populations.

IV.3.2.3. Trace metal concentrations in kidneys

Concentrations of essential elements did not differ among study sites (except for Cu in the Cévennes), suggesting physiological (homeostatic) regulation (Figure IV.3.5, and in appendices Table IV.3.S2). Concerning the non-essentials elements, Cd and Pb concentrations increased according to the gradient of soil contamination in the Morvan: this behaviour was less clear in the Cévennes. Maximum concentrations reached $27 \mu\text{g g}^{-1}$ for Cd and $5 \mu\text{g g}^{-1}$ for Pb in the Morvan, while in the Cévennes Cd concentrations reached $38 \mu\text{g g}^{-1}$ and Pb concentrations reached $19 \mu\text{g g}^{-1}$ (Figure IV.3.5, and in appendices Table IV.3.S2).

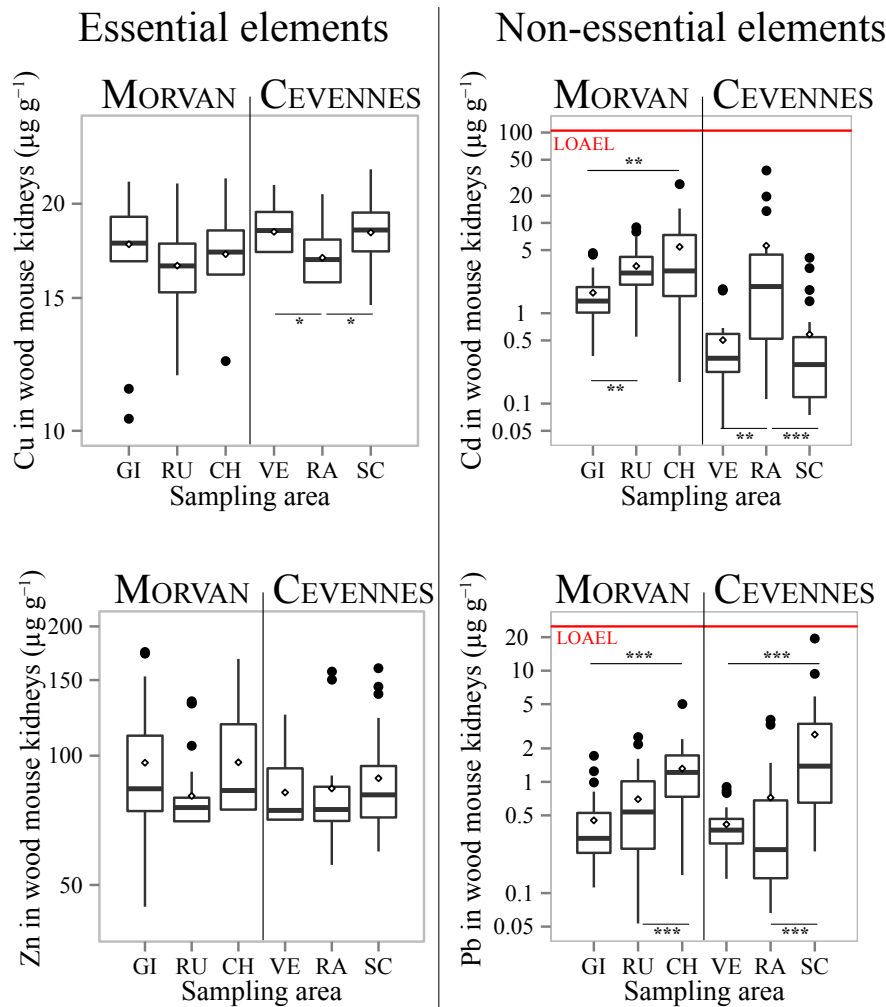


Figure IV.3.5. Distribution of Cu, Zn, Cd and Pb kidneys concentrations (dry weight basis in $\mu\text{g g}^{-1}$) in wood mice sampled on the 6 study sites.

For the non-essential elements, Cd and Pb, the Lowest Observed Adverse Effect Levels (LOAEL) defined by Shore & Douben (1994a ; b) are symbolised by a red line.

IV.3.2.4. Trace metal concentrations in wood mouse and biological and environmental parameters

Cu and Zn concentrations in wood mouse kidneys slightly decreased with mass of individuals (Table IV.3.1). As noticed before, Cu concentrations slightly varied according to site. Cd concentrations increased with age following the pattern $J < SA = A$ (Table IV.3.2). Pb concentrations varied among sites as indicated above, and increased with soil Pb concentrations.

Table IV.3.1. Summary of best-fit models selected using the Akaike information criterion. (a) Models relating trace metal concentrations in kidney tissues to biological and environmental parameters, and (b) models relating body condition and somatic indices to biological and environmental parameters.

Best-fit models	<i>n</i>	LL	K	AICc	wic	Δ AICc null
<i>(a) Influence of biological and environmental parameters on TMs in kidneys</i>						
log ₁₀ (Cd kidneys) ~ age	79	48	4	105	0.77	16.8
log ₁₀ (Cu kidneys) ~ mass + site	157	254	8	-492	0.93	21.8
log ₁₀ (Pb kidneys) ~ site + log ₁₀ (Pb soil)	157	-65.1	8	147	0.95	55.3
log ₁₀ (Zn kidneys) ~ mass	157	121	3	-237	0.82	8.4
<i>(b) Influence of biological and environmental parameters on body condition and somatic indices</i>						
SMI ~ mass + log ₁₀ (Pb kidneys)	154	-395	4	799	0.80	24.4
SLI ~ size + site + log ₁₀ (Zn kidneys)	155	-0.14	9	19.5	1	75.1
SKI ~ size + park + log ₁₀ (Cd kidneys)	155	231	5	-452	0.84	49.7

n: sample size, LL: maximised log-likelihood, K: number of estimated parameters, AICc: corrected Akaike Information Criterion, wic: Akaike weight of the model, ΔAICc null: difference between AICc of the considered model and AICc of the null model.

Table IV.3.2. Parameters of ANOVA tests. (a) TM concentrations in wood mouse kidneys, (b) body condition and somatic indices.

Models	<i>coef ANOVA</i> (95% confidence interval)	<i>p-value</i> ANOVA	R ²	adj-R ²
<i>(a) Influence of biological and environmental parameters on TMs in kidneys</i>				
log₁₀(Cd kidneys) ~ age			0.24	0.22
Sub-adult	0.53 (0.22/0.83)	0.0009		
Adult	0.73 (0.43/1.03)	6.75 10 ⁻⁶		
log₁₀(Cu kidneys) ~ mass + site			0.2	0.17
mass	-0.003 (-0.005/-0.002)	3.1 10 ⁻⁵		
RU	-0.03 (-0.05/-0.004)	0.02		
CH	-0.01 (-0.04/0.02)	0.4		
VE	0.008 (-0.02/0.04)	0.6		
RA	-0.006 (-0.04/0.02)	0.7		
SC	0.01 (-0.01/0.04)	0.2		
log₁₀(Pb kidneys) ~ site + log₁₀(Pb soil)			0.37	0.33
RU	-0.05 (-0.28/0.17)	0.6		
CH	0.13 (-0.17/0.42)	0.4		
VE	-0.01 (-0.23/0.21)	0.9		
RA	-0.18 (-0.42/0.06)	0.1		
SC	0.49 (0.29/0.70)	4.4 10 ⁻⁶		
log ₁₀ (Pb soil)	0.23 (0.08/0.39)	0.003		
log₁₀(Zn kidneys) ~ mass			0.06	0.06
mass	-0.006 (-0.009/-0.002)	0.001		
<i>(b) Influence of biological and environmental parameters on body condition and somatic indices</i>				
SMI ~ mass + log₁₀(Pb kidneys)			0.17	0.16
mass	0.22 (0.12/0.33)	2.8 10 ⁻⁵		
log ₁₀ (Pb kidneys)	-1.74 (-2.87/-0.61)	0.003		
SLI ~ size + site + log₁₀(Zn kidneys)			0.44	0.42
size	-0.02 (-0.03/-0.02)	5.8 10 ⁻¹²		
RU	-0.19 (-0.31/-0.06)	0.005		
CH	-0.16 (-0.29/-0.03)	0.02		
VE	-0.11 (-0.25/0.04)	0.2		
RA	-0.04 (-0.19/0.10)	0.6		
SC	0.12 (-0.01/0.25)	0.08		
log ₁₀ (Zn kidneys)	-0.99 (-1.35/-0.63)	3 10 ⁻⁷		
SKI ~ size + park + log₁₀(Cd kidneys)			0.30	0.29
size	-0.004 (-0.006/-0.003)	2.6 10 ⁻⁹		
Morvan	-0.05 (-0.08/-0.03)	2.3 10 ⁻⁶		
log ₁₀ (Cd kidneys)	0.02 (0.003/0.043)	0.02		

IV.3.2.5. Toxics effects assessed by body condition, somatic indices and fluctuating asymmetry

Body condition indices assessed by scaled mass indices (SMI) were best explained by models combining mass of individuals and Pb concentrations in kidneys (Table IV.3.1). More particularly, SMI increased with mass of individuals and was negatively related to Pb concentrations in kidneys (Table IV.3.2 and Figure IV.3.6). Data of somatic indices were best fit by complex models including size, site and Zn concentrations in kidneys for SLI and size, parks, and Cd concentrations for SKI (Table IV.3.1 and Table IV.3.2). Concerning FA, preliminary tests were performed for all traits measured as recommended by Palmer (1994). They did not suggest that directional asymmetry (DA), antisymmetry (AS) or relationships between asymmetry and trait size could bias significantly FA estimates (Table IV.3.3). No significant correlations between absolute asymmetry distribution and TM concentrations in kidneys were found (Table IV.3.4). When compared to measurement error, FA10 was always significant (Table IV.3.5), but no clear relationship between levels of developmental instability assessed by FA and sites were found whatever the park considered (Figure IV.3.7).

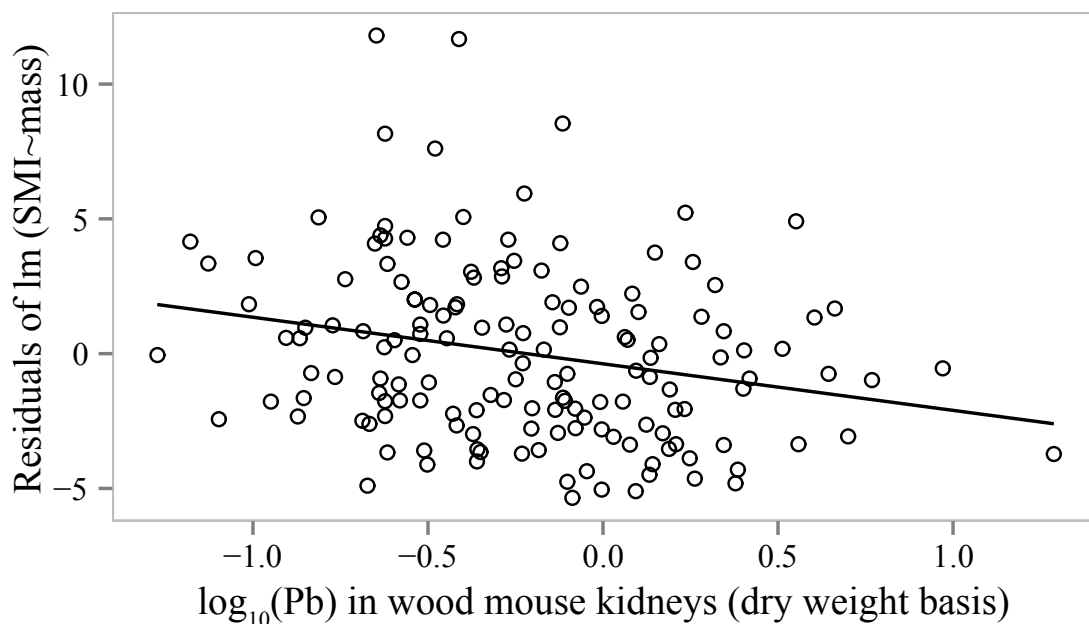


Figure IV.3.6. Relationship between body condition assessed by scaled mass index (SMI) and Pb concentrations in wood mouse kidneys.

Table IV.3.3. Details of preliminary tests performed before treating fluctuating asymmetry for the six study traits of wood mouse.

LM1 stands for length of the first lower molar, LM2 for length of the second lower molar, LM3 for length of the third lower molar, WM1 for width of the first lower molar, WM2 for width of the second lower molar, and WM3 for width of the third lower molar; R for right side and L for left side; GI for Gien-sur-Cure, RU for La Ruchette, CH for Chitry-les-Mines, VE for Vérié, RA for Ramponenche, SC for Serre des Countrasts; K-S for Kolmogorov-Smirnov, Skew for skewness, Kurt for kurtosis; FA4=var(R-L) and FA1 = mean|R-L|.

Trait	Sample	n	Character size					Asymmetry												
			(R+L)/2		R-L vs. (R+L)/2			(R-L)									R-L			
			Mean	± SE	Slope	p	Mean	± SE	t_test	p	Swilk W	p	Skew	p	Kurt	p	FA4 ^a	FA1 ^b	± SE	
LM1	GI	39	1.762	0.014	0.010	0.67	0.004	0.003	1.45	0.16	0.98	0.67	0.25	0.64	2.52	0.68	33.4	14.3	0.002	
LM1	RU	36	1.742	0.012	-0.012	0.60	-0.001	0.003	-0.23	0.82	0.94	0.04	-0.63	0.27	2.52	0.72	25.1	12.4	0.002	
LM1	CH	26	1.720	0.014	-0.103	0.0009	0.002	0.004	0.43	0.67	0.98	0.93	0.04	0.95	2.32	0.56	41.2	16.2	0.002	
LM1	VE	11	1.737	0.023	0.060	0.20	-0.001	0.007	-0.20	0.85	0.91	0.24	0.41	0.62	1.81	0.32	54.7	19.8	0.003	
LM1	RA	13	1.767	0.022	-0.052	0.15	0.001	0.004	0.31	0.76	0.97	0.84	0.47	0.56	3.48	0.22	21.2	10.4	0.003	
LM1	SC	25	1.726	0.015	-0.050	0.04	0.002	0.004	0.45	0.65	0.93	0.07	-0.35	0.58	1.83	0.06	42.0	18.2	0.002	
LM2	GI	39	1.217	0.009	0.028	0.33	0.002	0.003	0.58	0.56	0.98	0.80	0.27	0.61	2.50	0.66	33.0	14.9	0.002	
LM2	RU	36	1.193	0.008	0.002	0.96	-0.004	0.003	-1.26	0.22	0.97	0.34	-0.39	0.48	2.57	0.79	41.9	16.9	0.002	
LM2	CH	26	1.179	0.013	-0.005	0.88	-0.0003	0.004	-0.08	0.93	0.96	0.43	-0.55	0.38	2.80	0.79	40.7	16.6	0.002	
LM2	VE	11	1.203	0.015	-0.074	0.39	0.007	0.006	1.14	0.28	0.91	0.27	-0.98	0.25	3.72	0.14	43.3	17.2	0.004	
LM2	RA	13	1.219	0.014	0.008	0.91	0.006	0.005	1.33	0.21	0.93	0.38	0.37	0.64	1.91	0.36	30.6	14.2	0.003	
LM2	SC	25	1.202	0.008	0.059	0.28	0.011	0.003	3.51	0.002	0.96	0.41	-0.22	0.73	2.06	0.24	23.6	15.6	0.002	
LM3	GI	39	1.015	0.007	-0.056	0.21	0.00001	0.003	0.00	1.00	0.98	0.85	0.13	0.80	3.18	0.47	40.7	15.6	0.002	
LM3	RU	36	0.972	0.009	0.060	0.27	-0.001	0.005	-0.20	0.84	0.98	0.71	-0.30	0.59	3.39	0.33	82.0	22.6	0.003	
LM3	CH	26	0.981	0.008	-0.106	0.04	-0.004	0.003	-1.07	0.30	0.96	0.44	-0.38	0.54	2.52	0.85	31.3	13.8	0.002	
LM3	VE	11	1.005	0.015	-0.015	0.86	-0.013	0.008	-1.65	0.13	0.88	0.10	0.38	0.64	1.60	0.13	65.7	25.0	0.004	
LM3	RA	13	1.003	0.016	-0.125	0.03	-0.006	0.008	-0.76	0.46	0.93	0.35	0.23	0.77	1.71	0.16	76.2	24.5	0.003	
LM3	SC	25	1.022	0.011	0.079	0.24	0.013	0.005	2.69	0.01	0.94	0.13	-0.59	0.36	3.54	0.25	59.4	21.1	0.004	
WM1	GI	39	1.067	0.006	0.055	0.31	-0.012	0.003	-3.83	0.0005	0.98	0.78	0.25	0.64	3.21	0.45	35.2	18.2	0.002	
WM1	RU	36	1.061	0.007	0.034	0.50	-0.008	0.003	-2.96	0.01	0.96	0.25	-0.61	0.28	3.81	0.16	25.8	13.4	0.002	
WM1	CH	26	1.066	0.011	0.049	0.22	-0.010	0.003	-3.32	0.003	0.99	0.97	-0.19	0.76	2.62	0.98	23.5	14.3	0.002	
WM1	VE	11	1.061	0.018	-0.003	0.96	-0.005	0.006	-0.75	0.47	0.88	0.10	1.01	0.24	2.94	0.45	41.1	17.5	0.003	
WM1	RA	13	1.088	0.012	-0.043	0.68	-0.014	0.004	-3.24	0.01	0.88	0.06	-1.08	0.20	3.28	0.30	25.5	15.3	0.004	
WM1	SC	25	1.041	0.010	-0.083	0.16	-0.012	0.004	-3.07	0.01	0.97	0.76	0.06	0.93	2.22	0.43	38.7	18.4	0.003	
WM2	GI	39	1.070	0.007	0.006	0.83	0.001	0.002	0.42	0.68	0.95	0.08	-0.81	0.15	4.61	0.04	13.0	8.2	0.001	
WM2	RU	36	1.066	0.007	-0.004	0.87	0.004	0.002	2.14	0.04	0.96	0.29	-0.33	0.54	2.57	0.80	11.1	9.6	0.001	
WM2	CH	26	1.060	0.009	0.053	0.31	0.007	0.003	2.23	0.03	0.94	0.16	0.40	0.52	4.17	0.09	23.3	11.9	0.002	
WM2	VE	11	1.066	0.013	-0.065	0.35	0.003	0.004	0.84	0.42	0.97	0.84	0.53	0.52	2.60	0.73	16.7	9.6	0.003	
WM2	RA	13	1.094	0.013	-0.003	0.95	-0.005	0.003	-1.63	0.13	0.97	0.90	-0.31	0.70	2.15	0.66	10.5	8.8	0.002	
WM2	SC	25	1.051	0.009	0.004	0.95	0.007	0.004	1.83	0.08	0.96	0.52	-0.16	0.79	3.42	0.30	36.4	15.2	0.003	
WM3	GI	39	0.888	0.007	0.051	0.03	-0.0002	0.002	-0.11	0.91	0.97	0.47	-0.01	0.98	2.22	0.24	14.3	10.0	0.001	
WM3	RU	36	0.874	0.006	0.043	0.33	0.006	0.002	2.34	0.03	0.98	0.61	-0.05	0.92	2.94	0.70	20.2	11.6	0.002	
WM3	CH	26	0.881	0.008	0.017	0.66	0.003	0.003	1.23	0.23	0.95	0.24	0.56	0.38	2.58	0.93	16.6	10.4	0.002	
WM3	VE	11	0.875	0.012	0.124	0.09	0.0002	0.004	0.04	0.97	0.95	0.66	-0.25	0.76	2.35	1.00	21.0	10.6	0.003	
WM3	RA	13	0.909	0.015	-0.018	0.58	-0.002	0.003	-0.71	0.49	0.95	0.63	-0.23	0.77	1.94	0.39	13.0	9.6	0.002	
WM3	SC	25	0.893	0.009	0.012	0.77	-0.001	0.002	-0.40	0.69	0.95	0.28	-0.24	0.70	3.19	0.43	15.3	8.9	0.002	

^aValue x 10⁵

^bValue x 10³

Table IV.3.4. Summary results for the linear regression of |right-left| versus internal concentration in wood mouse kidneys, according to the study trait.

LM1 stands for length of the first lower molar, LM2 for length of the second lower molar, LM3 for length of the third lower molar, WM1 for width of the first lower molar, WM2 for width of the second lower molar, and WM3 for width of the third lower molar.

Trait	n	$\log_{10}(\text{Cd})$		$\log_{10}(\text{Cu})$		$\log_{10}(\text{Pb})$		$\log_{10}(\text{Zn})$	
		Slope	p	Slope	p	Slope	p	Slope	p
LM1	131	-0.002	0.22	0.017	0.33	0.003	0.12	-0.001	0.87
LM2	131	0.001	0.72	-0.020	0.24	0.0004	0.86	-0.003	0.71
LM3	131	-0.002	0.28	0.022	0.36	-0.002	0.58	0.012	0.27
WM1	131	0.001	0.72	0.003	0.86	-0.0001	0.97	-0.004	0.69
WM2	131	-0.002	0.14	0.009	0.54	0.002	0.22	-0.005	0.47
WM3	131	-0.001	0.46	-0.004	0.77	-0.001	0.64	-0.005	0.35

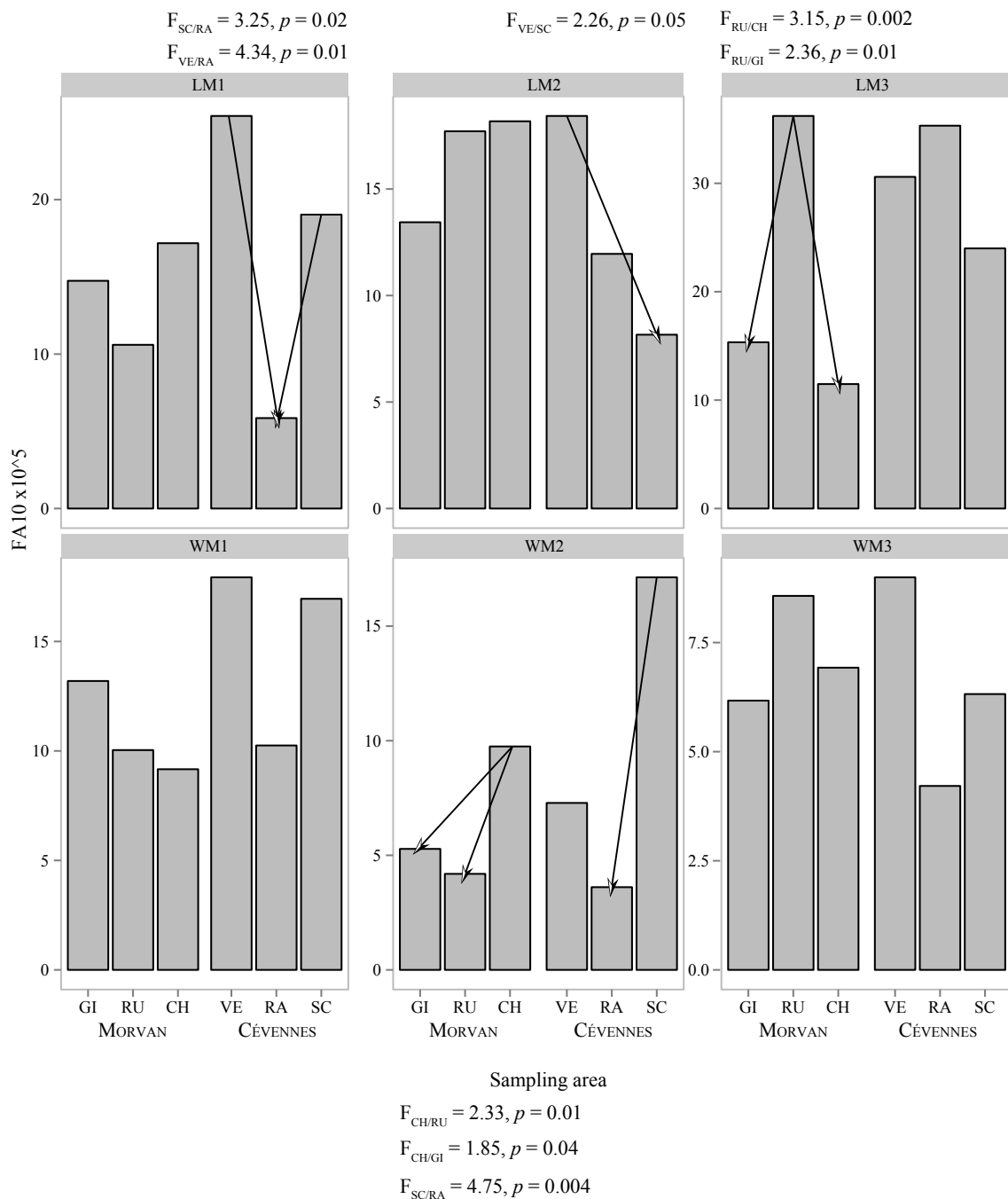


Figure IV.3.7. FA10 values in each study sectors.

Table IV.3.5. Results of the linear mixed model with sides (fixed) x individuals (random) and with repeated measurement on each side.

LM1 stands for length of the first lower molar, LM2 for length of the second lower molar, LM3 for length of the third lower molar, WM1 for width of the first lower molar, WM2 for width of the second lower molar, and WM3 for width of the third lower molar.

MORVAN

		GI						RU						CH					
		MS	df	F	p	FA10 ^a	df(FA10)	MS	df	F	p	FA10 ^a	df(FA10)	MS	df	F	p	FA10 ^a	df(FA10)
LM1	Side	6.98E-04	1	2.09	0.16			1.34E-05	1	0.05	0.82			7.79E-05	1	0.19	0.82		
	individual	0.03	38	85.16	2.46E-27			0.02	35	81.93	5.04E-25			0.02	25	49.37	1.13E-15		
	interaction	3.34E-04	38	8.48	1.43E-15	14.7	29.4	2.52E-04	35	6.37	1.91E-11	10.6	24.6	4.12E-04	25	5.99	2.82E-08	17.2	17.1
	Meas. Error	3.94E-05	78					3.95E-05	72					6.88E-05	52				
LM2	Side	1.12E-04	1	0.34	0.56			6.67E-04	1	1.59	0.22			2.80E-06	1	0.01	0.82		
	individual	0.01	38	42.65	8.25E-22			0.01	35	21.52	2.42E-15			0.02	25	46.31	2.44E-15		
	interaction	3.30E-04	38	5.38	1.77E-10	13.4	24.8	4.20E-04	35	6.42	1.56E-11	17.7	24.7	4.08E-04	25	9.29	1.10E-11	18.2	19.8
	Meas. Error	6.13E-05	78					6.53E-05	72					4.39E-05	52				
LM3	Side	0.00E+00	1	0.00	1.00			3.21E-05	1	0.04	0.84			3.58E-04	1	1.14	0.82		
	individual	0.01	38	20.54	3.65E-16			0.01	35	13.98	2.10E-12			0.01	25	23.94	5.95E-12		
	interaction	4.07E-04	38	4.05	8.59E-08	15.3	20.9	8.20E-04	35	8.57	1.25E-14	36.2	27.1	3.13E-04	25	3.75	2.88E-05	11.5	13.0
	Meas. Error	1.01E-04	78					9.57E-05	72					8.35E-05	52				
WM1	Side	0.01	1	14.66	4.67E-04			2.26E-03	1	8.79	5.43E-03			2.60E-03	1	11.05	2.74E-03		
	individual	0.01	38	15.02	7.65E-14			0.01	35	24.95	2.22E-16			0.01	25	56.83	2.07E-16		
	interaction	3.52E-04	38	4.00	1.11E-07	13.2	20.8	2.58E-04	35	4.53	3.05E-08	10.0	20.8	2.35E-04	25	4.52	2.21E-06	9.2	14.8
	Meas. Error	8.79E-05	78					5.69E-05	72					5.20E-05	52				
WM2	Side	2.31E-05	1	0.18	0.68			5.10E-04	1	4.59	3.92E-02			1.16E-03	1	4.97	3.50E-02		
	individual	0.01	38	62.28	8.04E-25			0.01	35	59.70	1.11E-22			0.01	25	33.22	1.28E-13		
	interaction	1.30E-04	38	5.36	1.95E-10	5.3	24.7	1.11E-04	35	4.07	2.38E-07	4.2	19.3	2.33E-04	25	6.16	1.80E-08	9.8	17.3
	Meas. Error	2.42E-05	78					2.73E-05	72					3.78E-05	52				
WM3	Side	1.90E-06	1	0.01	0.91			1.11E-03	1	5.48	2.51E-02			2.49E-04	1	1.50	0.82		
	individual	0.01	38	52.36	1.95E-23			0.01	35	27.92	3.58E-17			0.01	25	44.31	4.15E-15		
	interaction	1.43E-04	38	7.23	1.10E-13	6.2	28.0	2.02E-04	35	6.61	7.85E-12	8.6	24.9	1.66E-04	25	6.08	2.26E-08	6.9	17.2
	Meas. Error	1.98E-05	78					3.05E-05	72					2.73E-05	52				

CEVENNES

		VE						RA						SC					
		MS	df	F	p	FA10 ^a	df(FA10)	MS	df	F	p	FA10 ^a	df(FA10)	MS	df	F	p	FA10 ^a	df(FA10)
LM1	Side	2.18E-05	1	0.04	0.85			2.09E-05	1	0.10	0.76			8.65E-05	1	0.21	0.65		
	individual	0.02	10	42.45	7.53E-07			0.03	12	119.74	1.44E-10			0.02	24	52.02	2.26E-15		
	interaction	5.47E-04	10	14.20	2.05E-07	25.4	8.6	2.12E-04	12	2.23	4.19E-02	5.9	3.4	4.20E-04	24	10.66	1.99E-12	19.0	19.6
	Meas. Error	3.85E-05	22					9.49E-05	26					3.94E-05	50				
LM2	Side	5.60E-04	1	1.29	0.28			5.43E-04	1	1.78	0.21			2.91E-03	1	12.33	1.79E-03		
	individual	0.01	10	22.24	1.61E-05			0.01	12	35.74	1.67E-07			0.01	24	25.27	8.44E-12		
	interaction	4.33E-04	10	6.76	9.69E-05	18.4	7.2	3.06E-04	12	4.59	5.61E-04	12.0	7.2	2.36E-04	24	3.25	2.18E-04	8.2	11.0
	Meas. Error	6.40E-05	22					6.66E-05	26					7.25E-05	50				
LM3	Side	1.79E-03	1	2.73	0.13			4.44E-04	1	0.58	0.46			4.29E-03	1	7.22	1.29E-02		
	individual	0.01	10	15.79	7.71E-05			0.01	12	18.04	7.70E-06			0.01	24	19.60	1.40E-10		
	interaction	6.57E-04	10	14.51	1.68E-07	30.6	8.7	7.62E-04	12	13.72	2.47E-08	35.3	10.3	5.94E-04	24	5.19	4.64E-07	24.0	15.4
	Meas. Error	4.53E-05	22					5.55E-05	26					1.14E-04	50				
WM1	Side	2.32E-04	1	0.56	0.47			2.68E-03	1	10.49	7.10E-03			3.64E-03	1	9.40	5.30E-03		
	individual	0.01	10	36.09	1.64E-06			0.01	12	31.03	3.74E-07			0.01	24	23.41	1.97E-11		
	interaction	4.11E-04	10	7.79	3.30E-05	17.9	7.5	2.55E-04	12	5.10	2.51E-04	10.3	7.6	3.87E-04	24	8.10	3.23E-10	17.0	18.3
	Meas. Error	5.28E-05	22					5.00E-05	26					4.78E-05	50				
WM2	Side	1.18E-04	1	0.70	0.42			2.77E-04	1	2.64	0.13			1.23E-03	1	3.36	0.08		
	individual	0.01	10	43.00	7.08E-07			0.01	12	85.27	1.07E-09			0.01	24	20.85	7.12E-11		
	interaction	1.67E-04	10	7.79	3.28E-05	7.3	7.5	1.05E-04	12	3.22	6.10E-03	3.6	5.5	3.64E-04	24	16.69	2.36E-16	17.1	21.2
	Meas. Error	2.15E-05	22					3.26E-05	26					2.18E-05	50				
WM3	Side	4.00E-07	1	0.00	0.97			6.47E-05	1	0.50	0.49			2.50E-05	1	0.16	0.69		
	individual	0.01	10	29.42	4.33E-06			0.01	12	95.29	5.54E-10			0.01	24	52.23	2.15E-15		
	interaction	2.10E-04	10	6.95	7.85E-05	9.0	7.3	1.30E-04	12	2.85	1.23E-02	4.2	4.8	1.53E-04	24	5.77	9.36E-08	6.3	16.2
	Meas. Error	3.02E-05	22					4.55E-05	26					2.65E-05	50				

^aValues x10⁵

IV.3.3. Discussion

Even centuries after mining and metallurgical activities have ceased, TM concentrations in soils surrounding these sites still reach high levels. There is no European consensus on threshold concentrations of metals in soils but the Dutch government proposed a soil classification scheme in which intervention values are defined. These strict values identify serious contamination of soils (12, 190, 530, and 720 mg kg⁻¹ for Cd, Cu, Pb, and Zn, respectively) and indicate that remediation is necessary (Lynden *et al.*, 2004). In the present study, 75 out of 261 soil samples (29 %) exceed the Pb threshold and this percentage reaches 59 % in the highly contaminated site of the Morvan. For both Cd and Cu, only one sample out of 261 exceeds the Dutch intervention values, while Zn exhibits an intermediary pattern with 10% of the soils exceeding the threshold. Among the four metals studied, Pb concentrations represent the most important risk, which is probably linked to the nature of the ore exploited (galena) and to the low mobility of Pb in the environment (Kabata-Pendias, 2011). For Cd, even if only one soil exceeds the Dutch threshold, one should consider that this limit is high (12 mg kg⁻¹) compared to the average concentration in world surface soils (0.41 mg kg⁻¹, (Kabata-Pendias, 2011). Regarding this issue, Cd, which is toxic to organisms at low dose, should also be considered for risk assessment. Apart from those locally high concentrations, TM contents in topsoils are highly heterogeneous, complicating the assessment of risk that should be undertaken on those sites. Such a heterogeneity is also observed in modern mining or smelting sites (Douay *et al.*, 2009; Fritsch *et al.*, 2010b) and is related to the spatial location of exploitation facilities and to the surrounding habitat (interception of metals emitted in the air by the vegetation).

Metal toxicity does not depend only on concentrations of a substance in a medium, but on its bioavailability, a complex combination of physico-chemical characteristics of the pollutant in the abiotic compartment and of biological properties of organisms (Peijnenburg & Jager, 2003). The first component, known as “environmental availability” represents the physico-chemically driven desorption processes determining the proportion of the total metal concentration in a soil that is mobile. Among the numerous parameters that determine this availability, time is known to generally lead to immobilisation of metals in soils, a process known as ageing (Lock & Janssen, 2003; Gestel, 2008). The second component known as “environmental *bioavailability*” represents physiologically driven uptake processes that take place when an organism and a pollutant co-occur in time and space (namely the “exposure” of an organism). In the present work, our aim was to check whether the high and spatially heterogeneous concentrations of metals were bioavailable to organisms by measuring TMs in wood mouse kidneys. For the two essential metals, concentrations did not differ among sites, suggesting an efficient (homeostatic) regulation (Eisler, 2000).

Measured concentrations are therefore similar to those found in other studies on the wood mice (Beernaert *et al.*, 2007; Rogival *et al.*, 2007). On the contrary, the non-essential elements Cd and Pb showed marked differences among sites, with higher concentrations in the mining and smelting areas, showing that these metals are still bioavailable to wildlife. However, the comparison of concentrations reached in wood mouse kidneys in the present study with literature suggests that bioavailability may be relatively limited on ancient sites compared to recently contaminated areas. If Pb concentrations in wood mouse kidneys measured in the present study are of the same order of magnitude than those measured in animals sampled around a non-ferrous smelter still in activity in Antwerp (Belgium, Beernaert *et al.*, 2007), they are far below the concentrations observed in wood mice from the surroundings of Metaleurop Nord, a Pb and Zn smelter in activity from 1894 to 2003 in northern France (Fritsch *et al.*, 2010a; Tête *et al.*, 2013). Direct comparison between all those values are however to be handled cautiously because sites are different in terms of metal concentration in soils, soil properties, and/or exposure.

Once a pollutant has been taken up by an organism, toxic effects will occur only if the various defence mechanisms are overcome. In this study, Cd and Pb concentrations in wood mouse kidneys are below the Lowest Observed Adverse Effect Levels (LOAELs), defined by Shore & Douben (1994a; b) (Figure IV.3.5), suggesting that toxic effects are unlikely to occur. This is in agreement with two out of the three proxies used in this study to assess toxicity, i.e. somatic indices and FA. Somatic indices (the relative size of internal organs) that may reveal oedema in individuals exposed to toxic compounds (Sánchez-Chardi *et al.*, 2007) did not exhibit clear relationships with metals. Concerning FA, relationships between the degree of developmental instability of populations and the level of the environmental and/or genetic stress to which they were subjected have already been demonstrated (Marchand *et al.*, 2003). In the present study, FA10 was detected but no relationship has been found with sampling site. However, we found a significant and negative relationship between the scaled mass index of individuals and their Pb concentration in kidneys. Scaled mass index is a measure of body condition index that is often defined as a measure of the energetic (or nutritional state) of an individual animal (Peig & Green, 2009). Even if those indices are still much debated for their calculations and interpretation (Green, 2001; Schulte-Hostedde *et al.*, 2005), they are assumed to be related to fitness. Here, we used the scaled mass index, which has recently been shown to be a better indicator of the relative size of energy reserves than condition indices based on ordinary least squares residuals (see Peig & Green, 2009 for details). In terms of interpretation, the negative relationship between scaled mass indices and Pb concentrations does not necessarily imply a direct and causal relationship.

Even if several works have shown diminution of body condition in small mammals from polluted sites compared to control (Nunes *et al.*, 2001; Sánchez-Chardi *et al.*, 2007), confounding factors like food availability or habitat quality may contribute to explain the complex relationships that are observed between pollution and body indices (Tête *et al.*, 2013). Nevertheless, our results show a relationship between indices and Pb concentrations in kidneys, not with study sites.

Present results demonstrate that, several centuries after mining and smelting activities have ceased, metals are still bioavailable to wildlife, with Cd and Pb concentrations increasing in wood mouse kidneys according to soil concentrations. Proxies of toxicity exhibit heterogeneous results suggesting that stress linked to metals is not high enough to exert straightforward deleterious effects, such as an increase of developmental instability. However, higher concentrations of Pb in kidneys of individuals from the most contaminated sites and the negative relationship between those concentrations and the scaled mass index raise the issue of the current consequences of past anthropogenic activities on wildlife. In Nature Parks that are considered as relatively pristine, past industrial activities sometimes even forgotten from collective memory may still represent a risk that should be investigated.

IV.3.4. Methods

IV.3.4.1. Topsoil sampling and analysis

Sampling units for topsoils were 100 m x 100 m (RU, CH, RA) or 200 m x 200 m (GI, VE, SC) plots, according to logistical and time constraints (see Figure IV.3.2 for the Morvan and Figure IV.3.3 for the Cévennes). Vegetation and litter were removed before topsoil sampling. For each plot, a composite sample of ~1 kg, stored in a hermetic polyethylene bag, was prepared from 5 auger samples, following a 20 m cross-shaped pattern. In the laboratory, samples were air-dried, sieved to 2 mm, and carefully quartered. Subsamples of the 261 topsoils were finely ground in an acid-cleaned agate mortar for elemental analyses. Concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn were measured by ICP-AES after pseudo-total *aqua regia* digestion at Actlabs (Ontario, Canada). Analytical quality control from Actlabs was performed by measuring 18 replicates, 8 blanks and several certified reference materials (CRMs). The Actlabs protocol set the limits of detection (LOD) at 0.5 mg kg⁻¹ for Cd, 1 mg kg⁻¹ for Cu, 2 mg kg⁻¹ for Pb and 2 mg kg⁻¹ for Zn. To check the quality control, 25 duplicates and JSD-1, JSD-2, BCSS-1 and PACS-1 CRMs (stream, estuarine, and harbour sediments, respectively) were included as blind samples (see Table IV.3.S3 and S4 in appendices for details).

IV.3.4.2. Small mammal sampling and analysis

Small mammal sampling was conducted on 10 plots of 100 m x 100 m on each site. These plots were randomly chosen for the two reference sites (GI and VE) and according to the location of anthropogenic activities for the contaminated sites. Wood mice were trapped between mid-September and mid-October 2010. Sampling authorisations were obtained from the DREAL Bourgogne and from the Cévennes National Park. For each of the 10 selected plots, a line of 25 baited-traps was settled with an alternance of INRA and snap traps, each spaced of 4 meters. A dormitory was added to the classical INRA trap to increase the survival of trapped animals. Traps were set for 3 to 5 consecutive days (until sufficient sampling size), checked and rebaited every morning. The wood mice caught by live-traps were immediately sacrificed by cervical dislocation in accordance with relevant guidelines and regulations (Leary *et al.*, 2007; Sikes & Gannon, 2011) and frozen as soon as possible after their capture. They were stored at -20°C until dissection at the laboratory. The species of small mammals caught was checked thanks to DNA analysis performed on right hind-foot (ADNid laboratory) Body weight is one of the indicators used to estimate the age of small mammals (Erry *et al.*, 1999; Nunes *et al.*, 2001; Milton *et al.*, 2003). In this work, body wet weights were used as an estimator of age together with reproductive status. Three age categories were built: juvenile (J), subadults (SA), and adults (A), as in Peig & Green (2010) (see Appendices IV.3.S1). For all specimens, body weight was measured to the nearest 0.01 g and body length to the nearest 0.01 mm. Liver and kidneys were dried to constant weight and weighed to the nearest 0.001 g. Kidneys were finely ground in an acid-cleaned agate mortar. Concentrations in Cd, Cu, and Zn for the 157 kidneys samples were measured by ICP-AES while Pb concentrations were measured by ICP-MS, both after pseudo-total *aqua regia* digestion. Analytical quality was checked using blanks, CRMs (BCR 185 R, bovine liver; NIST 1547, peach leaves; DOLT-4, dogfish liver; DORM-3, fish protein) and duplicates (see Table IV.3.S5 and S6 in appendices for details).

IV.3.4.3. Body condition and somatic indices

Body condition assessed by a Scaled Mass Index and somatic indices were estimated using standard major axis (SMA) regression of $\ln(\text{mass})$ vs $\ln(\text{size})$ as recommended by Peig & Green (2009, 2010). As the slope of this regression b_{SMA} did not differ significantly among sites, it was estimated on the entire dataset, excluding pregnant females for scaled mass index ($n = 154$) and on the entire dataset, excluding aberrant outliers for scaled somatic index ($n = 155$). The SMA regression consists in estimating the predicted body mass, (SMI) or the predicted organ mass (SLI for the liver, SKI for the kidneys) for each individual i , when the linear body length is standardised. Calculations for SMI follow the equation:

$$SMI_i = m_i \times \left(\frac{L_0}{L_i} \right)^{b_{\text{SMA}}}$$

where m_i is the body mass and L_i the body length of the individual i , b_{SMA} is the slope of the regression of $\ln(mass)$ vs $\ln(size)$ and L_0 the arithmetic mean of the population size. Scaled liver index, SLI_i , and scaled kidneys index, SKI_i , were similarly computed using the respective organ mass instead of the body mass. In this study, the values of b_{SMA} was 2.90 (95% confidence interval: 2.62–3.20) for SMI, 3.54 (95 % confidence interval: 3.10–4.05) for SLI, and 2.91 (95 % confidence interval: 2.55–3.31) for SKI. According to Peig & Green (2009, 2010), the b_{SMA} value for SMI lies within the range of 2.5–3.2, and is considered as a guideline to identify reliable estimates of the allometric exponent in mammals (Tête *et al.*, 2013).

IV.3.4.4. Weighted TM concentrations in topsoils

To take into account the mobility of the wood mouse, a weighted TM concentration in topsoil was affected to each individual. This weighted concentration was calculated as the average of the TM concentration in topsoil of the plots surrounding the plot where the wood mouse was captured, the latter weighted twice.

IV.3.4.5. Data processing and statistical treatment

Mapping was achieved using the Quantum GIS free software (Quantum GIS Development Team, 2010). Statistical treatment and regression analysis were performed using the `smart`, `lmodel2`, and `pgirmess` packages from the R software (R Development Core Team, 2008).

Topsoils | The non-parametric Kruskal-Wallis test was used to assess differences of TM concentrations in topsoils among sites in each park because residues were not normally distributed. When Kruskal-Wallis test was significant ($p < 0.05$), pairwise comparisons were made using Steel-Dwass post-hoc tests (Critchlow & Fligner, 1991).

TMs in wood mice | General linear models were used to investigate the relationships between TM concentrations in kidneys and explanatory variables. Models were built with biological variables (mass, age, size, and gender), geographical variables (park and site), and/or weighted TM concentrations in soil as explanatory variables. Univariate models were first tested. When one or several biological, geographical or TM variable(s) were retained, multivariate models were built. Models were compared to the null model and the best one was selected among the possible candidates using the bias-mass corrected version of the Akaike Information criterion (AICc) (Burnham & Anderson, 2002). The model with the smallest AICc has the most support given the data and competing models were identified as those with AICc values within two units of the best model. When the AICc difference between models was less than 2, the parsimony principle was used and the simplest model was retained.

ANOVA were performed on selected models. The normality of the models was checked by looking at plots of the standardized residuals versus leverage. Model outputs were satisfactory. When $p < 0.05$, pairwise comparisons for sites were performed using parametric Tukey *post-hoc* tests. All results for model selection and parameters are given in appendices (Table IV.3.S7).

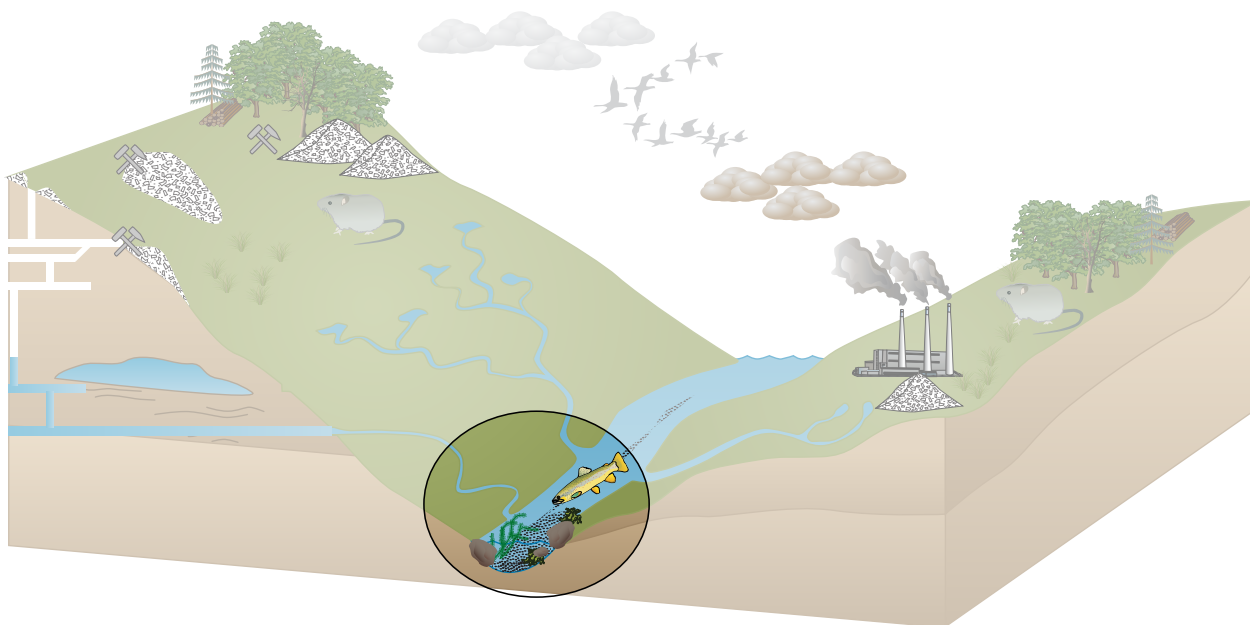
Body condition and somatic indices | To check whether body condition and somatic indices varied according to biological, geographical, or TMs in kidneys, the same method than before was applied (univariate and then multivariate models). All results for model selection and parameters are given in appendices (Table IV.3.S8).

Fluctuating asymmetry | In this study, six bilateral morphometrical traits were selected for fluctuating asymmetry (FA) estimate: length and width of the three lower molars. All measurements were performed twice to control for measurement error. FA consists in subtle random variations between both sides (right, R and left, L) of bilateral trait which are supposed to be perfectly identical. These variations reflect the inability of individuals to correct errors occurring during early development because both genetic and environmental stresses decrease developmental stability. FA has been proposed as a useful tool to assess individual quality (Palmer & Strobeck, 2003). In fact, three type of biological asymmetry can be distinguished on the basis of the analysis of the right minus left (R-L) frequency distribution: directional asymmetry (DA), antisymmetry (AS) and FA. DA shows a pattern of normal R-L variation distributed about a mean that is significantly different from zero. AS shows a pattern of R-L variation distributed about a mean of zero, but with a frequency distribution departing from normality (Palmer & Strobeck, 2003). FA shows a pattern of R-L variation normally distributed about a mean of zero. Among these three asymmetries, only FA provides an estimation of developmental instability. The presence of DA and AS, together with measurement error, can bias FA estimation. Palmer (1994) recommends performing a series of preliminary tests for each trait studied. Individual FA levels were then estimated for each trait using absolute asymmetry. Linear models were computed to assess the relationship between |R-L| values and liver TM concentrations. Populational FA levels were estimated for each traits using FA10, *i.e.* between-sides variances corrected for measurement error, obtained from the results of linear mixed models with sides(fixed)*individuals (random) (see Palmer (1994) for details). Fisher tests were then performed for each trait studied to explore inter-site difference.

En résumé...

Dans ce chapitre, il a été démontré que les anciennes activités minières et métallurgiques, présentes dans des zones protégées telles que le Parc naturel régional du Morvan ou le Parc national des Cévennes, ont toujours un impact sur la faune vivant autour de ces sites. Les concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn ont été mesurées dans 261 sols de surface et dans 157 reins de mulots sylvestres (*Apodemus sylvaticus*) vivant sur ces sols. Plusieurs siècles après l'arrêt des activités, certains de ces sites miniers présentent encore des concentrations élevées en ETMs. Elles dépassent parfois les seuils réglementaires fixés pour les sols. Les résultats concernant les mulots indiquent que les éléments essentiels : cuivre et zinc, sont régulés quelle que soit la concentration dans le sol de surface. Le schéma se complique lorsqu'il s'agit des éléments non-essentiels à la vie. La concentration en cadmium mesurée dans les reins des mulots dépend en partie de l'âge de l'animal, alors que celle en plomb est liée à la concentration des sols de surface. Les concentrations mesurées dans les reins des mulots n'atteignent cependant pas des niveaux considérés comme toxiques. Aucun effet sur l'instabilité de développement n'a pu être mis en évidence par le biais de la mesure de l'asymétrie fluctuante. Bien que la plupart de ces ETMs ne semble pas biodisponible (cf. IV.2 à propos du pourcentage élevé de la fraction résiduelle), les indices de conditions corporelle et somatique sont négativement corrélés à la concentration en plomb des reins.

IV.4. Impact des éléments traces métalliques issus des anciennes activités minières et métallurgiques sur l'écosystème aquatique



Publications relatives à ce chapitre :

Wild Brown Trout Affected by Historical Mining in the Cévennes National Park, France

F. Monna¹, E. Camizuli¹, P. Revelli⁶, C. Biville¹, C. Thomas¹, R. Losno⁴, R. Scheifler², O. Bruguier⁷, S. Baron⁸, C. Chateau⁵, A. Ploquin⁹, P. Alibert³

Article publié en 2011 dans *Environmental Science & Technology*, **45**(16) p.6823-6830

Impact of trace metals from past mining on the aquatic ecosystem: a multi-proxy approach in the Morvan (France)

E. Camizuli¹, F. Monna¹, R. Scheifler², P. Amiotte-Suchet³, R. Losno⁴, P. Beis¹, B. Bohard¹, C. Chateau⁵, P. Alibert³

Article soumis à *Environmental Research* en septembre 2013

¹UMR 6298, ArTeHiS, Université de Bourgogne–CNRS–culture, Boulevard Gabriel, Bat. Gabriel, 21000 Dijon, France ; ²UMR 6249, Chrono-Environnement, Université de Franche-Comté–CNRS, place Leclerc 25000 Besançon, France ; ³UMR 6282, Biogeosciences, Université de Bourgogne–CNRS, Boulevard Gabriel, Bat. Gabriel, 21000 Dijon, France ; ⁴UMR 7583, LISA, Universités Paris 7-Paris 12–CNRS, 61 av. du Gal de Gaulle 94010 Créteil Cedex, France ; ⁵Université de Bourgogne, UFR SVTE, Bat. Gabriel, 21000 Dijon, France ; ⁶Laboratoire Départemental d'Analyses Vétérinaires de la Savoie, 73011 Chambéry Cedex, France ; ⁷UMR 5243, Géosciences Montpellier, Université Montpellier 2–CNRS, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France ; ⁸UMR 5608, TRACES, Université de Toulouse 2–CNRS, Bat. 26, 5 allée A. Machado, 31058 Toulouse Cedex, France ; ⁹UPR 2300, CRPG, Université de Nancy–CNRS, 15 rue Notre-Dame-des-Pauvres, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France

Introduction

Dans le chapitre précédent, il vient d'être démontré que les anciennes activités minières et métallurgiques ont toujours une influence sur la faune terrestre actuelle. En parallèle de l'écosystème terrestre, l'écosystème aquatique est tout aussi sensible aux anciennes activités minières et métallurgiques, soit par le lessivage des sols contaminés, soit du fait de la connexion entre une nappe contaminée avec le réseau hydrographique de surface. Les rivières peuvent drainer sur de grandes distances des éléments chimiques plus ou moins toxiques, sous forme particulaire, colloïdale ou en solution. Ces éléments sont liés à la nature des formations géologiques présentes dans le bassin versant, mais également aux déchets générés par les activités anthropiques actuelles ou passées. A quel point la flore et la faune aquatiques peuvent-elles être affectées par les polluants issus d'anciennes activités anthropiques ? Deux types de bioindicateurs sont fréquemment utilisés pour répondre à cette question : les bioindicateurs sessiles, comme les mousses aquatiques, par exemple, et les bioindicateurs mobiles, comme les poissons. Grâce à leur forte capacité d'accumulation, les mousses aquatiques renseignent sur la contamination locale. La truite quant à elle est également intéressante car elle se situe au sommet de la chaîne alimentaire et elle peut être consommée par l'homme. L'Union Européenne a d'ailleurs fixée des teneurs maximales à ne pas dépasser dans leurs filets : pour le cadmium, elle est de $0.05 \mu\text{g g}^{-1}$ en poids frais et pour le plomb de $0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ en poids frais (Official Journal of the European Union, 2006).

Problématique

Ce chapitre se concentre dans un premier temps sur le Parc national des Cévennes et présente les résultats d'une étude menée en 2006 sur des truites sauvages pêchées dans des rivières affectées par des anciennes activités minières et métallurgiques. Dans un second temps, l'étude a été transposée au Parc naturel régional du Morvan. Elle a été complétée par une caractérisation des sédiments de rivière à l'échelle du parc, mais également par un « *biomonitoring* » de mousses aquatiques transplantées dans les rivières d'étude. Les objectifs peuvent être résumés ainsi :

- Déterminer la qualité des sédiments des rivières ;
- Déterminer le degré de contamination d'organisme sessile (mousses aquatiques), tout en maîtrisant le temps d'exposition aux contaminants ;

Ces deux premiers points n'ont pu être abordés que dans le Morvan pour une question de temps.

- Dans les Cévennes et le Morvan, déterminer le degré de contamination des truites vivant dans des rivières affectées par des activités anthropiques anciennes, notamment en mesurant les concentrations en ETMs dans leurs foies et en comparant ces concentrations aux normes européennes ;

– Déterminer le degré de toxicité de ces contaminations sur les truites à l'aide de la mesure de l'asymétrie fluctuante, mais également en examinant les indices de conditions corporelle et somatique.

IV.4.1. Les truites sauvages du Parc national des Cévennes affectées par les anciennes activités minières et métallurgiques⁹

IV.4.1.1. Introduction

Recent environmental policies have reduced atmospheric emissions of metals in industrialized countries. However, considerable amounts of metals have been incorporated in soils and sediments over centuries, even millennia, of ore- and metal-working (Pyatt *et al.*, 2000; Ambert *et al.*, 2002 ; Mighall *et al.*, 2002; Monna *et al.*, 2004; Ettler *et al.*, 2005). In addition to atmospheric emissions, these activities also produced slag, dumps, and other industrial waste. Nowadays, mechanical erosion and leaching still introduce metals into streams and soils, which may durably contaminate ecosystems (Leblanc *et al.*, 2000; Besser *et al.*, 2001; Moiseenko & Kudryavtseva, 2001; Piatak *et al.*, 2004; Ettler *et al.*, 2006; Casiot *et al.*, 2009). Even if the Cévennes National Park (CNP) is now one of the least industrialized areas of France, it has experienced intensive metallurgical and mining activity from the Iron Age until Modern Times (Ploquin *et al.*, 2003; Baron *et al.*, 2005). The impact of these abandoned mines on aquatic ecosystems could be assessed by water and sediment analyses (Leblanc *et al.*, 2000; Moiseenko & Kudryavtseva, 2001; Ploquin *et al.*, 2003; Piatak *et al.*, 2004; Baron *et al.*, 2005; Ettler *et al.*, 2006; Balistrieri *et al.*, 2007; Casiot *et al.*, 2009). However, river water chemistry is particularly changeable (Braungardt *et al.*, 2003), and frequent flash floods modify streambed sediments in the region. Using the brown trout (*Salmo trutta fario*) as a biomonitor is a good choice (Linde *et al.*, 1998). This predatory fish, situated at the top of the food web, is relatively sedentary, ubiquitous and abundant in the PNC. Studies have already been undertaken on its tissues and bones in various natural conditions, providing a basis for comparison (Lamas *et al.*, 2007; Has-Schön *et al.*, 2008). Isotopic compositions of lead (Pb) contained in trout tissues may also help to identify the origin of pollutants (Monna *et al.*, 1997; Véron *et al.*, 1999; Ettler *et al.*, 2004; Komárek *et al.*, 2008), because isotopic ratios act as fingerprints of the ore from which they derive (Komárek *et al.*, 2008). The instability of morphological development, assessed through fluctuating asymmetry (FA), is another parameter potentially sensitive to metallic contamination. It consists of small deviations from perfect symmetry, supposed to reflect the ideal state of bilaterally paired traits (Polak, 2003; Graham *et al.*, 2010). Such instability is directly related to genetic and environmental stresses experienced by organisms.

⁹ Texte légèrement modifié d'après Monna *et al.* (2011)

The present study evaluates the impact of abandoned mines in the PNC by combining chemical and morphological analyses of 114 brown trout. The fishes were caught in six geologically distinct watersheds, generally in the vicinity of former industrial sites dating from different periods. As concentrations are reported in the literature for trout livers, and EU foodstuff levels exist for salmonid muscles (Official Journal of the European Union, 2006), both tissues were measured. The results, including FA of four bilateral characters, are juxtaposed with historical, geographical and geological data.

IV.4.1.2. Study Sites

The geology of the PNC, southern Massif Central, includes a Hercynian basement covered in discordance by sedimentary Mesozoic formations (Figure IV.4.1). Polymetallic sulfide ore deposits of hydrothermal origin are abundant close to the granites and the discordance, or in association with faults. Ancient mining and smelting (Middle Ages, Renaissance, and perhaps Antiquity) have been identified far upstream from the site of Cocurès (COC). About one km upstream from the site of Combe Sourde (COM), the mines and cleansing factory of Bleynard formed a major centre, which worked from the end of the 19th century to the 1950s for Pb(-Ag) and zinc (Zn). Sizeable lead-rich slag heaps, with some smaller ones dating from the Middle Ages, can be also found on the watershed (Baron, 2005). The Cubières site (CUB) is located downstream from the Neyrac mines exploited during the 19th and 20th centuries, but where oil-lamp remains dating from Antiquity were also discovered (Prassl, 1997). Large mines of Vialas and a smelting factory, exploited from 1781 to 1895 for Pb and Ag, are located upstream from the sampling area of Pont-de-la-Planche (PDP). About 500 m upstream from the site of Ramponenche (RAM), the stream flows at the foot of impressive tailings produced by cleansing processes occurring from the mid-19th century to 1961, for Zn, Pb-Ag and Ba. Other mining works in the vicinity are presumed to date as early as the 15th or 16th centuries. The Vérié River (VER) was chosen as an “uncontaminated” site because no industrial activity existed on its granitic watershed.

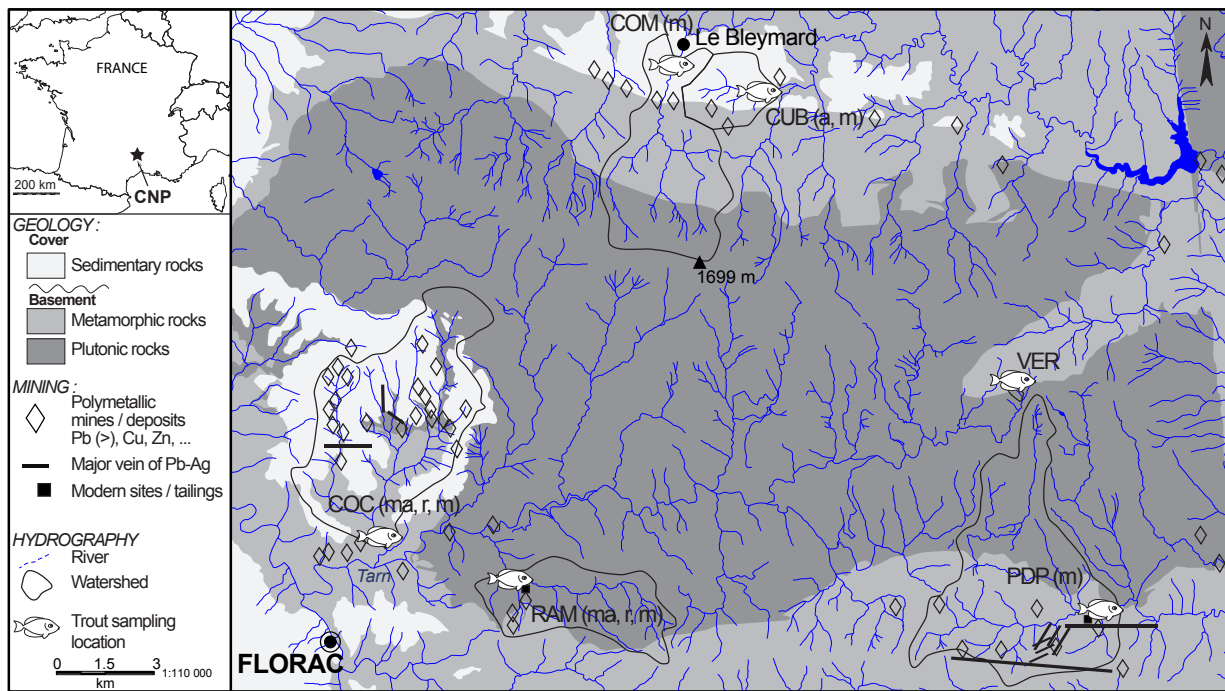


Figure IV.4.1. Simplified geology of the Cévennes. Trout sampling locations with associated watersheds. Mining and metallurgical sites are also indicated.

Periods of exploitation are given between parentheses: a, ma, r, m for Antiquity, Middle Ages, Renaissance and Modern works, respectively.

IV.4.1.3. Experimental section

IV.4.1.3.a. Sampling

It took place in May 2006, when fishes have access to abundant food, over a short two-day period to reduce the impact of possible hydrological or climatic changes. One hundred and fourteen trout were caught by electrofishing, sacrificed and frozen at -20°C until further analyses. Between 12 and 22 trout were caught by site; this number may appear small for biological monitoring, but this was the maximum allowed by local fishing societies. Eleven commercial brown trout raised in fisheries were also analyzed for comparison. For each sampling site, streambed sediments were pooled and stored at 4°C . The fraction finer than $250\ \mu\text{m}$ was dried and ground in an agate mortar.

IV.4.1.3.b. Biological variables

The animals were weighed wet (W , in g) and measured from the tip of the snout to the fork of the tail (L , in cm) to the nearest 0.1 mm, using a digital caliper (Table IV.4.1). Livers and gonads were extracted and weighed wet: W_L and W_G , respectively. Fulton's condition factors, assumed to reflect the individual's energy state and overall quality, were calculated as $\text{FCF} = W \times 100 / L^3$. The gonado-somatic index was calculated for females only, as $\text{GSI} = 100 \times W_G / W$, and the hepato-somatic index as $\text{HSI} = 100 \times W_L / W$. Ages were estimated by analyzing approximately 10 scales per fish. This technique consists of counting, under a binocular lens, the zones where

growth slows down. Results were confirmed by the use of the retro-measurement method (Baglinière *et al.*, 1985). Four bilateral morphometric traits were selected for FA determination: length of pectoral fins, length of pelvic fins, distance between snout and the anterior edge of the eye, distance between the posterior edge of the eye and the posterior edge of the operculum. All measurements were performed twice. Since a number of factors such as the presence of other forms of asymmetry, allometry or measurement error can lead to a biased estimation of FA (Palmer & Strobeck, 2003), a series of preliminary tests was conducted for all traits. Tests did not reveal directional asymmetry (DA), antisymmetry (AS) or significant relationships between asymmetry and trait size (see Annexe IV.4.1 and Table IV.4.S1 in appendices for details).

Table IV.4.1. Summary of study sites. Geographical and chemical settings. Main biological characteristics for sampled brown trout. Range and median in parentheses for FCF, GSI, and HSI.

Site	Cocurès	Combe Sourde	Cubières	Pont de la Planche	Ramponenche	Vérié
Simplified name	COC	COM	CUB	PDP	RAM	VER
Coordinates (UTM-WGS84)	549.2 / 4911	558.1 / 4926.5	560.7 / 4924.6	571 / 4908.5	553 / 4910	568.5 / 4914.9
Water pH ¹	8.4	7.5	7.8	7.2	7.3	6.4
Water hardness (mg/l) ^a	180	15	140	12	60	8
Main mines on the watershed	Pb, Ba, (Zn,Cu), Ag	Pb, Zn	Pb, Ag, Zn	Pb, Zn, Ag, Ba	Pb, Zn, Ag, (Cu)	-
Number of fishes analyzed	20	22	20	20	20	12
Weight (g)	35.1-291 (72.6)	36.5-255 (58.7)	25.3-85.7 (42.5)	47-273 (106)	48.4-211 (87.2)	16-84.5 (23.2)
Length (mm)	139-281 (176)	141-269 (169)	123-190 (151)	159-281 (198)	158-250 (182)	112-195 (129)
Age (yr)	1+ to 5+	1+ to 4+	1+ to 3+	2+ to 5+	2+ to 4+	1+ to 3+
FCF	1.11-1.45 (1.31)	1.04-1.57 (1.27)	1.12-1.48 (1.29)	1.10-1.49 (1.24)	1.21-1.49 (1.30)	1.01-1.31 (1.10)
GSI ^b	0.25-1.35 (0.83)	0.21-0.85 (0.76)	0.54-1.87 (0.73)	0.33-1.04 (0.66)	0.27-0.98 (0.66)	0.37-1.24 (0.67)
HSI	0.77-1.81 (1.29)	0.83-2.05 (1.43)	0.82-2.03 (1.23)	0.56-1.61 (1.20)	0.95-1.8 (1.42)	0.52-1.64 (1.29)

^adata provided by ONEMA (pers. comm., 2007). ^bcalculated on females only ($n=10$ for COC, $n=7$ for CS, $n=8$ for CUB, $n=14$ for PDP, $n=11$ for RAM, $n=4$ for VER).

Table IV.4.2. Comparison between sites for FCF, HSI, GSI, and trace elements in trout livers and muscles.

	KW test	DS Test
FCF	$p < 0.0001$	COM ^A RAM ^A PDP ^A CUB ^A COC ^A VER ^B
HSI	$p = 0.020$	COM ^A RAM ^A PDP ^A CUB ^A COC ^A VER ^A
GSI ^a	$p = 0.813$	-
Cd		
Livers ^b	$p < 0.0001$	COM ^A RAM ^A PDP ^B VER ^B CUB ^C COC ^D
Muscles ^b	$p < 0.0001$	COM ^A VER ^A RAM ^B CUB ^{BC} PDP ^C COC ^D
Pb		
Livers ^b	$p < 0.0001$	COM ^A PDP ^B RAM ^B VER ^C CUB ^D COC ^D
Muscles ^b	$p < 0.0001$	COM ^A PDP ^B RAM ^{BC} VER ^{CD} CUB ^D COC ^D
Cu		
Livers ^b	$p < 0.0001$	PDP ^A RAM ^A COC ^{AB} VER ^B CUB ^B COM ^B
Muscles ^b	$p = 0.422$	-
Zn		
Livers ^b	$p < 0.0001$	COM ^A RAM ^{AB} VER ^{AB} PDP ^{BC} COC ^{BC} CUB ^C
Muscles ^b	$p = 0.199$	COM ^A RAM ^A PDP ^A CUB ^A COC ^A VER ^B

^acalculated on females only; ^btests operated on wet tissue metal concentrations; A Kruskal-Wallis test (KW) was applied for each variable (a nonparametric approach was required at least for metal concentrations because they appear not to be normally distributed, even after a log-transformation). When KW tests appeared to be significant ($p < 0.05$), all pairwise comparisons between groups were then made using the nonparametric Dwass-Steel (DS) test adapted by Critchlow & Fligner (1991). Sites are ranked from the highest to the lowest values. Sites with the same superscript letter are not significantly different for the considered variable. Note that significant differences appear with the KS test for HSI, but pairwise comparisons do not exhibit any significant differences. COC for Cocurès, COM for Combe Sourde, CUB for Cubières, PDP for Pont-de-la-Planche, RAM for Ramponenche, and VER for Vérié.

IV.4.1.3.c. Chemical analyses

Livers were dried to constant weight at 60°C (water content c.a. 75-80%) and powdered in an agate mortar. Approximately 60 mg of each sample was totally digested on a hot plate in a Savilex™ PTFE beaker using 3 mL of Suprapur© HNO₃. Metals contained in about 100 mg of fine (<250 µm) sediment were extracted with 10 mL of HNO₃ 10% on a hot plate overnight. Cadmium (Cd), copper (Cu), Pb, and Zn concentrations, as well as lead isotopic compositions were determined by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometer (HR-ICP-MS) Thermo Element XR (see Annexe IV.4.S2 and Table IV.4.S2-S4 in appendices for details about blanks, replicates, certified materials and mass bias correction for isotopic determination).

IV.4.1.4. Results and discussion

IV.4.1.4.a. Trout biological condition

All FCFs of the trout (aged from 1+ to 5+) are greater than 1 (median = 1.28, Table IV.4.1) and the slope of the log₁₀(length) vs log₁₀(weight) linear regression (not shown here) is 3.08. This indicates, at least with respect to size and weight, that animals are in good physical condition (Fulton, 1904). Values observed at VER, located at the top of Mont Lozère, are however significantly lower (Table IV.4.2). This can be explained by the altitude of the site, the temperature, and its granitic substratum. HSI and GSI do not show any clear statistical differences between sites (Table IV.4.2). If trout from PDP, which are significantly older, are excluded, no real difference in terms of age distribution can be noticed between the other sites (Fisher's exact test: $p < 0.05$ including PDP, and $p > 0.05$ without PDP). Because several waterfalls considerably limit fish movements (ONEMA, pers. comm.), and small trout present low dispersal (Norris *et al.*, 2000), our animals are supposed to be relatively sedentary. For all these reasons, future between-site comparisons should be facilitated.

IV.4.1.4.b. Trout and metallic pollution

Hepatic concentrations of Cd and Pb vary by more than two orders of magnitude, while Cu and Zn exhibit narrower ranges (Figure IV.4.2, and Table IV.4.S5-S6 in appendices). In livers, the highest Pb concentrations are noticed at COM, followed by PDP and RAM, VER and finally by CUB and COC (Table IV.4.2). For Cd content, the sequence is slightly different due to the position of VER. In muscles, the patterns for Cd and Pb are almost the same but with lower concentrations, so that some marginal inter-site differences are no longer recognized. Minor but statistically significant interpopulation differences are identified for Cu and Zn in livers but not in muscles.

Among biotic variables playing a role in metal accumulation, the species and sex of animals may have some influence. Here, the study was undertaken on a single species, and the sex of individuals proved to be an insignificant variable for metal accumulation (Mann-Whitney U-test for each site, all $p > 0.05$), except for Cu in livers ($p = 0.003$), for reasons unknown. Significant relationships between metal concentrations and age have been reported elsewhere (Webb *et al.*, 2006). Spearman's correlation coefficients between age and Cd, Pb, Cu and Zn concentrations in tissues were computed for each site (Table IV.4.3). Hepatic concentrations of Cd (for 5 sites out of 6) and, to a lesser extent, those of Pb and Cu (for 3 and 4 sites out of 6, respectively) are significantly and positively correlated to trout age. Muscle concentrations do not show any significant relationship with the age of specimens, except for Pb concentrations at CUB, which exhibit a moderate, negative correlation. Metals therefore continuously accumulate in trout liver but not in muscle. However, in the present case, the liver constitutes a suitable organ because age distribution is approximately the same among sites, and inter-site variations are much higher than for muscle.

Table IV.4.3. Spearman's correlation coefficients between age and hepatic and muscle contents of Cd, Pb, Cu and Zn (wet-based concentrations) for the 6 study sites.

In bold and *: $p < 0.05$. COC for Cocurès, COM for Combe Sourde, CUB for Cubières, PDP for Pont-de-la-Planche, RAM for Ramponenche, and VER for Vérié.

	Cd	r_{spearman} (liver)			Cd	r_{spearman} (muscle)		
		Pb	Cu	Zn		Pb	Cu	Zn
COC	0.807*	0.821*	0.485*	0.126	-0.386	-0.252	-0.100	-0.083
COM	0.569*	0.637*	0.661*	0.314	-0.143	0.243	0.132	0.187
CUB	0.752*	0.198	0.774*	0.509*	-0.258	-0.528*	-0.366	-0.251
PDP	0.211	0.339	-0.111	-0.274	0.011	0.320	-0.078	0.064
RAM	0.556*	0.741*	0.212	0.232	-0.080	0.230	-0.322	-0.371
VER	0.614*	0.183	0.570*	0.016	-0.447	-0.096	0.032	0.319

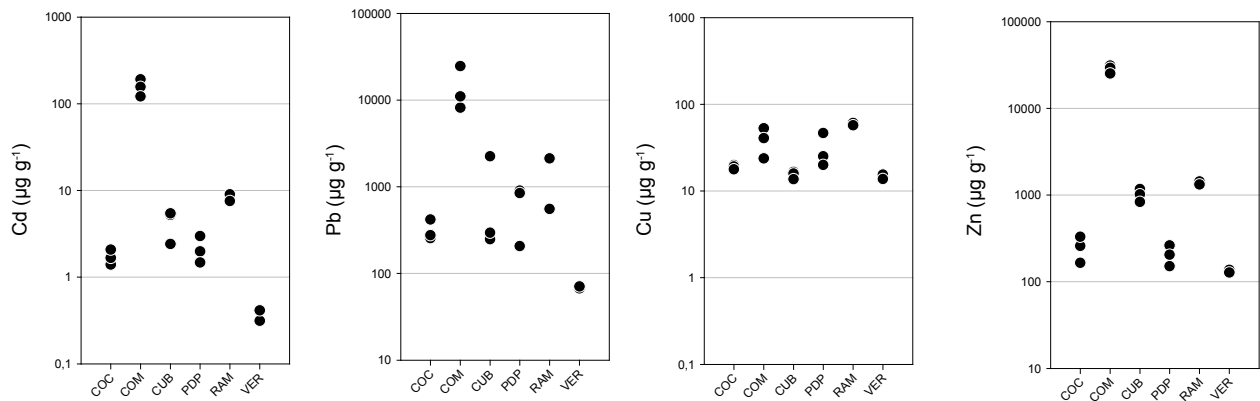
It is well known that metal accumulation in fishes is also governed by abiotic variables, including the nature and intensity of pollution that could contaminate water, sediment, and hence the food web (Linde *et al.*, 1998; Besser *et al.*, 2001; Moiseenko & Kudryavtseva, 2001; Lamas *et al.*, 2007; Has-Schön *et al.*, 2008). Water chemistry (pH, Ca content, etc.) also tends to make metals more or less bioavailable (and thus more or less toxic) for animals. In the study area, and more particularly at COM, Cd, Pb and Zn concentrations measured in fine streambed sediments (Figure IV.4.2, and Table IV.4.S7 in appendices) are far higher than the levels usually noted in uncontaminated environments: ~ 0.3 , 40, 240 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively (Martin & Meybeck, 1979), while Cu contents are similar to pristine areas: 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Martin & Meybeck, 1979). Although the chemical procedure applied to sediments is over-aggressive when compared to real-life processes, it is interesting to note the resemblance between Pb patterns in sediments and

those observed in fish livers. Isotopic compositions may help to confirm the pathway from mines through sediment to trout. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios of trout livers vary within 1.170 – 1.185 and 2.082 – 2.102, respectively (Figure IV.4.3a-b, and Table IV.4.S8 in appendices). Except for the trout from VER, which were not measured for their Pb isotopic compositions, each site appears clustered and distinct from the others (Figure IV.4.3b). Such signatures are incompatible with liquid urban waste, atmospherically deposited Pb previously estimated locally using lichens as receptors, lead naturally present at trace level in local granite and in Jurassic sedimentary rocks, or with Pb recently used as an antiknock compound in gasoline (Figure IV.4.3a and references cited therein). A multicomponent mixing, involving some of these sources in adequate proportions could theoretically produce the same isotopic composition as that found in fishes. Nonetheless, ore deposits located upstream from the sampling areas (Baron *et al.*, 2006b) are an excellent match, and are therefore more obvious candidates than any hypothetical mixing. Lead from mining and metallurgical wastes must have entered the aquatic ecosystem by mechanical erosion and/or natural weathering of lead-rich particles, and was further homogenized in trout tissues. As a consequence, trout livers from each site present a lower isotopic heterogeneity than the local ore deposits where the Pb originated (Figure IV.4.3a). Cadmium, which is closely correlated to Pb in sediments, must have followed the same pathway from mining wastes, through sediments, to fish tissues. Within this general scheme, given the low Cd concentrations in the sediments and substratum (under $1 \mu\text{g g}^{-1}$ in local granites, $n=6$), the Cd levels in trout tissues at VER are much higher than expected. This watershed is exclusively granitic, so that pH and hardness are the lowest measured in the study: ~ 6.4 and 8 mg L^{-1} , respectively (Table IV.4.1). Ca^{2+} is a powerful competitor for waterborne metal assimilation in organisms (Rogers & Wood, 2004), so the absence of calcareous rocks may have facilitated the incorporation of Cd in biota. Moreover, the solubility of metal salts increases in acid waters, especially Cd which is highly labile (Moiseenko & Sharova, 2006). The dynamics of Zn and Cu concentrations in fish tissues appear to be much lower than those of Cd and Pb, because there is a homeostatic control of internal concentrations due to their essentiality (Olsvik *et al.*, 2000 ; Moiseenko & Kudryavtseva, 2001). No clear patterns are observed for these elements in fish tissues (Figure IV.4.2, Table IV.4.2).

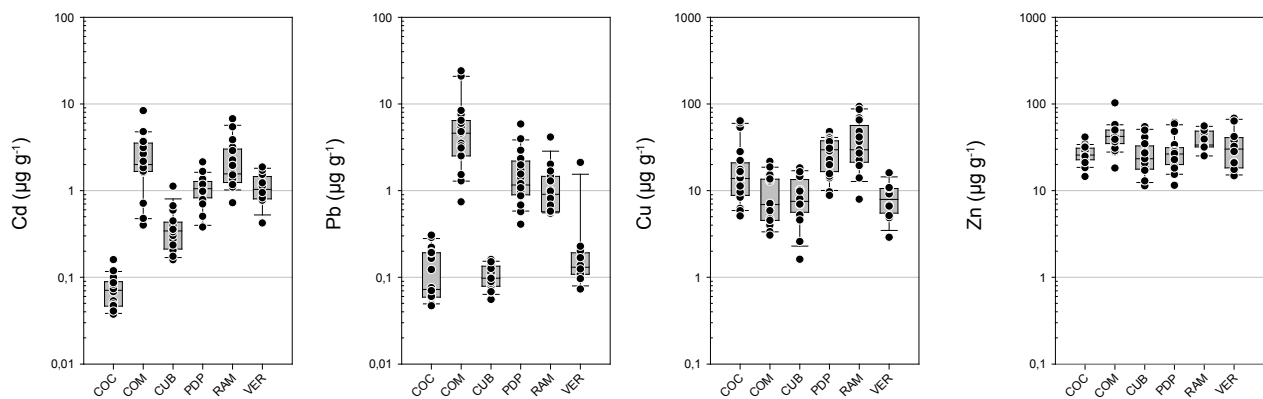
Interpopulational variations are clearly established at least for Pb and Cd using animals of various ages, although age structure might explain at least a part of the intra-site variations in metal concentrations. The trout livers from COM, PDP and RAM are the most contaminated in Pb. These sites correspond to major mining which recently ceased, located in the near fishing area (less than 700 m). Lower Cd and Pb concentrations in trout livers from CUB could be related to a minor mining network located from 1.4 km upstream, which probably operated

from Antiquity until Modern Times. As expected, the COC site, which is further downstream (> 3.4 km) from mines dating from the Middle Ages and the Renaissance (perhaps even the Iron Age), yields trout with lower Pb and Cd contents. Although the chronology of mining and metallurgy may at times be incomplete or uncertain, trout contamination is nevertheless related to the distance between the sampling sites and the mines or dumps, and to the nature, intensity and duration of the works.

Sediments (leaching of the fraction < 250 μm)



Trout livers (fresh w/w)



Trout muscles (fresh w/w)

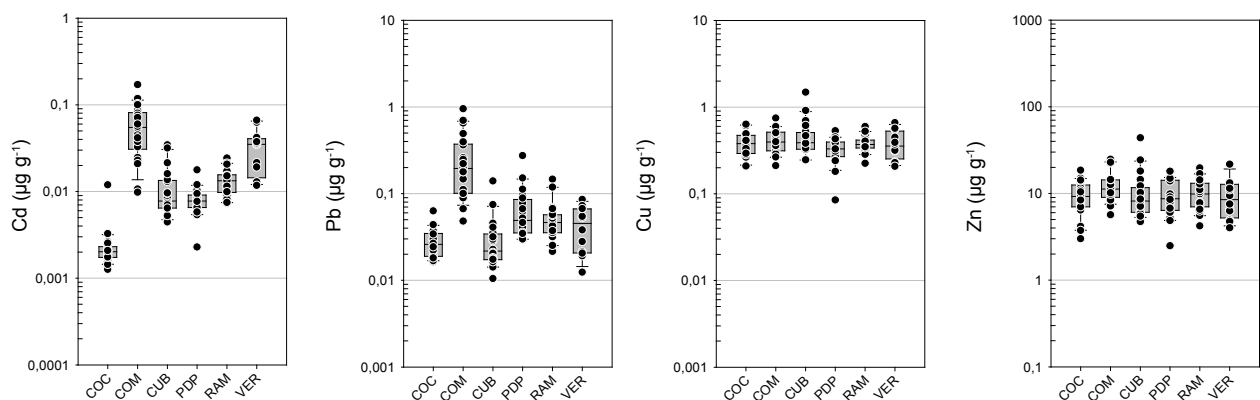


Figure IV.4.2. Cd, Pb, Cu, and Zn concentrations (logarithmic scale) in trout livers (wet-based concentrations), muscles (wet-based concentrations), and streambed sediments (fraction < 250 μm). COC for Cocurès, COM for Combe Sourde, CUB for Cubières, PDP for Pont-de-la-Planche, RAM for Ramponenche, and VER for Vérié. Median, 25th and 75th percentiles are represented as vertical boxes. Vertical lines range from 10th to 90th percentiles. See Table IV.4.2 for comparison tests.

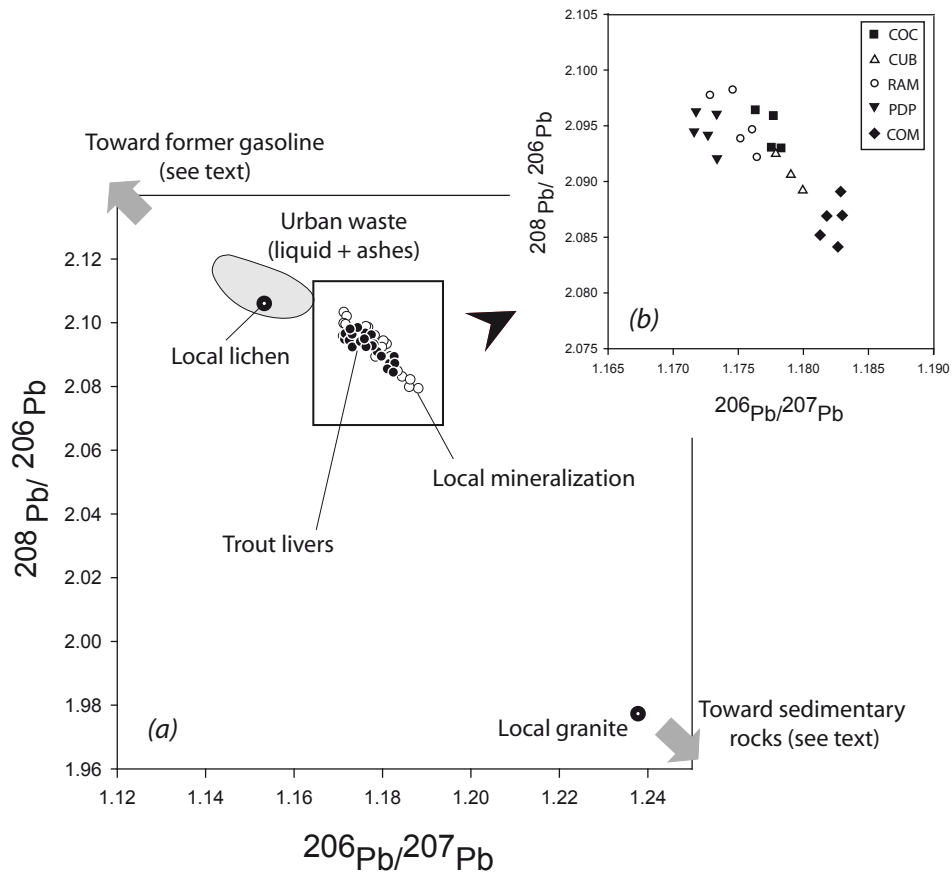


Figure IV.4.3. (a) $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in trout livers from the PNC (closed circles, this study) and for local mineralizations (open circles, (Baron *et al.*, 2006b)). Other potential sources: local granite (Baron *et al.*, 2006b), sedimentary rocks (Monna *et al.*, 2000a), leaded gasoline and urban waste (Monna *et al.*, 1997), and indigenous lichens (Baron, 2005), are also plotted for comparison. (b): close-up for trout livers.

IV.4.1.4.c. Trout morphometry

Contrasting degrees of mean FA are observed between sites (Figure IV.4.4, FA10 data in Table IV.4.S1, all traits and Pb in Figure IV.4.S1, all traits and Cd in Figure IV.4.S2 in appendices). Whatever the trait considered, the highest levels of developmental instability are noticed in areas highly polluted in Pb or Cd, especially COM. Correlations between FA and metal concentrations in trout livers are also significant when they are computed for individuals (Table IV.4.4 and Figure IV.4.5). Although correlation does not necessarily imply causality, such a finding is consistent with numerous studies demonstrating that environmental stress increases FA (Leary & Allendorf, 1989; Polak, 2003). However, Linde *et al.* (1998) reported no clear association between Cu, Pb, and Cd concentrations and FA levels of three meristic traits in brown trout collected in Spain. These interesting results do not necessarily contradict ours, since their study was performed on fewer specimens collected from fewer locations, characterized by lower levels of pollution.

Moreover, meristic traits which are determined early in development may be less or not affected by Pb and Cd because established before accumulation within the organisms.

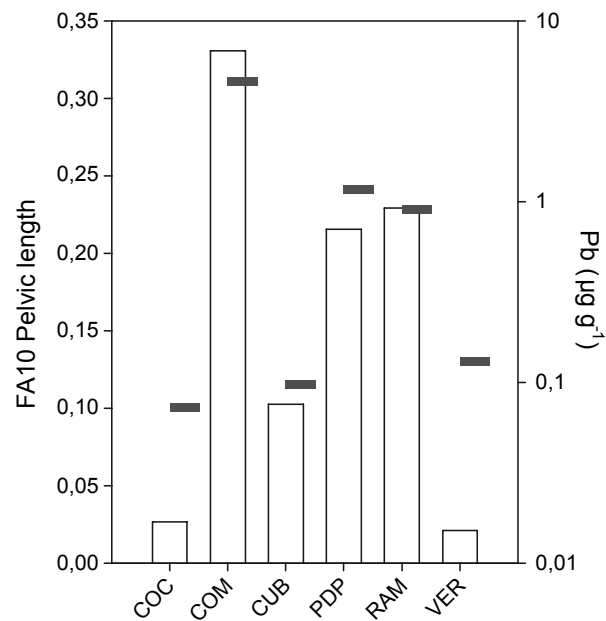


Figure IV.4.4. FA10 for pelvic length represented by white boxes. Median Pb in livers (wet-based concentration) for each site is plotted as a bold black line for comparison.

COC for Cocurès, COM for Combe Sourde, CUB for Cubières, PDP for Pont-de-la-Planche, RAM for Ramponenche, and VER for Vérié. FA10 of the other traits can be seen in Annexe IV.4.S1; Figure IV.4.S1; Figure IV.4.S2.

Table IV.4.4. Spearman's correlation coefficient between R-L (absolute value) of each trait and Pb or Cd in liver (dry-based concentration).

	Pb (µg g ⁻¹)		Cd (µg g ⁻¹)	
Pectoral length	0.423	($p < 10^{-5}$)	0.431	($p < 10^{-5}$)
Pelvic length	0.435	($p < 10^{-5}$)	0.404	($p < 10^{-4}$)
Snout-Eyes length	0.335	($p < 10^{-3}$)	0.380	($p < 10^{-4}$)
Eyes-Operculum length	0.304	($p < 10^{-3}$)	0.305	($p < 10^{-3}$)

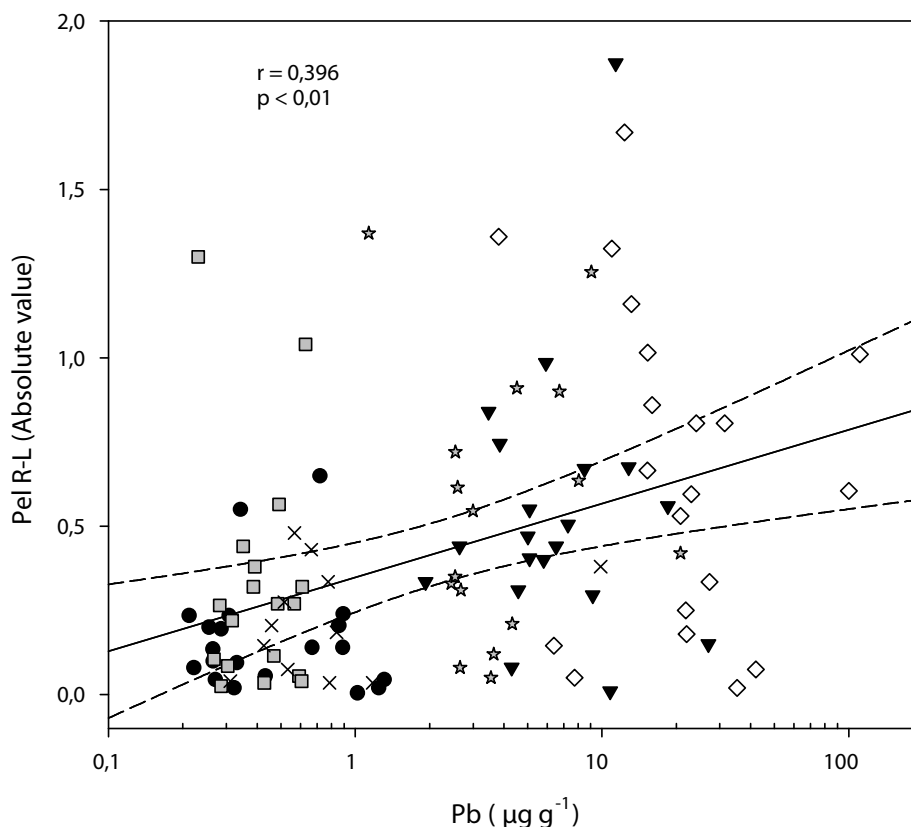


Figure IV.4.5. Pelvic length (right minus left, in absolute value) vs Pb in liver (dry-based concentration).

Closed circles for COC, grey boxes for CUB, white diamonds for COM, closed triangles for PDP, grey stars for RAM, and crosses for VER. Significant linear regression is plotted together with its 99% confidence interval (Pearson's correlation coefficient = 0.396, $p < 0.001$). A non-parametric approach using Spearman's correlation coefficient provides $r_{\text{spearman}} = 0.44$, which is also significant ($p < 10^{-5}$). This graph is representative of the results obtained with the other three traits. The specimens appear to be clustered by site, so that at least a part of the significant but moderate correlation is linked to the fact that populations differ in terms of Pb concentrations and asymmetry levels.

IV.4.1.4.d. Necessary environmental management

In the present study, both hepatic and muscle concentrations of Cd and Pb are among the highest ever reported in natural environments for brown trout, and ~ 3 orders of magnitude greater than those of commercial trout produced by fish farming and sold in supermarkets (Table IV.4.5). At the COM site, 60 % of the trout exceed the EU maximum allowed concentrations for human consumption for Pb ($0.3 \mu\text{g g}^{-1}$, fresh muscles) and/or for Cd ($0.05 \mu\text{g g}^{-1}$, fresh muscles) (Official Journal of the European Union, 2006). The streambed sediments are comparable to highly contaminated sediments sampled in the North Pennines, formerly one of the most productive Pb and Zn mining areas in Britain (Macklin *et al.*, 1997). It is clear that direct run-off and mechanical erosions from slag heaps, workshop grounds and mining and cleansing dumps still contaminate aquatic environments in the PNC, long after mining has ceased. Although fishes may have acquired tolerance to prolonged metal exposure, adverse environmental stress is related to measurable developmental disturbances and may well have a deleterious effect on animals. At first sight, such a situation may seem surprising in a protected area.

However, environmental policies mainly address current human activities, and do not really take into account the persistent pollution caused by historical mining. Dealing with such contamination is a complex task because of the size of the area involved. This state of affairs is not uncommon in such a seemingly pristine environment. In France, it was recently demonstrated from a peat bog core from the Celtic site of Bibracte in the Morvan (also located in the Massif Central) that about 20 % of the total anthropogenic Pb was atmospherically deposited before our era, and about 50 % before the 18th century; these pollutants also originated from historical mining (Monna *et al.*, 2004). Metal contamination has been identified in areas of the Vosges mountains which were intensively mined in the past (Forel *et al.*, 2010). Such pollution hot spots are likely to have a deleterious effect on biodiversity, and could be dangerous for human health. Unfortunately, the industrial history of these middle altitude areas has either been forgotten or has remained so familiar that it is no longer considered to represent a danger. Furthermore, research into metal contamination has generally focused on urban and industrialized areas, and on the largest mining sites of the recent past. For all these reasons, the environmental impact of minor centers where historical mining took place has often been disregarded. Yet this troublesome environmental heritage remains of primary importance, particularly for the unwary human local population.

Table IV.4.5. Metal concentrations measured in livers and muscles of brown trout from the PNC and values found in the literature.

n: number of individuals, ^arange, ^bmean and standard deviation, ¹Linde *et al.* (1998), ²Has-Schön *et al.* (2008), ³Moiseenko & Kudryavtseva (2001), ⁴Official Journal of the European Union (2006).

	Ref	wet/dry	<i>n</i>	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Liver							
PNC - France	This study	wet	107	0.037-8.3 ^a	0.047-24.0 ^a	1.6-92.9 ^a	11.3-102 ^a
Commercial trout	This study	wet	4	0.014-0.015 ^a	0.002-0.017 ^a	50.4-104.8 ^a	22.8-30.6 ^a
Spain	¹	wet	45	0.1 \pm 0.2 ^b	0.2 \pm 0.3 ^b	12 \pm 10 ^b	28 \pm 8 ^b
Buško Blato-Bosnia	²	wet	10	0.069-0.687 ^a	0.694-1.797 ^a	38.4-51.5 ^a	39.4-88.4 ^a
Kola Region, Russia	³	dry	23	4.3-7.6 ^a	0.1-0.73 ^a	72-490 ^a	92-239 ^a
Muscle							
PNC	This study	wet	113	0.001-0.17 ^a	0.01-0.95 ^a	0.048-1.48 ^a	2.48-43.7 ^a
Commercial trout	This study	wet	9	0.001-0.002 ^a	0.010-0.054 ^a	0.25-0.54 ^a	3.0-9.6 ^a
Buško Blato-Bosnia	²	wet	10	0.025-0.52 ^a	0.671-1.106 ^a	0.418-0.652 ^a	22.4-63.7 ^a
Kola Region, Russia	³	dry	23	0.006-0.071 ^a	-	1-5.2 ^a	10-65 ^a
UE guidelines	⁴	wet		0.05	0.3		

IV.4.2. Une approche multi-proxy dans les rivières du Morvan¹⁰

Suite aux résultats obtenus dans les Cévennes, il a paru pertinent de transposer l'étude au Parc naturel régional du Morvan. Deux nouvelles dimensions ont été ajoutées :

- une étude approfondie de la base de données du BRGM concernant la composition chimique des sédiments de rivière ;
- un « *monitoring* » des rivières, grâce au transplant de mousses aquatiques pendant deux mois.

IV.4.2.1. Introduction

Trace metals (TMs) persist in the environment, reaching potentially toxic levels for biota over time (Linde *et al.*, 1998; Alibabić *et al.*, 2007). Elevated TM concentrations may result from human activity (e.g. emissions from urban and industrial areas), and also from the natural weathering of metal-enriched rocks and ore bodies (Aleksander-Kwaterczak & Helios-Rybicka, 2008). In the case of mining, both natural and anthropogenic factors are involved: mineral deposits correspond to anomalous areas, while their exploitation may considerably extend metal dispersal. Mining and smelting activities often continue to affect the environment, even centuries after such sites have been abandoned (Casiot *et al.*, 2009). River systems naturally drain mining waste (workshop grounds, slag heaps, and cleansing dumps), mobilising TMs by physical or chemical processes, contaminating aquatic ecosystems for centuries, or even millennia (Miller, 1997). The first step in understanding how past mining still impacts ecosystems is by characterising TM geographic distribution (Deacon & Stephens, 1998). Trace metals may spread far from their place of origin under certain hydrological conditions (Audry *et al.*, 2010). Analysing water chemistry is not completely satisfactory because water composition is affected by meteorological conditions. Streambed sediments are not true permanent sinks, but they do record the composite erosion products of terrains in the catchment area, including mines located upstream (Elbaz-Poulichet *et al.*, 2011). Complex chemical procedures have been developed to approximate TM bioavailability (Gismera *et al.*, 2004 ; Leleyter *et al.*, 2012), but bioindicators have proved more valuable to assess environmental impacts because they accumulate TMs over time (Bleuel *et al.*, 2005). Two categories of bioindicators can be distinguished: sessile organisms yield information about contamination at the place where they live, while mobile organisms record contamination over a larger area (Cenci, 2000). Aquatic bryophytes, such as *Fontinalis antipyretica*, belong to the first category. They present several characteristics that make them suitable for monitoring studies (Bruns *et al.*, 1997 ; Vazquez *et al.*, 2004 ; Samecka-Cymerman *et al.*, 2005): (i) they are essential members of food webs (Bleuel *et al.*, 2005), and (ii) their cuticles are permeable to water, so that metals integrate their tissues by leaf surface

¹⁰ Texte légèrement modifié d'après Camizuli *et al.*, soumis

and not by roots (Figueira & Ribeiro, 2005). These plants accumulate metals at levels several orders of magnitude higher than the water in which they live (Martins & Boaventura, 2002). Researchers have developed the so-called “moss bag” technique which possesses the advantage of using a unique species with an adequate amount of material whatever the targeted site. Above all, time of exposure can be precisely controlled, making the interpretation of metal contents easier (Cesa *et al.*, 2006). The wild brown trout (*Salmo trutta Fario*) belongs to the mobile category. It is widely used as a sentinel species for monitoring aquatic environments (Linde *et al.*, 1998; Allenbach, 2011). This widespread predatory fish is situated at the top of the food web. Studies have already been undertaken on its tissues, providing a basis for comparison (Has-Schön *et al.*, 2008; Monna *et al.*, 2011). Fish liver is generally considered to be one of the best indicators of chronic exposure to TMs because of its role in the accumulation, transformation and excretion of contaminants (Linde *et al.*, 1998).

The present study focuses on the Morvan region. Today, this area is one of the least inhabited regions in France. It has nonetheless experienced several phases of mining and smelting of non-ferrous metals since at least the Bronze Age (Monna *et al.*, 2004; Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007). Even though no mining activity continued after the 20th century, it may have caused persistent local TM contamination. A sediment quality index (SQI; see Marvin *et al.*, 2004 for details) was computed from TM concentrations (*i.e.* As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) measured by the French Geological Survey (BRGM) in streambed sediments to find new mineral deposits. After using the SQI map for a general overview of the Morvan, it was combined with archaeological data to select three specific watersheds, differently affected by past mining (low, medium, and high contamination). For each watershed, four commonly investigated trace elements were studied: Cu and Zn (essential), and Cd and Pb (non-essential). Concentrations were measured in transplanted aquatic mosses (*F. antipyretica*) sampled twice, a month apart. Liver Cd, Cu, Pb and Zn concentrations were also measured in wild brown trout (*S. trutta*) caught at the same sites. Body condition indices were calculated, as they are well-known indicators of organism health (Peig & Green, 2010). Fluctuating asymmetry (FA) was measured on four bilateral traits, and used to quantify stress in wild brown trout (*e.g.* Sanchez-Galan *et al.*, 1998; Monna *et al.*, 2011). Higher degrees of asymmetry are expected in cases of strong environmental stress during early development (Allenbach, 2011). Such a scheme, where TM levels are measured in both abiotic and biotic compartments at the same sites, is suitable to assess metal transfers in ecosystems and their possible deleterious effects (Deacon & Stephens, 1998).

IV.4.2.2. Materials and methods

IV.4.2.2.a. Study area

The Morvan

The Morvan is situated in the north-eastern Massif Central, France (Figure IV.4.6a). Since 1970, most of this massif has been a protected area: the Morvan Regional Nature Park (MRNP). It covers 2,814 km², for a population of just over 70,000 inhabitants (Figure IV.4.6b). The elevation ranges between 300 m and 900 m, a.s.l. (Figure IV.4.6c). Rainfall can reach 1,600 mm/yr on the summits. The massif is mainly composed of granitic rocks and volcano-sedimentary terrains crosscut by several microgranitic and quartz veins (Figure IV.4.6d). The three main types of mineral deposits are: (i) hydrothermal mineralised quartz veins (with U, F-Ba, Pb-Zn-Ag, Sn-W), (ii) abundant polymetallic ores in NNW-SSE and NNE-SSW veins, and, (iii) stratiform F-Ba ore deposits in Early Mesozoic formations (Delfour, 2007). Recent studies on peat deposits have suggested that local metallurgy started as early as the Middle Bronze Age (ca. 1650 cal BC), with peaks during the Iron Age (Celtic occupation of the Bibracte *oppidum*) and Modern Times (Monna *et al.*, 2004; Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007).

Watersheds

Three watersheds were selected to determine the impact of past mining on aquatic ecosystems (Figure IV.4.6e). The first is the Cure (CUR), sampled near Gien-sur-Cure. This watershed, the reference site in this study, has a granitic substratum, is free of local mining, and purportedly non-contaminated. The second watershed, near La Ruchette, the Dragne (DRA), has a non-calcareous detrital substratum, crosscut by numerous mineralised veins. It was exploited for pyrite and iron oxides from the 19th century to 1922 (Gourault *et al.*, 2012). Two charcoals trapped in iron slags were dated by radiocarbon between the 2nd and the 5th centuries AD (Monna *et al.*, submitted). Nearby, massive mining dumps are crossed by a Gallo-Roman road, while a Celtic medal was discovered in a collapsed mining gallery (Charleuf, 1864). All these clues suggest sporadic mining at least since Antiquity. The third watershed is the Anguison (ANG), sampled near Chitry-les-Mines, with a clay, limestone, marl and mineralised dolomite (F-Ba, Zn-Pb-Ag) substratum. Royal decrees attest that Chitry-les-Mines was one of the greatest silver-lead exploitations in France during the 15th-16th centuries. Gallo-Roman mining works have also been suggested, but direct evidence is lacking (Roubet, 1872).

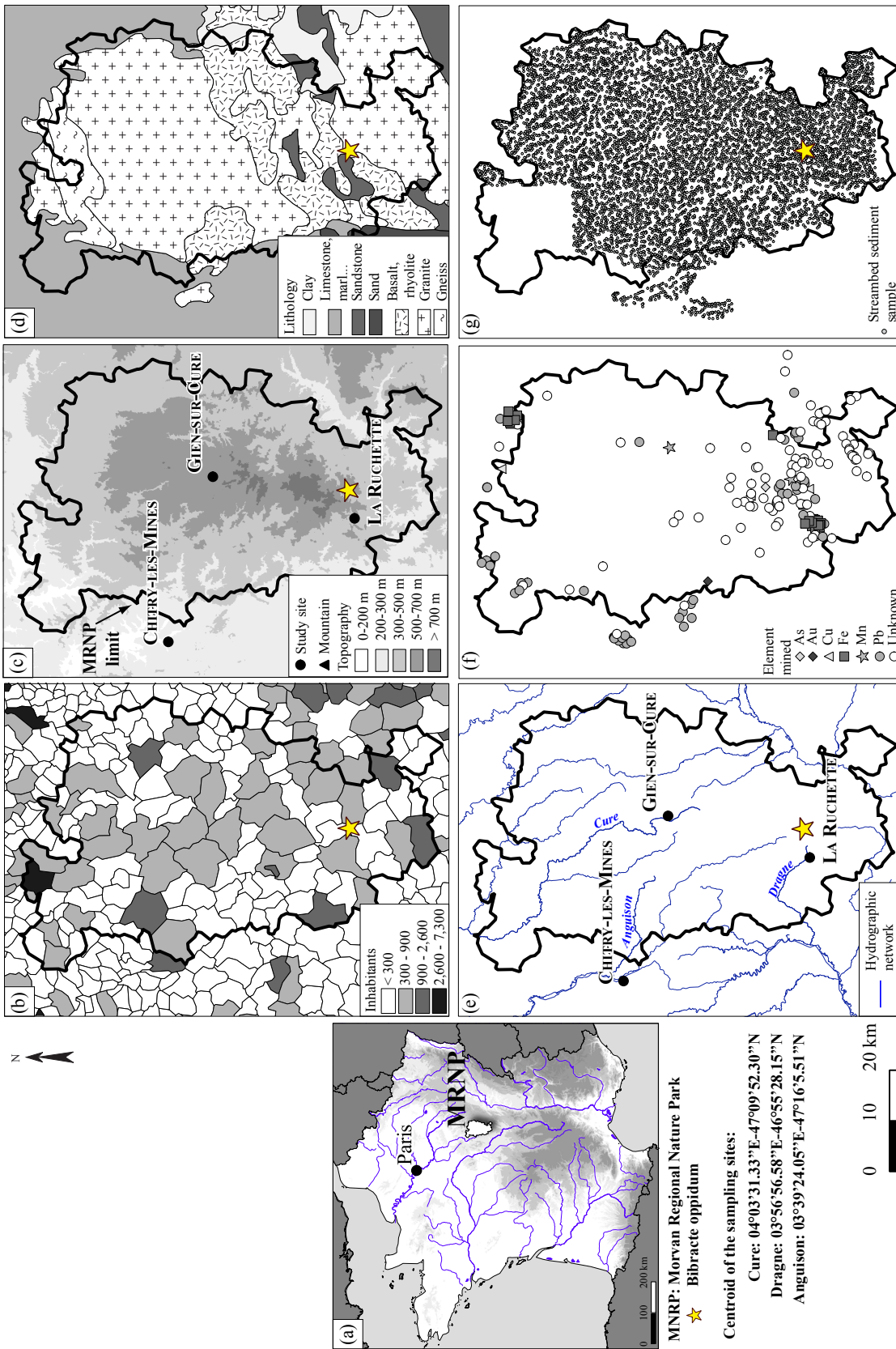


Figure IV.4.6. (a) location of the MRNP in France, (b) numbers of inhabitants in Morvan localities (c) digitalised elevation model, (d) lithological map, (e) simplified hydrographical network, (f) map of the mining sites for which the nature of minerals exploited is indicated when known, (g) BRGM sampling location for streambed sediments.

Geochemical database of streambed sediments

During the 1980s, the BRGM analysed French streambed sediments to inventory mineral substances (Lambert, 2005). Their campaign collected 7,369 samples in our study area (MRNP and ANG; Figure IV.4.6f-g). Sediments were sieved at 125 µm, dried, and measured after near-total digestion for As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by Direct-Current Plasma spectroscopy. We used these seven elements to compute SQIs. Data and complementary information are available at <http://sigminesfrance.brgm.fr>. A value at 75% of the limit of detection was set for censored data (Baxter, 2003).

IV.4.2.2.b. Bioindicators

Aquatic mosses

Aquatic mosses (*F. antipyretica*) were collected from a non-contaminated zone (La Sioule: 02°52.143'E, 45°43.782'N). Original samples were set aside and the remaining mosses were transplanted in clean plastic net bags, maintained in running water. In May 2011, four moss bags were transplanted to a 400 m transect in contaminated rivers (three in the non-contaminated river), and sampled in June and July. Both original and transplanted samples were rinsed in their river water, and stored in polyethylene bags. In the laboratory, they were rinsed with Milli-Q water in an ultrasonic bath to eliminate particles and debris. They were dried at 60°C for 24h to reach constant dry mass. Green leaves were crushed manually in an acid pre-cleaned agate mortar. About 100 mg of fine leaf powder was digested using 2 mL of concentrated HNO₃ of Suprapur® grade and 2 mL of Milli-Q water in a Savilex™ PTFE beaker, on a hot plate for three days. After appropriate dilution, concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn were measured using a Spectro ARCOS ICP-AES installed in a clean room and equipped with a CETAC U-5000 A⁺ ultrasonic nebuliser. Contamination factors for metal *M* and sample *i*, CF_M^i , were then computed as follows (Mouvet, 1992 ; Cesa *et al.*, 2006):

$$CF_M^i = \frac{C_M^i}{\bar{R}_M}$$

where C_M^i is the concentration of the metal *M* in the sample *i*, and \bar{R}_M is the average concentration of the metal *M* in the original samples ($n=6$).

Wild Brown Trout

A total of 72 fishes belonging to the same species (*S. trutta fario*) were caught by electrofishing in May 2011, along transects of up to 400 m. While more than 30 trout were caught at CUR and DRA, only 4 specimens were captured at ANG, despite a substantial sampling effort. Trout were sacrificed and frozen at -20°C until analysis. Body length, wet body and liver weights were measured in the laboratory. Scaled mass indices (SMIs) were estimated on the entire dataset using standard major axis (SMA) regression of $\ln(\text{mass})$ vs $\ln(\text{size})$, as proposed

by Peig & Green (2009, 2010). This method consists in estimating the expected weight of a specimen i , SMI_i , for a given size, corresponding here to the size average, \overline{size} :

$$SMI_i = mass_i \times \left(\frac{\overline{size}}{size_i} \right)^{b_{SMA}}$$

where $mass_i$ is the body mass and $size_i$ the body length of the individual i , while b_{SMA} is the slope of the $\ln(mass)$ vs $\ln(size)$ regression. A scaled liver index, SLI_i , was similarly computed using liver mass instead of body mass. Fish age was estimated using the scalimetry method (Baglinière *et al.*, 1985). Four bilateral morphometric traits were selected for FA estimation: (i) length of pectoral fins, (ii) length of pelvic fins, (iii) distance between snout and the anterior edge of the eye, and (iv) distance between the posterior edge of the eye and the posterior edge of the operculum. All measurements were performed twice to assess measurement error.

Livers were dried, ground, dissolved (~50 mg), and measured following the procedure described above for mosses. For all geochemical measurements, analytical quality was checked, using blanks, certified materials and duplicates (see Tables IV.4.S9-S11 in appendices for more details).

Chemical characterisation of the waters was established on the basis of the existing literature for the Morvan, considering comparable substratum (Meybeck, 1986; Amiotte-Suchet *et al.*, 2011; and water agency data), together with in-stream measurements of pH and conductivity at each station, using WTW portable devices, in June and July 2011.

IV.4.2.2.c. Data processing and statistical treatment

Data processing

The Quantum GIS free software was used for mapping (Quantum GIS Development Team, 2010). The smart, lmodel2, and pgirmess packages in the R free software were used for statistical treatment (R Development Core Team, 2008).

Sediments

Inter-site comparisons were made using an ANOVA performed on \log_{10} -transformed concentrations (except for Cd because of the number of censored data). When $p < 0.05$, pairwise comparisons were made using Tukey post-hoc tests.

Aquatic mosses

General linear models (distribution: Gaussian, link: identify) were computed to investigate to what extent sector and exposure time may explain moss \log_{10} -transformed TM concentrations (because the distributions are skewed). The best model was selected among the possible candidates using the bias-corrected version of the Akaike Information Criterion (AICc).

The model with the smallest AICc was considered as the best-fit model, except when the difference between AICc was less than 2. In that case, the simplest model was retained, following the parsimony principle (Burnham & Anderson, 2002). The best-fit model was checked graphically for homogeneity of variance and normality, and tested with ANOVA. When p -value was less than 0.05, pairwise comparisons were made using Tukey post-hoc tests to rank the sectors in terms of TM concentrations.

Wild Brown Trout

Pairwise comparisons between the three sites are problematic because only 4 specimens could be caught at ANG. As a result, further statistical treatments excluded this site. To test whether TM concentrations in trout liver vary according to biological variables (age, mass, size, gender) and the sector, TM concentrations were modelled using biological variables and sector as explanatory variables. Univariate models were first tested and then multivariate models, combining a biological variable and sector, were built and tested. General linear models (distribution: Gaussian, link: identity) were used. A similar approach was used to test whether condition indices (SMI and SLI) vary according to biological variables, sector and liver TM concentrations. Multivariate models were therefore composed of the selected biological variable, sector and, liver TM concentration.

Statistical assessment of FA was performed following the procedure recommended by Palmer & Strobeck (2003). Individual FA levels were estimated for each traits using absolute asymmetry. Linear models were then computed to assess the relationship between absolute asymmetry values and liver TM concentrations. Populational FA levels were estimated for each traits using between-sides variances corrected for measurement error, so-called FA10, which were obtained from the results of linear mixed models with sides (fixed) * individuals (random) (see Palmer, 1994 for details about calculation). Fisher tests were then performed for each trait studied to explore inter-site differences.

IV.4.2.3. Results and discussion

IV.4.2.3.a. Risk mapping in the Morvan

Metal concentrations in streambed sediments vary widely and can reach extremely high values, e.g. 1,300 mg kg⁻¹ for As, and 1,817 mg kg⁻¹ for Pb (Table IV.4.6). They exhibit asymmetric distributions which tend to be more compatible with normal law once log₁₀-transformed, as shown by changes in skewness (Table IV.4.6). It is impossible to estimate Cd distribution because of the number of censored data.

Table IV.4.6. Descriptive statistics: min, max, median and skewness, for As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn concentrations for the entire Morvan (7,369 data).

Skewness after \log_{10} -transformation is between parentheses; % cen for percentage of censored data; nc: not calculated. Data from <http://sigminesfrance.brgm.fr>.

	As mg kg ⁻¹	Cd mg kg ⁻¹	Cr mg kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Ni mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹
Limit of detection	20	1	10	10	10	10	10
Min	<20	<1	<10	<10	<10	<10	<10
Median	33	<1	34	<10	13	53	93
Max	1305	30	358	516	232	1817	1350
Skewness	9.3 (0.5)	nc	2.9 (-0.3)	12.7 (1.5)	4.2 (0.6)	9.5 (1.6)	5.1 (0.4)
% cen	24	93	2	52	39	0.01	0.04

The SQI developed by the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 2002), and modified later by Marvin *et al.* (2004), was chosen to describe the overall quality of streambed sediments regarding their metal contents. The underlying idea is to compute an index score for each sample that takes into account the number of variables (here the metals) exceeding guideline values, as well as the magnitude of their respective excess. Several countries have developed their own sediment guideline values (MacDonald *et al.*, 2000). However, there is a lack of clear directives in France, and even in the European Union (Besten *et al.*, 2003). As a result, the Probable Effect Levels (PELs), defined by the Canadian government, and frequently used in various contexts (Robson *et al.*, 2006; Arienzo *et al.*, 2013), were selected as reference values. These values correspond to levels above which adverse biological effects are expected to occur frequently (CCME, 1999). They are available for several organic compounds and eight metals and metalloids, including Hg, which was not measured by the BRGM. The following calculations are based on the seven remaining elements for which PELs are available: As (17 $\mu\text{g g}^{-1}$), Cd (3.53 $\mu\text{g g}^{-1}$), Cr (90 $\mu\text{g g}^{-1}$), Cu (196.6 $\mu\text{g g}^{-1}$), Ni (75 $\mu\text{g g}^{-1}$), Pb (91.3 $\mu\text{g g}^{-1}$), Zn (314.8 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Marvin *et al.*, 2004). Two factors were computed for each sample. The first is “scope”, F_1 :

$$F_1 = \frac{f}{n} \times 100$$

where n represents the number of metals tested (here, $n=7$), and f the total number of metals where the concentrations exceed their respective guidelines ($f \leq 7$).

The second is “amplitude”, F_2 :

$$F_2 = \frac{\overline{nc}}{0.01 \times \overline{nc} + 0.01}$$

with $\overline{nc} = \frac{\sum_{i=1}^n nc_i}{n}$ where $nc_i = \left(\frac{C_i}{PEL_i}\right) - 1$ when $C_i > PEL_i$, and $nc_i = 0$, otherwise.

The variable C_i is the sample concentration of the metal i to be tested, PEL_i is the corresponding guideline value, and nc_i is non-compliance.

The SQI of a sample is:

$$SQI = 100 - \sqrt{\frac{F_1^2 + F_2^2}{2}}$$

Five SQI categories are defined: (i) [0;45] ‘poor sediment quality’, most concentrations are substantially higher than PELs; (ii) [45;60] ‘marginal sediment quality’, concentrations are frequently higher than PELs; (iii) [60;80] ‘fair sediment quality’, occasional metal excess; (iv) [80;95] ‘good sediment quality’, most measurements are below PELs; (v) [95;100] ‘excellent sediment quality’, values are well below PELs (Marvin *et al.*, 2004).

More than 70% of the 7,369 Morvan samples belong to the good or excellent categories (Figure IV.4.7). This percentage reaches ~96% if the fair category is included, suggesting that the majority of Morvan sediments should not represent a threat for biota. However, three particular clustered areas, characterised by low SQIs, can readily be distinguished in Figure IV.4.7. The first is located east and northeast of the MRNP, and corresponds to geological contacts between sedimentary and endogenous rocks. Another anomalous NE-SW band, including Bibracte, can be noticed. This area presents a high mineral potential, exploited by former societies, at least for iron and silver lead (Monna *et al.*, submitted). At Bibracte, mining works extending underneath the walls of the *oppidum* indicate local metal exploitation, dating at least from Celtic occupation (Cauuet & Boussicault, 2006). The third zone, with poor and marginal SQIs, is located west, outside the MRNP, near the mines of Chitry-les-Mines. The SQIs are therefore consistent with the mining history of the area. However, they must be seen as screening tools, allowing a huge amount of data to be sorted rapidly, highlighting areas where metal contents in sediments could present a risk. Next, a change in both scale and tools is necessary, to better characterise deleterious effects on biota. For this purpose, sessile and mobile biomonitors (mosses and fishes) were studied at three specific areas.

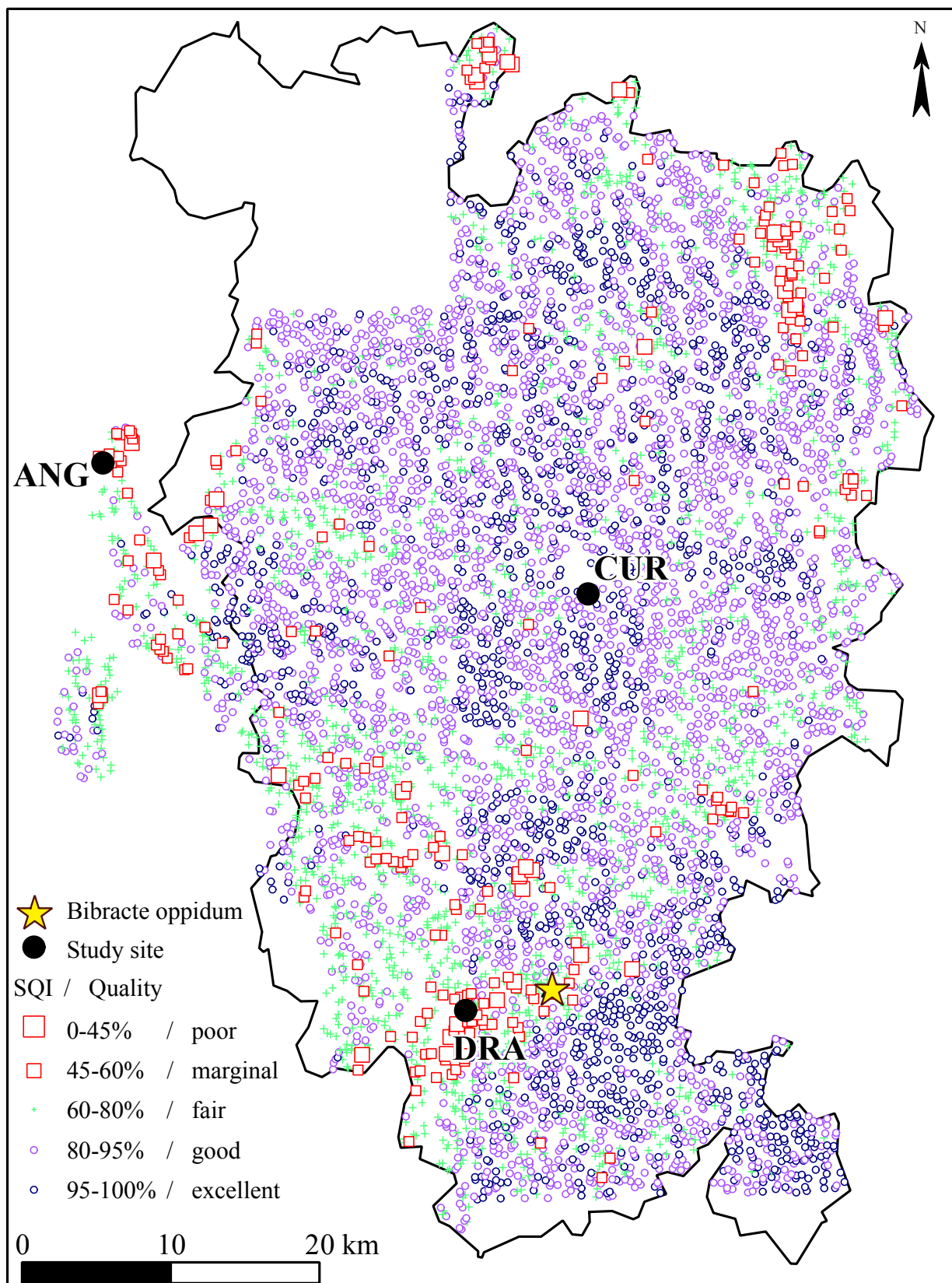


Figure IV.4.7. SQI map computed from BRGM sediment analyses. CUR for Cure, DRA for Dragne, and ANG for Anguion.

IV.4.2.3.b. Evaluating impact on biota for three watersheds selected

Characterising abiotic parameters

Three watersheds were selected for their mining history and their SQI values: (i) the non-contaminated watershed, CUR, with a median SQI at 89 ($n=14$), a value suggesting good environmental quality; (ii) the ferrous-dominated mining site, DRA, median SQI = 66 ($n=21$), fair quality; and (iii) the silver-lead mining site, ANG, median SQI = 51 ($n=11$), marginal quality (Table IV.4.7). For three elements (Cu, Pb and Zn) out of four, concentrations in CUR sediments (the reference, non-contaminated site) are, as expected, always significantly lower than in the two contaminated sites (Figure IV.4.8a). The highest Pb and Zn concentrations are found at ANG, the Ag/Pb mining site, where sphalerite is found in association with galena. No difference in Cu concentrations is detected for the two mining sites. The results obtained using BRGM sediment data from the 1980s therefore attest the continuing impact of past mining. The highest Cu and Zn concentrations (81 and 447 mg kg⁻¹; Table IV.4.7) are just above the levels usually noted worldwide for pristine streambed sediments (50 and 240 mg kg⁻¹, respectively, Martin & Meybeck, 1979). However, Pb concentrations reaching 1590 mg kg⁻¹ are far above the value for non-contaminated sediments (40 mg kg⁻¹). No inference can be drawn for Cd because most of the data are censored (Figure IV.4.8a).

All waters belong to the bicarbonate calcic/sodic type. Their pH values range from 6.8 to 7.4. Alkalinity indicates their low sensitivity to acidification (Février *et al.*, 1999). The high conductivity and alkalinity at ANG is due to the nature of the partly calcareous substratum. The low dissolved organic carbon content (<5 mg L⁻¹) is typical of Morvan streams draining deciduous or mixed vegetation (Amiotte-Suchet *et al.*, 2011). The similarity in chemical characteristics observed for the three rivers (circum neutral pH, low dissolved organic carbon content, and balanced water composition) is an asset for further inter-site comparisons.

Table IV.4.7. Descriptive statistics: min, median, max, for Cd, Cu, Pb and Zn concentrations for the three watersheds selected.

LOD for “Limit of detection”, and % cen, for percentage below the LOD.

	Cd	Cu	Pb	Zn
<i>LOD (mg kg⁻¹)</i>	<i>1</i>	<i>10</i>	<i>10</i>	<i>10</i>
Cure (CUR)				
min	<1	<10	26	23
median	<1	6.8	41.5	58
max	2	14	73	105
% cen	93	86	0	0
<i>Range SQI (median)</i>		<i>84-100 (89)</i>		
Dragne (DRA)				
min	<1	<10	52	98
median	<1	18	79	137
max	2	79	455	339
% cen	95	14	0	0
<i>Range SQI (median)</i>		<i>39-83 (66)</i>		
Anguison (ANG)				
min	<1	<10	83	74
median	<1	19	183	305
max	<1	81	1588	447
% cen	100	9	0	0
<i>Range SQI (median)</i>		<i>44-100 (51)</i>		

Aquatic mosses

Average concentrations in native Sioule mosses are low: $\sim 1 \mu\text{g g}^{-1}$ for Cd, $26 \mu\text{g g}^{-1}$ for Cu, $15 \mu\text{g g}^{-1}$ for Pb, and $115 \mu\text{g g}^{-1}$ for Zn, and comparable to those reported in Poland for control samples (Samecka-Cymerman *et al.*, 2005). Transplanted moss CFs vary between 1.2 and 4 for Cd, 0.6 and 1.4 for Cu, 1.3 and 6.7 for Pb, and between 0.7 and 3.4 for Zn. Values <1 are observed in the non-contaminated site of CUR, indicating a net balance of $\sim 40\%$ of copper and $\sim 30\%$ of zinc after one month (Figure IV.4.8b). Concentrations of Cd, Pb and Zn in mosses are best explained using sector and exposure time as explanatory variables (Table IV.4.8, see Table IV.4.S12 for model selection results). Following the parsimony principle, sector, the explanatory variable for Cu, is alone retained for Pb and Zn concentrations. For all metals, sector is the most influential factor (Table IV.4.9) but CFs barely reach ‘suspected contamination’ ($2 < \text{CF} < 6$ as defined by Mouvet, 1992), even for mining sites. Cd concentrations in tissues also significantly increase during the experiment, suggesting that equilibrium was not reached, at least after one month. Cu, Pb and Zn concentrations in mosses follow the same pattern as sediments ($\text{CUR} < \text{DRA} \leq \text{ANG}$). The Cd pattern is slightly different ($\text{CUR} - \text{ANG} < \text{DRA}$), but cannot be compared to sediments because of censored data. Such low but coherent variations highlight the excellent sensitivity of aquatic mosses, as previously noticed by (Fernández & Carballeira (2000) and Samecka-Cymerman *et al.* (2005).

Table IV.4.8. Summary of the best-fit models explaining TM concentrations in *Fontinalis antipyretica* in function of time of exposure or sector.

Best-fit models	<i>n</i>	LL	K	AICc	wic	Δ AICc null
$\log_{10}(\text{Cd fontinalis}) \sim \text{time} + \text{sector}$	20	24.43	5	-34.57	0.98	22.83
$\log_{10}(\text{Cu fontinalis}) \sim \text{sector}$	20	33.01	4	-55.35	0.83	29.34
$\log_{10}(\text{Pb fontinalis}) \sim \text{sector}$	20	12.68	4	-14.68	0.37	15.12
$\log_{10}(\text{Zn fontinalis}) \sim \text{sector}$	20	20.61	4	-30.55	0.37	26.36

n: sample size, LL: maximised log-likelihood, K: number of estimated parameters, AICc: corrected Akaike Information Criterion, wic: Akaike weight of the model, Δ AICc null: difference between AICc of the model considered and AICc of the null model.

Table IV.4.9. ANOVA performed on the best-fit model to explain TM concentrations in aquatic mosses, and summary of post-hoc tests.

Best-fit model	p-value ANOVA	R ²	Adj R ²	Site ranking after post-hoc
$\log_{10}(\text{Cd fontinalis}) \sim \text{time} + \text{sector}$		0.80	0.77	
time	$p = 0.001$			
sector	$p = 1.3 \cdot 10^{-5}$			CUR-ANG<DRA
$\log_{10}(\text{Cu fontinalis}) \sim \text{sector}$		0.83	0.81	
sector	$p = 3 \cdot 10^{-7}$			CUR<DRA<ANG
$\log_{10}(\text{Pb fontinalis}) \sim \text{sector}$		0.65	0.61	
sector	$p = 10^{-4}$			CUR<DRA-ANG
$\log_{10}(\text{Zn fontinalis}) \sim \text{sector}$		0.80	0.78	
sector	$p = 10^{-6}$			CUR<DRA<ANG

Trout monitoring

Age structures differ between sites ($\chi^2=14.76$, $p=0.01$), while gender ratios are balanced ($\chi^2=0.05$, $p=0.8$) (Table IV.4.10). Trout liver concentrations are presented in Figure IV.4.8c. Liver Cd and Cu concentrations were best modelled with sector alone (Table IV.4.11a, and see Table IV.4.S13 in appendices for model selection results): liver concentrations are lower at CUR than at DRA, the contaminated site (Table IV.4.12). No factors explain liver Pb concentrations, while Zn concentrations are best fitted by a model including fish size alone.

Three different indices that may be indicative of toxic effects of TMs on trout were studied: SMI, SLI, and FA. The b_{SMA} values at 95% confidence level were 2.93 ± 0.10 for SMI and 3.22 ± 0.29 for SLI. SMIs are best fitted by a model including sector and liver Pb concentration, as are SLIs when the parsimony principle is applied (Table IV.4.11b and in appendices: Table IV.4.S14). Better trout conditions, in terms of SLI and SMI, are unexpectedly found at DRA, the most polluted site (Figure IV.4.9), suggesting favourable habitat or abundant nutritional resources. However, if each sector is taken separately, both SLI and SMI correlate negatively with liver Pb concentrations (except for SMI in DRA river), suggesting deleterious effect on fish condition or organ relative size (Figure IV.4.9). These rather surprising results (*i.e.* better trout conditions at the most polluted site and negative relationship with Pb concentrations) need further investigation to be fully understood.

Table IV.4.10. Main biological characteristics of trout and condition indices, results in terms of range and median between parentheses.

Site Label	Cure CUR	Dragne DRA	Anguison ANG
Supposed contamination degree	-	+	++
Number of fishes analysed	37	31	4
Age (year)	1+ to 6+	1+ to 3+	2+ to 4+
Gender			
Female	20	15	0
Male	17	16	4
Weight (g, ww)	13-241 (51)	20-100 (47)	70-223 (152.5)
Length (mm)	102-292 (161)	118-194 (151)	174.5-264 (231.5)
Liver (g, ww)	0.17-2.78 (0.64)	0.16-1.55 (0.68)	0.70-3.55 (2.08)
SMI (g, ww)	45.33-67.86 (52.2)	52.00-75.71 (56.8)	54.52-59.38 (57)
SLI (g, ww)	0.44-1.48 (0.66)	0.44-1.24 (0.83)	0.55-0.81 (0.68)

ww: wet weight, SMI: scaled mass index, SLI: scaled liver index

Table IV.4.11. Summary of the best-fit models using (a) TM concentrations in wild brown trout and (b) condition indices, as variables to be explained.

Best-fit models	<i>n</i>	LL	K	AICc	wic	Δ AICc null
<i>(a) Liver TM concentration</i>						
$\log_{10}(\text{Cd trout}) \sim \text{sector}$	68	25.89	3	-45.41	0.79	85.43
$\log_{10}(\text{Cu trout}) \sim \text{sector}$	68	-5.63	3	17.62	0.40	26.96
$\log_{10}(\text{Pb trout}) \sim 1$	68	-8.90	2	21.99	0.36	0.00
$\log_{10}(\text{Zn trout}) \sim \text{size}$	68	55.12	3	-103.9	0.43	3.00
<i>(b) Condition indices</i>						
$\text{SMI} \sim \text{sector} + \log_{10}(\text{Pb trout})$	68	-197.8	4	404.31	0.92	17.93
$\text{SLI} \sim \text{sector} + \log_{10}(\text{Pb trout})$	68	18.81	4	-28.98	0.37	16.84

n: sample size, LL: maximised log-likelihood, K: number of estimated parameters, AICc: corrected Akaike Information Criterion, wic: Akaike weight of the model, Δ AICc null: difference between AICc of the model considered and AICc of the null model.

Table IV.4.12. ANOVA performed on the best-fit model to explain TM concentrations in wild brown trout, and summary of post-hoc tests.

TMs in trout	p-value ANOVA	R ²	Adj R ²	Site ranking
$\log_{10}(\text{Cd trout}) \sim \text{sector}$		0.72	0.72	
sector	$p < 2.2 \cdot 10^{-16}$			CUR<DRA
$\log_{10}(\text{Cu trout}) \sim \text{sector}$		0.35	0.34	
sector	$p = 1.16 \cdot 10^{-7}$			CUR<DRA
$\log_{10}(\text{Pb trout}) \sim 1$		-	-	-
	-			
$\log_{10}(\text{Zn trout}) \sim \text{size}$		0.07	0.06	
size	$p = 0.03$			-

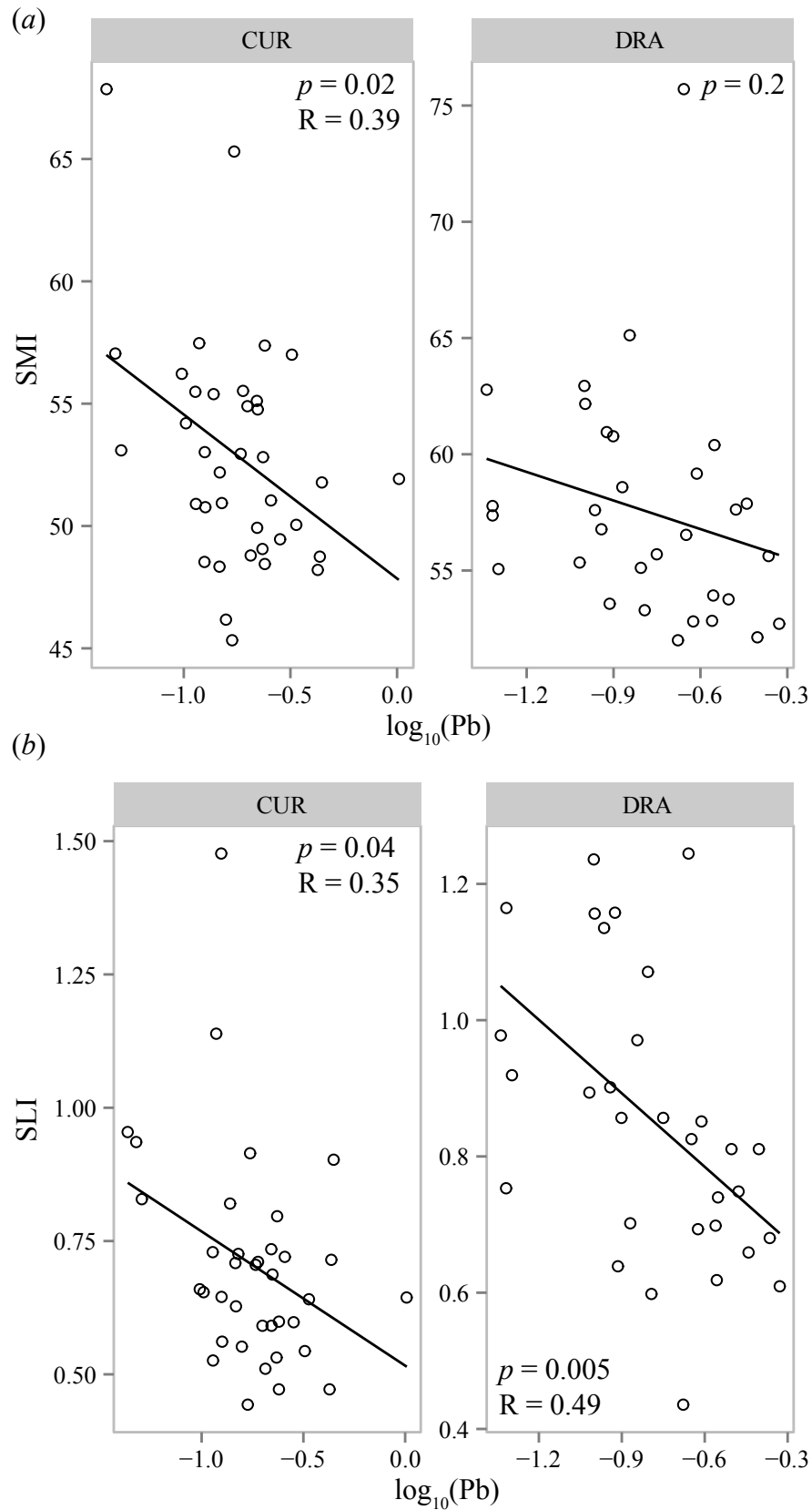


Figure IV.4.9. Scaled mass index (a) and scaled liver index (b) vs. Pb concentrations in trout livers (\log_{10} -transformed) for each study area.
CUR for Cure, DRA for Dragne.

Concerning developmental instability of trout, a set of preliminary tests was performed for all traits measured as recommended by (Palmer, 1994). They did not suggest that directional asymmetry, antisymmetry or relationships between asymmetry and trait size, could significantly bias FA estimates (for details, see Table IV.4.13). First, no significant correlations between absolute asymmetry distribution and TM concentrations measured in specimens were found (Table IV.4.14), except for the snout-eye length for Cd ($p=0.007$) and Zn ($p=0.03$) and for the eye-operculum length for Cd ($p=0.02$). When compared to measurement errors, FA is always significant (Table IV.4.15). No clear relationship between levels of developmental instability and TM concentrations can however be observed. Among the four traits measured, three exhibit significant differences in FA indices (FA10) between sites (Figure IV.4.10): the highest FA10 values are surprisingly observed twice for the non-contaminated site, CUR: for the pectoral fin ($F_{\text{CUR/DRA}} = 1.99, p = 0.03$) and for the operculum-eye distance ($F_{\text{CUR/DRA}} = 2.05, p = 0.03$). A third difference is observed for the pelvic fin, where FA10 is higher for the mining site, DRA ($F_{\text{DRA/CUR}} = 1.80, p = 0.0497$). These heterogeneous results could indicate that other parameters, such as food access or water quality, might be involved.

The situation is therefore less clear for trout than for aquatic mosses. In the Morvan, TM concentrations in sediments do not reach levels reported in a similar study undertaken in the Cévennes (Monna *et al.*, 2011). There, the impact of past mining on wild brown trout was visible in terms of developmental stability and liver metal concentrations. In the Morvan, mines were much smaller, and generally more ancient. Some focused on iron, whose exploitation is expected to be less contaminating than the non-ferrous ores mined in the Cévennes. The trout response in the Morvan is thus not as straightforward as in the Cévennes, especially for FA, which does not exhibit any clear pattern related to metal contamination. Decreases in SMIs and SLIs are nonetheless systematically observed when liver Pb concentrations increase. Such similar negative correlations between condition indices and TM concentrations have previously been identified (Esteve *et al.*, 2012), and are generally explained by environmental stress leading to a loss of energy reserves stored in the liver as glycogen or lipids (Almeida *et al.*, 2005). It is worth recalling that correlation does not imply causality. Another pollutant or any other confounding factor, correlated with Pb, but not monitored by the BRGM, nor measured in trout, could be responsible for the observed results.

Trait	Sample	Trait size		Asymmetry				Asymmetry				R-L							
		N	(R+L)/2	Mean	±SE	Slope	p	Mean	±SE	t_test	p	Swilk W	p	Skew	p	Kurt	p	FA4 ^a	FA1 ^a
pect	CUR	36	26.03	0.870	0.01	0.36	0.14	0.101	1.36	0.18	0.90	0.004	1.05	0.08	5.47	0.012	36.8	42.2	0.075
	DRA	29	24.38	0.571	0.001	0.93	0.04	0.083	0.43	0.67	0.97	0.46	0.57	0.35	2.85	0.76	20.1	35.0	0.051
	ANG	4	33.66	2.850	-0.03	0.30	0.21	0.268	0.76	0.50	0.91	0.46	-	-	-	-	28.8	44.3	0.141
pelv	CUR	36	19.73	0.678	0.007	0.53	0.17	0.056	3.01	0.005	0.96	0.24	0.53	0.35	2.97	0.67	11.5	28.1	0.042
	DRA	29	18.52	0.463	-0.02	0.24	0.17	0.078	2.12	0.04	0.98	0.92	-0.24	0.69	3.08	0.53	17.8	36.6	0.048
	ANG	4	26.02	1.866	-0.01	0.74	0.14	0.222	0.64	0.57	0.85	0.22	-	-	-	-	19.7	39.0	0.069
no	CUR	36	11.18	0.472	0.03	0.12	-0.18	0.078	-2.26	0.03	0.93	0.03	-0.53	0.35	2.14	0.18	21.6	37.9	0.052
	DRA	29	10.21	0.287	0.01	0.77	-0.10	0.080	-1.30	0.20	0.94	0.09	0.80	0.20	3.50	0.27	18.8	34.4	0.051
	ANG	4	15.60	1.474	0.2	0.27	-0.62	0.679	-0.91	0.43	0.90	0.45	-	-	-	-	184.2	114.0	0.394
oo	CUR	36	28.89	1.189	0.01	0.21	0.04	0.095	0.43	0.67	0.95	0.14	-0.44	0.43	2.27	0.35	32.5	46.7	0.053
	DRA	29	26.65	0.704	0.01	0.46	0.006	0.076	0.08	0.94	0.97	0.44	0.18	0.76	2.27	0.43	16.9	33.3	0.043
	ANG	4	36.68	2.845	-0.01	0.84	-0.20	0.407	-0.48	0.66	0.92	0.56	-	-	-	-	66.2	67.6	0.161

^aValues x10²

Table IV.4.13. Detailed presentation of the data resulting from preliminary tests for the four traits studied in the three watersheds selected, before treating fluctuating asymmetry (FA).

Three out of eight t-tests might reveal the presence of directional asymmetry (DA), however DA does not appear to be strong. In any case they do not bias FA indices based on variance estimation (i.e. FA4 and FA10). Two distributions show a slight departure from normality, and one population shows significant leptokurtic distribution.

Table IV.4.14. Summary results for the linear regression of |R-L| versus trout liver concentration for each trait studied.

Trait	n	log ₁₀ (Cd)		log ₁₀ (Cu)		log ₁₀ (Pb)		log ₁₀ (Zn)	
		Slope	p	Slope	p	Slope	p	Slope	p
Pect	72	-0.06	0.66	-0.19	0.2	0.21	0.20	0.27	0.47
Pelv	72	0.07	0.46	-0.007	0.94	0.078	0.48	0.19	0.44
No	72	-0.35	0.007	0.017	0.91	-0.09	0.60	-0.80	0.03
Oo	72	-0.25	0.02	-0.14	0.23	0.23	0.07	-0.35	0.23

n: number of data, pect: pectoral fin, pelv: pelvic fin, no: snout-eye, oo: eye-operculum

Table IV.4.15. Results of the linear mixed model with sides (fixed) x individuals (random) and with repeated measurements on each side.

All interactions are highly significant meaning that FA is, in all cases, significant relative to measurement error. For each trait and each sample FA10, directly computed from variance component, is given as well as its approximate degree of freedom.

		Gien-sur-Cure (CUR)						La Ruchette (DRA)					
		MS	df	F	p	FA10 ^a	df(FA10)	MS	df	F	p	FA10 ^a	df(FA10)
Pectoral length	Side	0.68	1	1.85	1.82 10 ⁻¹			0.04	1	0.19	6.66 10 ⁻⁰¹		
	individual	108.95	35	296.9	1.11 10⁻³⁴			37.86	28	189.3	2.30 10⁻²⁵		
	interaction	0.37	35	14.9	< 2.2 10⁻¹⁶	171.0	30.3	0.20	28	7.25	1.27 10⁻¹⁰	86.0	20.5
	Meas. Error	0.03	72					0.03	58				
Pelvic length	Side	1.03	1	9.01	4.93 10⁻³			0.79	1	4.46	4.37 10⁻²		
	individual	66.17	35	580.4	9.36 10⁻⁴⁰			24.86	28	139.6	1.56 10⁻²³		
	interaction	0.11	35	4.03	2.91 10⁻⁷	43.0	19.4	0.18	28	7.67	4.10 10⁻¹¹	77.5	21.0
	Meas. Error	0.03	72					0.02	58				
Snout Eye	Side	1.11	1	5.15	2.95 10⁻²			0.31	1	1.69	2.04 10 ⁻¹		
	individual	32.16	35	149.6	1.61 10⁻²⁹			9.55	28	51.25	1.40 10⁻¹⁷		
	interaction	0.22	35	4.64	1.92 10⁻⁸	84.5	21.2	0.19	28	6.14	3.02 10⁻⁹	78.0	19.4
	Meas. Error	0.05	72					0.03	58				
Eye operculum	Side	0.06	1	0.18	6.70 10 ⁻¹			0.00	1	0.01	9.39 10 ⁻¹		
	individual	203.66	35	626.6	2.46 10⁻⁴⁰			57.53	28	340.4	6.63 10⁻²⁹		
	interaction	0.33	35	5.84	1.38 10⁻¹⁰	134.5	23.6	0.17	28	4.44	8.29 10⁻⁷	65.5	16.4
	Meas. Error	0.06	72					0.04	58				

Meas. Error: measurement error, MS: mean square, df: degree of freedom, F: Fisher ratio, FA10: true between-sides variance.

^avalues x 10³

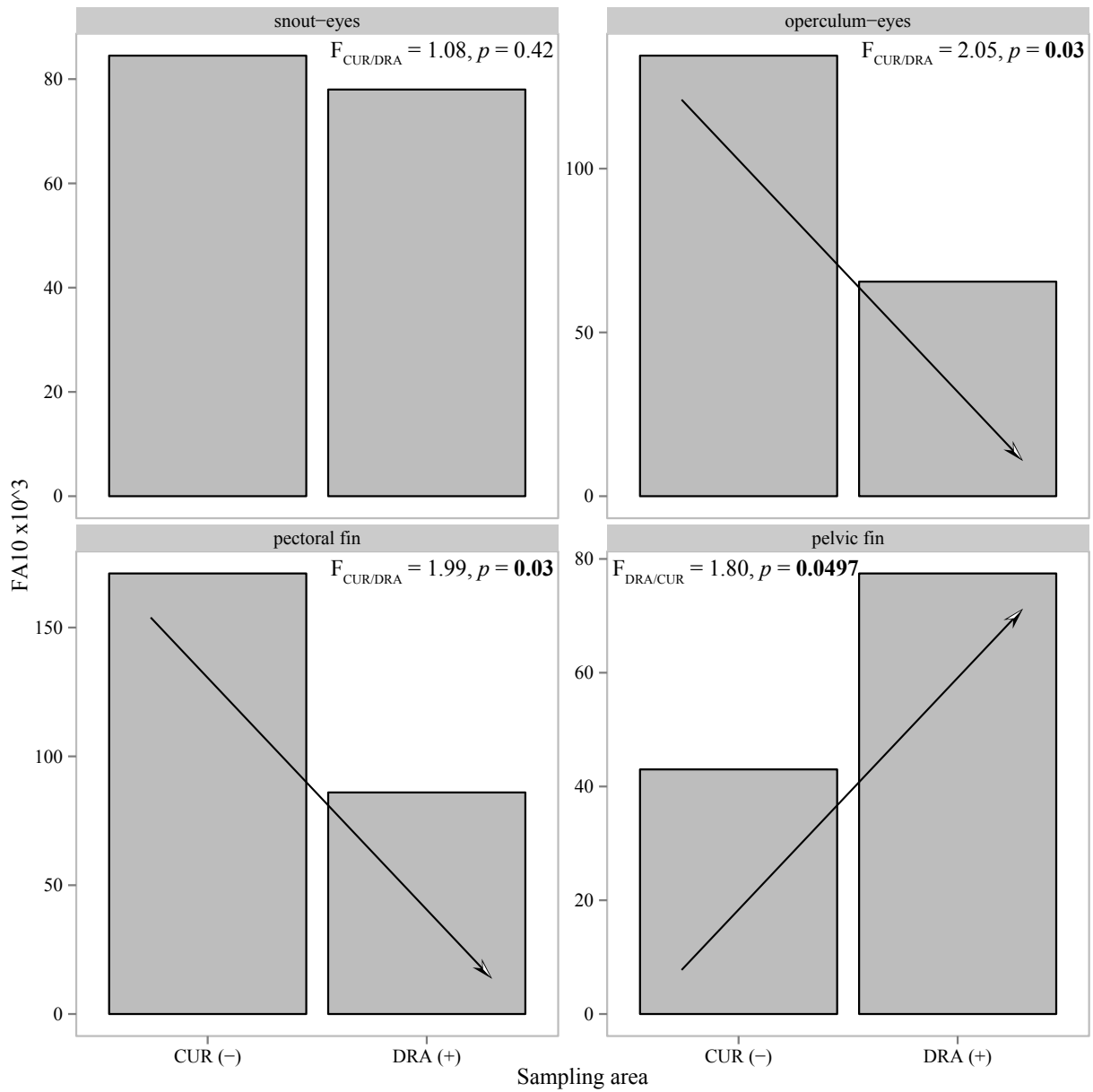


Figure IV.4.10. FA10 values at CUR and at DRA for each FA trait. Fisher ratios (F) are indicated with their respective *p*-values.

IV.4.2.4. Conclusion

The thousands of streambed sediment analyses conducted by geological surveys as exploration tools for mineral substances can nowadays be advantageously used for calculating SQIs, a surrogate for the impact of polluted sediments on biota. In the Morvan, the overall quality of streambed sediments is quite good, but SQIs have to be supplemented by *in-situ* biomonitoring when the true effect on biota is sought. Environmental monitoring using transplanted aquatic mosses is sensitive and easy to manage: significant accumulations of TMs are noticed where past mining took place, with chemical equilibrium in less than one month for Pb, Zn and Cu (but not for Cd). With the exception of fish condition indices negatively correlated with liver Pb concentrations, trout do not respond to past mining as clearly as bryophytes. The absence of any clear impact on fishes, more particularly on the early development of individuals, can be linked to the sporadic and ancient character of Morvan mining/metallurgical activities that nowadays induce only moderate contamination, and/or to confounding factors. This issue would deserve further investigations.

The multi-proxy approach followed here, which combines geochemical, biological, archaeological and historical data, seems efficient to study the persistent impact of past mining on present-day aquatic environments. This is particularly useful for building new management plans in a protected area, since all record of some past mining sites and their possible impact on health may have been lost.

En résumé...

L'objectif de ce chapitre était de détecter les éventuels ETMs provenant d'anciennes activités minières et métallurgiques, puis d'estimer leur impact sur l'écosystème aquatique actuel. Pour caractériser un environnement aussi complexe, plusieurs proxys ont été sélectionnés : les sédiments de rivière, les mousses aquatiques et les truites sauvages.

Le degré de contamination des sédiments du Morvan a été estimé grâce à un indice de qualité (SQI). Plus de 96 % des sédiments échantillonnés par le BRGM dans les années 80 appartiennent à la catégorie « favorable », au moins ; ce qui indique que la majorité des sédiments de rivière du Morvan ne devraient pas *a priori* présenter un danger pour les organismes vivants dans ces rivières. Cependant, les bassins versants où une activité minière a eu lieu dans le passé présentent des indices de qualité moins bons. Les bryophytes transplantées dans ces sites du Morvan accumulent plus d'ETMs que celles implantées sur site non contaminé.

Dans les Cévennes, les teneurs en Cd et en Pb dans les foies et les chairs de truites sont fortement liées au degré de contamination, parfois très important, des sédiments de rivière. La composition isotopique du plomb confirme sans ambiguïté l'origine de la contamination : il s'agit bien d'un drainage de déchets miniers et métallurgiques. Plus de 60 % des truites pêchées sur le site le plus contaminé des Cévennes dépassent même pour un ou plusieurs éléments les teneurs maximales fixées par l'UE pour les denrées alimentaires. Rappelons qu'il s'agit d'individus autochtones vivant sur l'un des « spots » de pêche les plus courus de France. L'asymétrie fluctuante des individus est corrélée avec les concentrations en Cd et en Pb des tissus, ce qui indique que l'impact a été tel qu'il a affecté de façon significative la stabilité de développement des animaux.

Dans le Morvan, la réponse des truites en termes de concentrations dans les foies et d'asymétrie fluctuante n'est pas aussi nette. Seuls les indices de condition corporelle et somatique sont négativement corrélés aux concentrations en plomb dans les foies. Cela est probablement dû à une plus faible contamination du milieu.

L'ensemble de ces résultats indique qu'après plusieurs siècles, les ETMs libérés dans l'environnement à partir des anciennes zones minières sont susceptibles d'affecter les organismes vivants, parfois jusqu'à affecter la qualité de leur développement.

CINQUIÈME PARTIE – SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES

« Où il s'agit de prendre sa raison par le bon bout »

Les objectifs initiaux de la présente étude étaient :

- Identifier les anciens sites miniers et métallurgiques ;
- Quantifier dans les biotopes la concentration en éléments traces métalliques (ETMs) issus de ces anciennes activités ;
- Estimer la biodisponibilité des ETMs et déterminer leur influence sur les organismes.

Notre démarche intégrant de nombreux aspects de l'archéologie, la géochimie, l'écologie ou l'écotoxicologie s'est avérée très efficace. De plus, les analyses qui associent l'étude des deux types d'écosystèmes mais également de secteurs géographiques différents sont rares. Ainsi, un certain nombre de contaminants ont été dosés dans les sols et les sédiments de rivières, mais également dans plusieurs organismes : des mulots, des truites et des bryophytes. Les interactions entre les anciens sites miniers et métallurgiques, les milieux d'exposition et les récepteurs biologiques sont nombreuses et complexes. La Figure V.1 tente de résumer les relations entre les différents volets de notre étude ; la valorisation de nos travaux sous forme d'articles est également précisée.

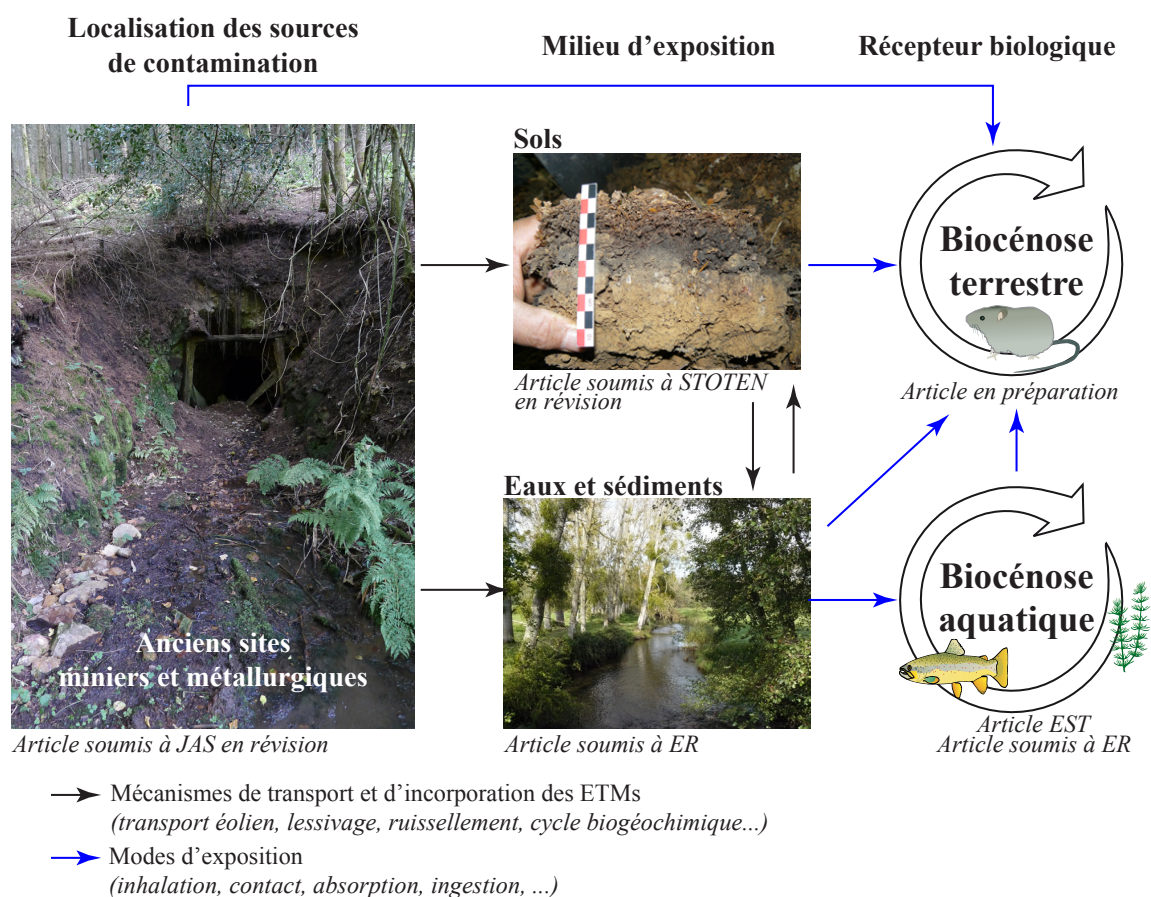


Figure V.1. Synthèse des travaux réalisés dans la présente étude. Mise en évidence des interactions entre les différents volets de l'étude (localisation des sites, milieu d'exposition et récepteur biologique). La valorisation sous forme d'articles proposés à des revues spécialisées est également indiquée.

Cette approche multi-proxy a été réalisée dans deux systèmes comparables : le Parc naturel régional du Morvan (PNRM) et le Parc national des Cévennes (PNC). La Figure V.2 synthétise les analyses effectuées au sein des deux parcs. Même si l'ensemble des approches n'a pas pu être réalisé pour les deux régions, leur fort recouvrement autorise des comparaisons très intéressantes.

PNRM	PNC
TERRESTRE	
<p><i>Sols de surface (210 échantillons)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ETMs <p><i>Horizons de sol (3 horizons)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ETMs • Isotopes du plomb <p><i>Mulots sylvestres (3 populations)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ETMs • Asymétrie fluctuante 	<p><i>Sols de surface (51 échantillons)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ETMs <p><i>Mulots sylvestres (3 populations)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ETMs • Asymétrie fluctuante
AQUATIQUE	
<p><i>Sédiments du BRGM (7369 échantillons)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ETMs <p><i>Bryophytes (3 populations)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ETMs <p><i>Truites fario (2 populations)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ETMs • Asymétrie fluctuante 	<p><i>Sédiments locaux (16 échantillons)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ETMs <p><i>Truites fario (6 populations)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • ETMs • Asymétrie fluctuante • Isotopes du plomb

Figure V.2. Répartition des analyses réalisées au sein des deux parcs pour les écosystèmes terrestre et aquatique.

Identification des exploitations anciennes

L'analyse statistique des données géochimiques issues des sédiments de rivière a permis de délimiter géographiquement des anomalies. Les cartes ainsi produites peuvent être utilisées par l'archéologue de terrain comme guide de prospection dans le but de découvrir plus rapidement (et donc à moindre coût) les sites miniers anciens (Figure V.3a). Cette même base de données a également permis de calculer un indice de qualité des sédiments de rivière (SQI). Dans le Morvan, la qualité de ces sédiments est globalement bonne, mais il apparaît, conformément aux prédictions, que certaines zones où des activités minières ont pris place dans le passé présentent des indices de qualité moins bons (Figure V.3b).

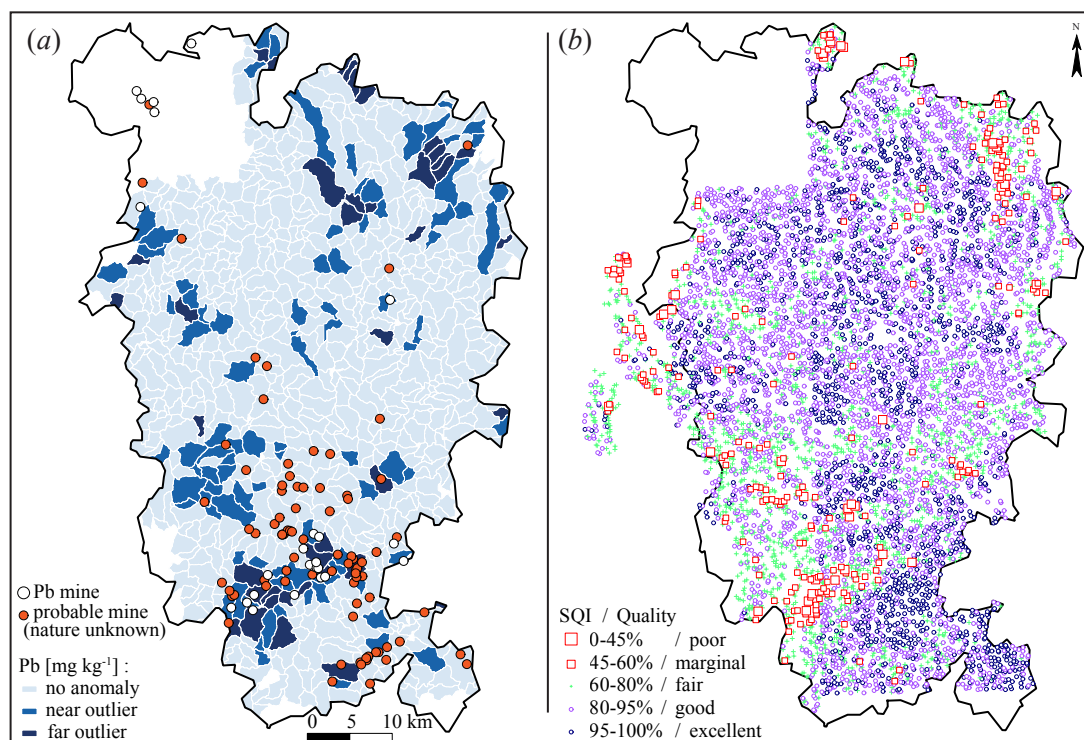


Figure V.3. (a) Potentiel et identification des sites miniers dans le Morvan ; (b) Qualité des sédiments de rivière dans le Morvan.

On note la bonne corrélation entre les anciens sites miniers et les anomalies géochimiques.

Traçabilité des éléments traces métalliques dans les sols

Dans les secteurs non contaminés du Morvan et des Cévennes, les concentrations en Cd, Cu, Pb, et Zn sont comparables et cohérentes avec la géologie du substratum. La répartition spatiale de ces éléments est très homogène. Les secteurs miniers et métallurgiques présentent des concentrations en ETMs qui peuvent être très élevées. La distribution spatiale y est plus hétérogène, avec, comme on pouvait s'y attendre, des pics de concentrations sur les zones d'extraction ou de traitement. La seule exception à cette règle semble être le secteur de La Ruchette dans le Morvan. Cette zone d'exploitation du fer présente une anomalie importante en cuivre et en plomb au sud-est du secteur, au niveau d'un petit ruisseau (Figure V.4a). Il ne s'agit pas de la zone où les vestiges miniers sont le plus important, mais, en rive droite de ce ruisseau, des scories gallo-romaines issues de la métallurgie du fer ont été retrouvées, indiquant la présence d'une zone de traitement métallurgique. Les concentrations semblent cependant plus élevées en rive gauche. Ce côté du ruisseau correspond à une zone de résineux (Figure V.4b), les sols doivent donc être plus acides par rapport à la forêt de feuillus située en rive droite. L'origine de l'anomalie n'a pas encore pu être identifiée : soit le site « contaminant » se situe en amont, en dehors du secteur, soit il a été détruit lors de la plantation des conifères. D'un point de vue géologique, l'anomalie pourrait également être liée à la présence d'un filon de quartz minéralisé (Figure V.4c).

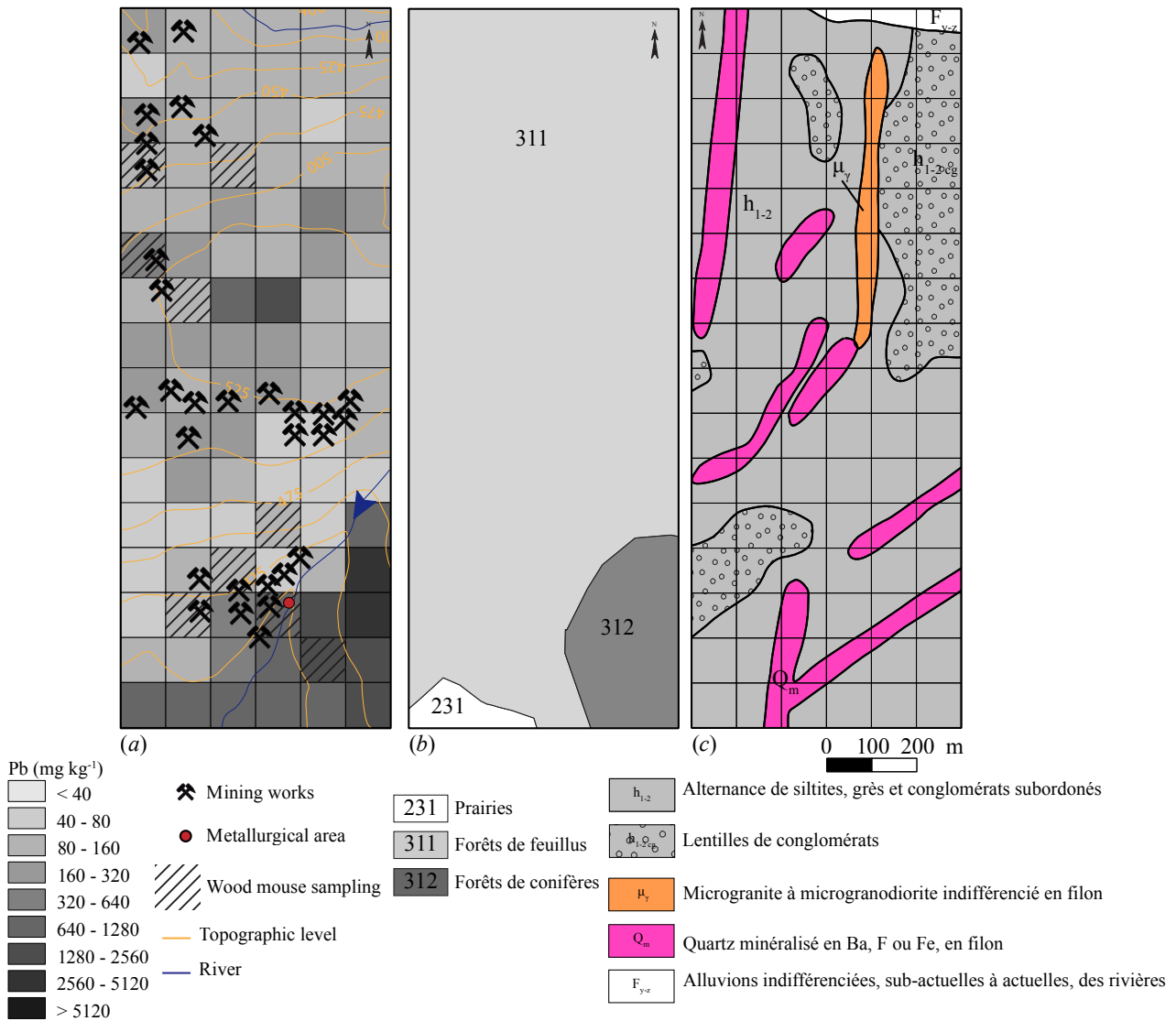


Figure V.4. Mise en évidence de l'anomalie géochimique au sud-est du secteur de La Ruchette. (a) Distribution spatiale des concentrations en plomb (mg kg⁻¹) dans le secteur de La Ruchette (Morvan) ; (b) Couvert végétal dans le secteur de La Ruchette ; (c) Géologie du secteur de La Ruchette.

Dans les Cévennes, le site du Serre des Coustrats présente également une distribution spatiale particulière (Figure V.5). Il ne s'agit pas d'une zone minéralisée, mais d'un emplacement stratégique pour l'établissement d'ateliers métallurgiques à l'époque médiévale (bonne exposition, ressource en bois, etc.). Ces ateliers possèdent une extension d'environ 30 à 50 m de diamètre et, d'après les conclusions de travaux précédents, les zones contaminées peuvent s'étaler jusqu'à 200 mètres en aval, en raison de l'érosion des sites (Baron *et al.*, 2006a). D'après cette même étude, les contaminations proviendraient plutôt des étapes métallurgiques anciennes (retombées des fumées, préparation du minerais, etc.) que des scories elles-mêmes (Baron *et al.*, 2006a).

Tous ces paramètres expliquent la distribution spatiale particulière des ETMs dans ce secteur, avec la présence de zones localement très concentrées en plomb et en cuivre (Figure V.5).

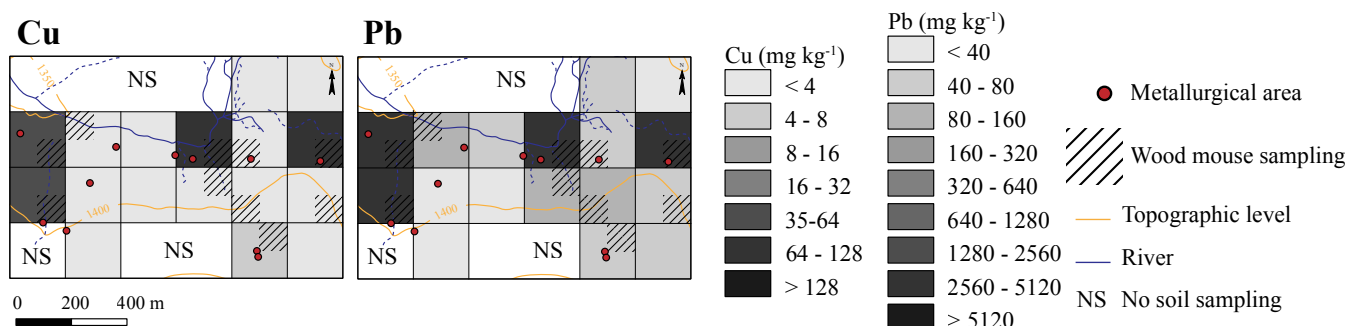


Figure V.5. Mise en évidence des zones localement concentrées en cuivre et en plomb (mg kg⁻¹) dans le secteur du Serre des Countrasts (Cévennes).

Bioaccumulation et effets toxiques sur les organismes

Dans le Morvan, le comportement des ETMs sur le long terme et leur disponibilité ont été estimés grâce à des extractions cinétiques. La plus grande partie des ETMs n'apparaît pas disponible facilement. Cependant, l'impact sur la faune terrestre est mesurable puisque la concentration en Pb dans les reins des mulots sylvestres est corrélée à celle des sols de surface (Figure V.6a). Quoiqu'il en soit, il est important de préciser que les concentrations mesurées dans les reins de mulots, que ce soit dans les Cévennes ou dans le Morvan, n'atteignent pas les seuils toxicologiques définis pour le Pb et le Cd. Les bryophytes, quant à elles, indiquent après quelques semaines d'immersion une contamination modérée de l'écosystème aquatique du Morvan (Figure V.6b). Dans les Cévennes, les teneurs en Cd et en Pb dans les foies et les chairs de truites sont étroitement liées à celles des sédiments de rivière (Figure V.6c). Dans le Morvan, la réponse n'est pas aussi claire.

Tant au niveau terrestre qu'aquatique, si des effets sur l'instabilité de développement n'ont pu être mis en évidence que sur les truites des Cévennes (Figure V.6d), les indices de condition corporelle et somatique sont négativement corrélés aux concentrations en plomb mesurées dans les mulots et les truites étudiés (cf. Figure V.6e, pour les mulots).

Ces résultats montrent, et c'est l'un des résultats marquant de cette thèse, que la contamination a une influence sur la qualité de vie de la faune.

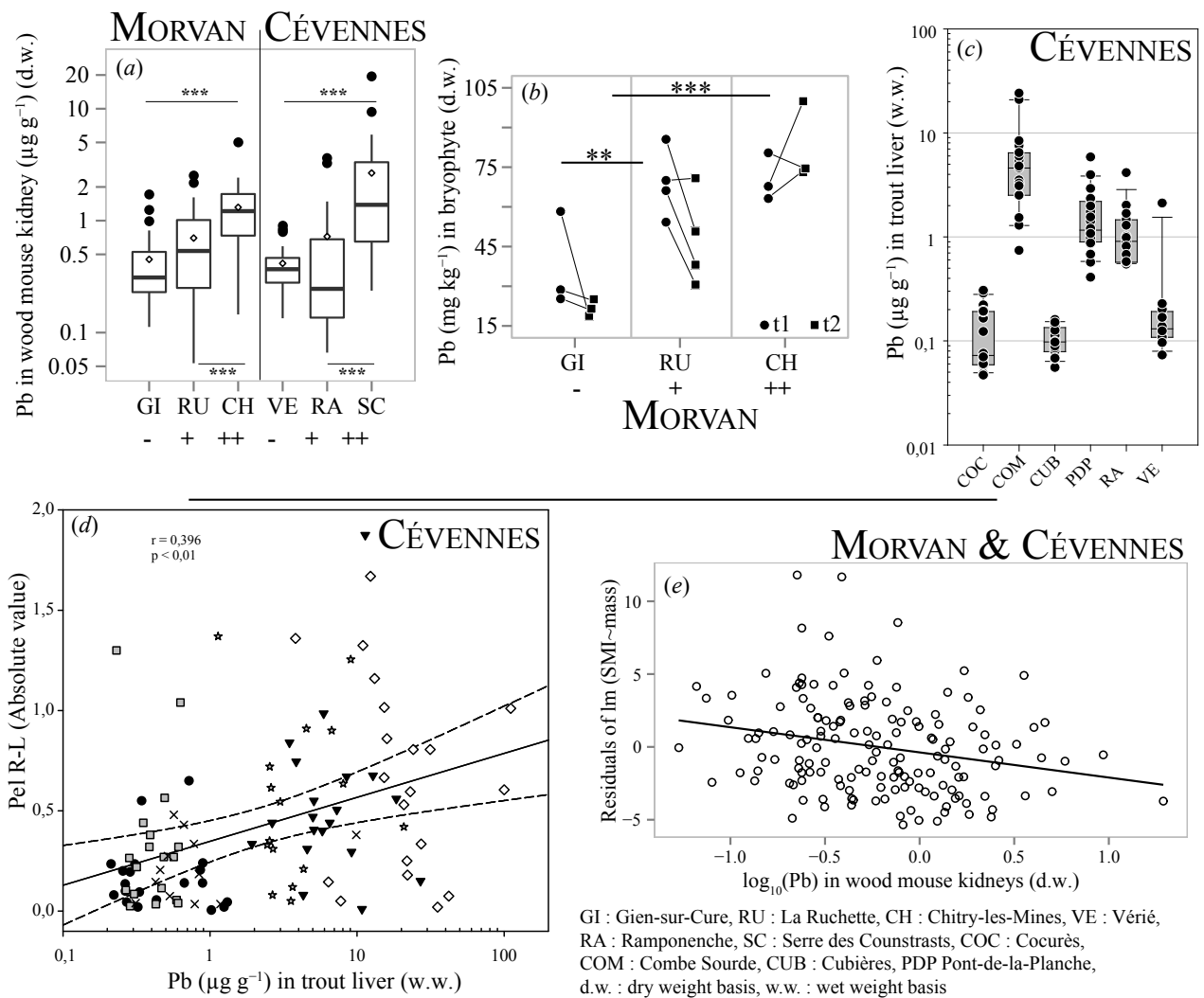


Figure V.6. Synthèse des résultats obtenus en ce qui concerne les concentrations en ETMs dans les proxys sélectionnés pour cette étude. (a) Concentrations en Pb dans les reins de mulot (poids sec) ; (b) Concentrations en Pb dans les bryophytes ; (c) Concentrations en Pb dans les foies de truites des Cévennes (poids humide) ; (d) Relation entre l'asymétrie et la concentration en Pb dans les truites des Cévennes ; (e) Relation entre l'indice de condition et la concentration en Pb dans les mulots.

Comparaison entre les deux parcs

Le Parc naturel régional du Morvan (PNRM) et le Parc national des Cévennes (PNC) sont tous les deux situés dans le Massif central et présentent un fort potentiel minier. Certaines zones minéralisées ont été exploitées par l'homme, dès l'Age du Bronze pour le Morvan et dès l'Age du Fer pour les Cévennes (Jouffroy-Bapicot *et al.*, 2007). La présente étude s'est focalisée sur des zones d'exploitation très variées (Table V.1), tant sur le type de vestige (minier, minéralurgique ou métallurgique), sur le type de métaux (Fe, Pb-Ag ou Zn-Pb), que sur la période d'exploitation (gallo-romaine, médiévale, moderne ou contemporaine).

Le degré de contamination de ces sites résulte d'interactions complexes entre ces différents paramètres, la spéciation des ETMs et les propriétés intrinsèques des composants des écosystèmes. Par exemple au niveau du sol, le pH et/ou la matière organique ont une importance primordiale sur la biodisponibilité des ETMs. Quelle que soit la région considérée, la concentration en Pb chez le mulot s'explique en grande partie par le secteur étudié et la concentration en Pb du sol. Les éléments essentiels (Cu et Zn) sont régulés par des mécanismes d'homéostasie quel que soit le degré de contamination du site. Pour ce qui concerne le compartiment aquatique, des différences de résultats entre les deux parcs sont visibles. Les sédiments des sites les plus contaminés présentent des concentrations beaucoup plus élevées dans les Cévennes que dans le Morvan (pouvant aller jusqu'à un facteur 15 pour Pb et 70 pour le Zn). Comme précisé précédemment, cette différence est également observable sur les truites.

Table V.1. Tableau récapitulatif des caractéristiques des six zones d'étude concernant le type de vestige, le type de métal, et la période d'exploitation.

Région	Site	Type de vestige	Type de métaux	Période d'exploitation (en siècle ap. J.-C.)
	Gien-sur-Cure	-	-	-
<i>Morvan</i>	La Ruchette	Minier et métallurgique	Fe	III ^e -V ^e ; XIX ^e -XX ^e
	Chitry-les-Mines	Minier	Pb-Ag	XV ^e -XVI ^e
	Vérié	-	-	-
<i>Cévennes</i>	Ramponenche	Minier et minéralurgique	Zn-Pb-Ag	XX ^e
	Serre des Countrasts	Métallurgique	Pb-Ag	XI ^e -XIV ^e

Conclusions et perspectives

Notre approche originale contribue à éclairer sous un jour nouveau la connaissance de notre environnement. Aujourd'hui, de nombreux réseaux de surveillance existent dans les zones urbaines et industrielles. Ces sites sont unanimement reconnus comme étant des environnements contaminés par l'homme. Par opposition, les zones protégées et dites « naturelles » sont le plus souvent vues comme des lieux exempts de tout impact anthropique, tout au moins concernant la contamination métallique, et de ce fait, sont naturellement bien moins surveillées. Avec le temps, la végétation reprend ses droits, l'héritage anthropique est alors masqué et les sites oubliés par la mémoire collective. Pourtant la pression environnementale générée par ces anciens sites miniers ou métallurgiques est réelle. Dans un tel contexte, il est compliqué de modéliser de façon précise la réponse de l'environnement face à ces contraintes compte tenu des nombreux paramètres impliqués. Notre démarche, volontairement pluridisciplinaire et englobant des compartiments (terrestre et aquatique) rarement associés, apporte des éléments de réponse intéressants. Nos résultats suggèrent que les ETMs, qui émanent d'activités minières et métallurgiques, persistent dans les écosystèmes longtemps après que ces activités aient cessés. Avec le temps, ces anciennes émissions sont en partie stabilisées et donc moins réactives. Ainsi, les effets sur le vivant sont moins visibles que s'agissant d'émissions récentes. La faible quantité disponible est néanmoins susceptible de s'accumuler dans les organismes et d'avoir un impact sur leur condition générale. La question des effets se rapportant aux émissions actuelles (dont la magnitude n'est pas comparable) sur les écosystèmes du futur paraît donc d'autant plus inquiétante.

Naturellement, compte tenu du temps imparti pour réaliser cette étude, de nombreuses questions restent en suspens. Dans le Morvan, le potentiel archéologique en matière de mine et de métallurgie est loin d'être épuisé. En effet, le secteur de Chitry-les-Mines recèle encore de sites contaminants non identifiés. Les archives confirment l'extraction métallurgique sur place, mais la fonderie n'a pas pu être localisée avec précision. Il s'agit pourtant d'un des lieux de production d'argent les plus importants du XVI^e siècle dans le royaume de France et la contamination autour de ce site doit être importante. Par ailleurs, des fouilles archéologiques dans le secteur de La Ruchette apporteraient des précisions sur la métallurgie à l'époque romaine dans le Morvan. Dans les Cévennes, il serait intéressant à l'avenir d'appliquer les procédures de traitement mathématique permettant d'identifier les zones d'anomalies géochimiques dans les sédiments, ainsi que d'estimer la qualité de ces derniers sur l'ensemble du Parc grâce aux SQIs.

Concernant les sols du Morvan, les résultats des extractions cinétiques sont intéressants. Pour comprendre les mécanismes qui se produisent dans ces sols anciens, il serait judicieux d'étudier également des horizons plus profonds afin de préciser la distribution verticale des ETMs dans

ces sols acides de forêt. La nature des porteurs d'ETMs au sein des horizons pourrait être approchée grâce aux méthodes de microscopie optique et de micro-fluorescence X (Oort *et al.*, 2006).

D'un point de vue biologique, des comparaisons notamment en matière d'asymétrie fluctuante pourraient être réalisées entre des micromammifères vivant dans les zones de contaminations anciennes et celles de contaminations récentes. Une collaboration est envisagée avec le laboratoire Chrono-Environnement qui travaille, entre autres, sur la contamination métallique des micromammifères provenant du site de Metaleurop (Nord - Pas-de-Calais). Il serait également intéressant d'avoir une approche histologique pour préciser les effets toxiques directement sur les organes. D'autres bioindicateurs (vers de terre, escargots, invertébrés aquatiques, etc.) (Fritsch *et al.*, 2011 ; Sornom *et al.*, 2012) pourraient également venir compléter l'approche développée dans la présente étude afin de généraliser les résultats obtenus concernant l'impact sur les organismes.

Dans le même ordre d'idée, il serait également informatif de transposer ces études pluridisciplinaires à d'autres zones géographiques. De nouvelles collaborations scientifiques et la dynamique de recherche entre les universités de Franche-Comté et de Bourgogne ont d'ailleurs permis la mise en place d'un projet¹ semblable dans les Vosges qui utilise des bioindicateurs différents : végétaux et escargots.

Le Valais (Suisse) est un autre terrain envisagé car il possède toutes les caractéristiques requises pour ce genre de démarche globale : zones minéralisées, activités minières et métallurgiques attestés par les sources historiques, etc. Ce projet² débutera prochainement par l'étude d'une tourbière pour reconstituer l'histoire paléo-environnementale de cette région.

Nous espérons avoir démontré ici que le dialogue instauré entre les disciplines issues des sciences naturelles et celles des sciences humaines et sociales permet l'enrichissement de la connaissance de notre patrimoine, tout en fournissant une meilleure compréhension, à différentes échelles de temps, de l'impact des activités de l'homme sur son environnement.

¹ « *Approche multi-proxy de l'impact environnemental passé et présent des activités minières dans les Vosges* », BQR-PRES du laboratoire Chrono-Environnement (Université de Franche-Comté) et du laboratoire ArTeHiS (Université de Bourgogne), dirigé par C. Bégeot, F. Gimbert et F. Cattin.

² Chaire d'excellence F. Cattin, Université de Bourgogne

SIXIÈME PARTIE – RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Sources anciennes

Auteurs anciens

- César, *De Bello Gallico*, Livre I édité par A. Balland et traduit par L.-A. Constant (Guerre des Gaules, Tome 1 : Livre I-IV, Paris, Les Belles Lettres, 1995).
- Celsus, *De Medicina*, Livre V, édité par T.E Page, E. Capps, W.H.D. Rouse, L.A. Post & E.H. Warmington et traduit par W.G. Spencer (London, The Loeb Classical Library, 1961).
- Columelle, *Res rustica*, Livre XII édité par C. Nisard (De l'agriculture, Paris : Ed. Errance, 2002).
- Lucrèce, *De rerum natura*, Livre VI édité et traduit par A. Ernout (De la Nature, tome II, Paris : Les Belles Lettres, 1971).
- Pline l'Ancien, *Naturalis historia*, Livre XXXIII édité et traduit par A. Ernout (Histoire Naturelle, Paris : Les Belles Lettres, 1983).
- Pline l'Ancien, *Naturalis historia*, Livre XXXIV édité et traduit par A. Ernout (Histoire Naturelle, Paris : Les Belles Lettres, 1972).
- Strabon, *Geographiká*, Livre IV édité et traduit par F. Lasserre (Géographie, Tome II, Livre III-IV, Paris : Les Belles Lettres, 1983).
- Vitruve, *De Architectura*, Livre VIII édité et traduit par L. Callebat (De l'architecture, Paris : Les Belles Lettres, 1973).

Archives nationales, Site de Paris, Archives de l'Ancien Régime

Trésors des Chartes

- Paris, Archives Nationales, J 960, Acquits sur l'Epargne de François Ier : dons, gratifications, pensions, gages, avec des confirmations de privilèges, des exemptions d'impôts, des naturalisations, etc., 1530-1539.
- Paris, Archives Nationales, JJ 196, Registres de Chancellerie, Louis XI, Chancellerie de la Cour, 1469-1476.
- Cours des monnaies de Paris*
- Paris, Archives Nationales, Z^{1B} 62, Ordonnances (actes royaux), 1315-1660.
- Paris, Archives Nationales, Z^{1B} 377, Minutes (Règlements et matières administratives), 1578-1579.

Références Bibliographiques

- AFNOR (ED) (1996) - *Qualité des sols : environnement*, Recueil de normes françaises, Paris : Association française de normalisation, 533 p.
- AFNOR (ED) (2004) - *Evaluation de la Qualité des Sols. Recueil Normes et Réglementation, I : Méthodes d'Analyse Chimique.*, Paris : Association française de normalisation
- AKIMA H. (1970) - A New Method of Interpolation and Smooth Curve Fitting Based on Local Procedures, *Journal of the Association for Computing Machinery*, **17**(4), p. 589–602.
- ALEKSANDER-KWATERCZAK U. & HELIOS-RYBICKA E. (2008) - Contaminated sediments as a potential source of Zn, Pb, and Cd for a river system in the historical metalliferous ore mining and smelting industry area of South Poland, *Journal of Soils and Sediments*, **9**(1), p. 13–22.
- ALIBABIĆ V., VAHČIĆ N. & BAJRAMOVIĆ M. (2007) - Bioaccumulation of metals in fish of salmonidae family and the impact on fish meat quality, *Environmental monitoring and assessment*, **131**(1), p. 349–364.
- ALIBERT P. (1992) - *Etude de l'asymétrie fluctuante dans la zone d'hybridation de Mus musculus domesticus et Mus musculus musculus*, Diplôme d'études approfondies - Evolution et Ecologie, Montpellier : Université de Montpellier, 28 p.
- ALIBERT P., BARON S., BIVILLE C., BRUGUIER O., BURONFOSSE F., MONNA F., PLOQUIN A., REVELLI P. & THOMAS C. (2007) - *Contamination métallique de l'écosystème aquatique par l'héritage métallurgique - Parc national des Cévennes.*, Rapport final, 37 p.

- ALLÉE P., PARADIS S., BOUMÉDIÈNE F. & ROUAUD R. (2011a) - L'exploitation médiévale du plomb argentifère sur le mont Lozère, *ArchéoSciences*, n° 34(1), p. 177-186.
- ALLÉE P., BAILLY-MAÎTRE M.-C., BARON S., BEAULIEU J.-L. DE, CARIGNAN J., LAURENT S., LAVOIE M., PARADIS S., PEYTAVIN J. & PULIDO M. (2011b) - PCR – Le Plomb argentifère ancien du mont Lozère (Lozère), *ArchéoSciences*, n° 34(1), p. 99-114.
- ALLENBACH D.M. (2011) - Fluctuating asymmetry and exogenous stress in fishes: a review, *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, 21(3), p. 355-376.
- ALLOWAY B.J. (ED). (2013) - *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*, Environmental pollution N°22, Dordrecht : Springer, 613 p.
- ALMEIDA J.S., MELETTI P.C. & MARTINEZ C.B.R. (2005) - Acute effects of sediments taken from an urban stream on physiological and biochemical parameters of the neotropical fish *Prochilodus lineatus*, *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 140(3-4), p. 356-363.
- AMBERT P. (1995) - Les mines préhistoriques de Cabrières (Hérault) : quinze ans de recherches. État de la question, *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, 92(4), p. 499-508.
- AMBERT P., COULAROU J., CERT C., GUENDON J.-L., BOURGARIT D., MILLE B., DAINAT D., HOULES N. & BAUMES B. (2002) - The oldest settlement of metalworkers in France (3rd millennium BC): Peret (Hérault, France), *Comptes Rendus Palevol.*, 1(1), p. 67-74.
- AMBERT P., BOUQUET L., GUENDON J.-L. & MISCHKA D. (2005) - La Capitelle du Broum (district minier de Cabrières-Péret, Hérault) : établissement industriel de l'aurore de la métallurgie française (3100-2400 BC), in Ambert, P. & Vaquer, J. (eds), *Les premières métallurgies en France et dans les pays limitrophes* Actes du colloque international 28-30 septembre 2002, XXXVII, Carcassonne : Société Préhistorique Française, p. 83-96.
- AMIOTTE-SUCHET P., GAUTHIER A., HENAULT C. & BOLLACHE L. (2011) - Les relations entre qualité des cours d'eau et occupation du sol dans le Morvan : production et transfert de matière organique en solution, *Bourgogne Nature*, H.S. 9, p. 118-127.
- ARIENZO M., MASUCCIO A.A. & FERRARA L. (2013) - Evaluation of Sediment Contamination by Heavy Metals, Organochlorinated Pesticides, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Berre Coastal Lagoon (Southeast France), *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 65(3), p. 396-406.
- AUDRY S., GROSBOIS C., BRIL H., SCHÄFER J., KIERCZAK J. & BLANC G. (2010) - Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France), *Applied Geochemistry*, 25(6), p. 778-794.
- AULT W.U., SENECHAL R.G. & ERLEBACH W.E. (1970) - Isotopic composition as a natural tracer of lead in the environment, *Environmental Science & Technology*, 4(4), p. 305-313.
- BACCARELLI A., PFEIFFER R., CONSONNI D., PESATORI A.C., BONZINI M., PATTERSON JR. D.G., BERTAZZI P.A. & LANDI M.T. (2005) - Handling of dioxin measurement data in the presence of non-detectable values: Overview of available methods and their application in the Seveso chloracne study, *Chemosphere*, 60(7), p. 898-906.
- BADE R., OH S. & SIK SHIN W. (2012) - Assessment of metal bioavailability in smelter-contaminated soil before and after lime amendment, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 80, p. 299-307.
- BAGLINIÈRE J.-L., BOMASSI P., BOUSQUET B., CHANCEREL F., PONTUAL H. DE, DUMAS J., EUZENAT G., FONTENELLE G., FOURNEL F., GAYOU F., LUQUET J.-F., MAISSE G., MARTIN VENTURA J.-A., MARTY A., NIHOARN A., PORCHER J.-P., PREVOST E., PROUZET P., PUSTELNIK G., RICHARD A. & TROADEC H. (1985) - La détermination de l'âge par scalimétrie chez le Saumon atlantique (*Salmo salar*) dans son aire de répartition méridionale : utilisation pratique et difficultés de la méthode, *Bulletin Français de la Pêche et de la Pisciculture*, 298, p. 69-105.
- BAILLY G., VADAM J.-C. & VERGON J.-P. (2004) - *Guide pratique d'identification des bryophytes aquatiques*, Ministère de l'Écologie et du Développement Durable, 158 p.
- BAILLY-MAÎTRE M.-C. (2011) - Le plomb et l'argent dans le Gévaudan médiéval, *ArchéoSciences*, n°34(1), p. 137-148.
- BAIZE D. (1997) - *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*, Collection « Un point sur... », Paris : INRA, 409 p.
- BAIZE D. (2009) - Eléments traces dans les sols - fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles : définitions et utilités, *Courrier de l'Environnement de l'INRA*, 57, p. 63-72.

- BAIZE D. & TERCÉ M. (2002) - *Les éléments traces métalliques dans les sols : Approches fonctionnelles et spatiales*, Paris : INRA Editions, 578 p.
- BALISTRIERI L.S., SEAL II R.R., PIATAK N.M. & PAUL B. (2007) - Assessing the concentration, speciation, and toxicity of dissolved metals during mixing of acid-mine drainage and ambient river water downstream of the Elizabeth Copper Mine, Vermont, USA, *Applied Geochemistry*, **22**(5), p. 930–952.
- BARGE H., BOURHIS J.-P. & ROSTAN P. (1998) - Métallurgie préhistorique et gîtes cuprifères dans le sud-est de la France. Premiers résultats, in Anna, A. d' & Binder, D. (eds), *Production et identité culturelle : Actualité de la recherche* Rencontres méridionales de Préhistoire récente, Actes de la deuxième session, Arles, 8-9 septembre 1996, Antibes : Editions APDCA, p. 65–79.
- BARON S. (2005) - *Traçabilité et évolution d'une pollution métallurgique médiévale de Plomb Argentifère sur le Mont-Lozère*, Ph.D. Dissertation, University of Montpellier II, France, 247 p.
- BARON S., LAVOIE M., PLOQUIN A., CARIGNAN J., PULIDO M. & BEAULIEU J.-L. DE (2005) - Record of Metal Workshops in Peat deposits: History and Environmental Impact on the Mont-Lozère Massif, France, *Environmental Science and Technology*, **39**(14), p. 5131–5140.
- BARON S., CARIGNAN J. & PLOQUIN A. (2006a) - Dispersion of Heavy Metals (Metalloids) in Soils from 800-Year-Old Pollution (Mont-Lozère, France), *Environmental Science and Technology*, **40**(17), p. 5319–5326.
- BARON S., CARIGNAN J., LAURENT S. & PLOQUIN A. (2006b) - Medieval lead making on Mont-Lozère Massif (Cévennes-France): Tracing ore sources using Pb isotopes, *Applied Geochemistry*, **21**, p. 241–252.
- BAXTER M. (2003) - *Statistics in archaeology*, Everitt, B. (ed), Arnold applications of statistics series, London : Arnold, 292 p.
- BEERNAERT J., SCHEIRS J., LEIRS H., BLUST R. & VERHAGEN R. (2007) - Non-destructive pollution exposure assessment by means of wood mice hair, *Environmental Pollution*, **145**(2), p. 443–451.
- BEERNAERT J., SCHEIRS J., BRANDE G. VAN DEN, LEIRS H., BLUST R., MEULENAER B. DE, CAMP J. VAN & VERHAGEN R. (2008) - Do wood mice (*Apodemus sylvaticus* L.) use food selection as a means to reduce heavy metal intake?, *Environmental Pollution*, **151**(3), p. 599–607.
- BENOIT P., FÉRAUD J., MICHEAU F. & TÉREYGEOL F. (2003) - Nouvelles recherches sur la mine d'al-Jabalî, *Chroniques yéménites*, **11**(Centre français d'archéologie et de sciences sociales de Sanna), p. 47–66.
- BERMOND A. (2001) - Limits of sequential extraction procedures re-examined with emphasis on the role of H⁺ ion reactivity, *Analytica Chimica Acta*, **445**(1), p. 79–88.
- BERMOND A., YOUSFI I. & GHESTEM J.-P. (1998) - Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils, *Analyst*, **123**(5), p. 785–789.
- BERMOND A., VARRAULT G., SAPPIN-DIDIER V. & MENCH M. (2005) - A Kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: Preliminary results, *Plant and Soil*, **275**(1), p. 21–29.
- BESSER J.M., BRUMBAUGH W.G., MAY T.W., CHURCH S.E. & KIMBALL B.A. (2001) - Bioavailability of metals in stream food webs and hazards to brook trout (*Salvelinus fontinalis*) in the Upper Animas River Watershed, Colorado, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **40**(1), p. 48–59.
- BESTEN P.J. DEN, DECKERE E. DE, BABUT M.P., POWER B., DELVALLS T.A., ZAGO C., OEN A.M.P. & HEISE S. (2003) - Biological effects-based sediment quality in ecological risk assessment for European waters, *Journal of Soils and Sediments*, **3**(3), p. 144–162.
- BEŠTER P.K., LOBNIK F., ERŽEN I., KASTELEC D. & ZUPAN M. (2013) - Prediction of cadmium concentration in selected home-produced vegetables, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **96**, p. 182–190.
- BETANCOURT P.P. (2006) - *The Chrysokamino metallurgy workshop and its territory*, Hesperia. Supplement N°36, Princeton : The American School of Classical Studies at Athens, 462 p.
- BINDLER R. (2006) - Mired in the past—looking to the future: Geochemistry of peat and the analysis of past environmental changes, *Global and Planetary Change*, **53**(4), p. 209–221.
- BISSON M., DIDERICH R., HOUEIX N., HULOT C., LACROIX G., LEFÈVRE J.P., LEVEQUE S., MAGAUD H., MORIN A., PÉPIN G. & PICHARD A. (2011) - *Cadmium et ses dérivés*, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS-DRC-11-117259-10308A, INERIS, 82 p.

- BLEUEL C., WESENBERG D., SUTTER K., MIERSCH J., BRAHA B., BÄRLOCHER F. & KRAUSS G.-J. (2005) - The use of the aquatic moss *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw. as a bioindicator for heavy metals: 3. Cd²⁺ accumulation capacities and biochemical stress response of two *Fontinalis* species, *Science of The Total Environment*, **345**(1-3), p. 13–21.
- BONNAMOUR J. (1966) - *Le Morvan, la terre et les hommes : essai de géographie agricole*, Paris : Presses Universitaires de France, 454 p.
- BOSE S. & BHATTACHARYYA A.K. (2008) - Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge, *Chemosphere*, **70**(7), p. 1264–1272.
- BOUTRON C.F., GÖRLACH U., CANDELONE J.-P., BOLSHOV M.A. & DELMAS R.J. (1991) - Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s, *Nature*, **353**(6340), p. 153–156.
- BOUTRON C.F., ROSMAN K., BARBANTE C., BOLSHOV M., ADAMS F., HONG S. & FERRARI C. (2004) - L'archivage des activités humaines par les neiges et glaces polaires : le cas du plomb, *Comptes Rendus Geoscience*, **336**(10), p. 847–867.
- BRAUNGARDT C.B., ACHTERBERG E.P., ELBAZ-POULICHET F. & MORLEY N.H. (2003) - Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain, *Applied Geochemistry*, **18**(11), p. 1757–1771.
- BRAUNSTEIN P. & CHAPELOT O. (1983) - Mines et métallurgie en Bourgogne à la fin du Moyen Age : premières esquisses, in Benoit, P. & Braunstein, P. (eds), *Mines, carrières et métallurgie dans la France médiévale*, Actes du colloque de Paris, 19-21 juin 1980, Paris : Éd. du CNRS, p. 31–66.
- BREITENLECHNER E., HILBER M., LUTZ J., KATHREIN Y., UNTERKIRCHER A. & OEGGL K. (2010) - The impact of mining activities on the environment reflected by pollen, charcoal and geochemical analyses, *Journal of Archaeological Science*, **37**(7), p. 1458–1467.
- BRIAND B., COMBÉMOREL R., COUTURIÉ J.P., BÉRARD P. & VAUTRELLE C. (1993) - *Notice explicative, Carte géologique France (1/50 000), feuille Le Bleybard(863)*, Orléans : BRGM, 61 p.
- BRONK RAMSEY C. (2009) - Bayesian Analysis of Radiocarbon Dates, *Radiocarbon*, **51**(1), p. 337–360.
- BRUNS I., FRIESE K., MARKERT B. & KRAUSS G.J. (1997) - The use of *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw. as a bioindicator for heavy metals. 2. Heavy metal accumulation and physiological reaction of *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw. in active biomonitoring in the River Elbe, *Science of the Total Environment*, **204**(2), p. 161–176.
- BURNHAM K.P. & ANDERSON D.R. (2002) - *Model Selection and Multimodel Inference: A Practical Information-Theoretic Approach*, New-York : Springer, 512 p.
- BURNOL L.L. & LHEGU J. (1958) - *Chitry-les-Mines (Nièvre) - Rapport d'ensemble*, Rapport BRGM, BRGM/BRGG-A1273, Orléans, France : BRGM, 65 p.
- BURTON K.W., KING J.B. & MORGAN E. (1986) - Chlorophyll as an indicator of the upper critical tissue concentration of cadmium in plants, *Water, Air, and Soil Pollution*, **27**(1-2), p. 147–154.
- BUTET A. & PAILLAT G. (1997) - Insectivores et rongeurs de France : le Mulot Sylvestre–*Apodemus sylvaticus* (Linné, 1758), *Arvicola*, **9**, p. 7–23.
- CAILLÈRE S. & LORENZ J. (sd) - *Notice explicative, Carte géologique France (1/50 000), feuille Saulieu (497)*, Orléans : BRGM, 9 p.
- CAMIZULI E., MONNA F., BERMOND A., MANOUCHEHRI N., BESANÇON S., LOSNO R., OORT F. VAN, LABANOWSKI J., PEREIRA A., CHATEAU C. & ALIBERT P. (en révision) - Impact of historical mining assessed in soils by kinetic extraction and lead isotopic ratios, *Science of The Total Environment*
- CAMIZULI E., MONNA F., SCHEIFLER R., AMIOTTE-SUCHET P., LOSNO R., BEIS P., BOHARD B., CHATEAU C. & ALIBERT P. (soumis) - Impact of trace metals from past mining on the aquatic ecosystems: a multi-proxy approach in the Morvan (France), *Environmental Research*
- CANDELONE J.-P., HONG S., PELLONE C. & BOUTRON C.F. (1995) - Post-Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **100**(D8), p. 16605–16616.
- CANDELONE J.-P., JAFFREZO J.-L., HONG S., DAVIDSON C.I. & BOUTRON C.F. (1996) - Seasonal variations in heavy metals concentrations in present day Greenland snow, *Science of the Total Environment*, **193**(2), p. 101–110.

- CAROZZA L. & MARCIGNY C. (2007) - *L'âge du bronze en France*, Archéologies de la France, Paris : La Découverte, 155 p.
- CAROZZA L., MILLE B., BOURGARIT D., ROSTAN P. & BURENS A. (2011) - Mine et métallurgie en haute montagne dès la fin du Néolithique et le début de l'Age du Bronze : l'exemple de Saint-Véran en Haut-Queyras (Hautes-Alpes, France), in *L'età del rame in Italia*, Atti della XLIII Riunione scientifica, Bologna, 26-29 novembre 2008, Firenze : Istituto italiano di preistoria e protostoria
- CARRANZA E.J.M. (2009) - *Geochemical anomaly and mineral prospectivity mapping in GIS*, Handbook of exploration and environmental geochemistry N°11, Amsterdam : Elsevier, 351 p.
- CARRANZA E.J.M. (2011) - Analysis and mapping of geochemical anomalies using log ratio-transformed stream sediment data with censored values, *Journal of Geochemical Exploration*, **110**(2), p. 167-185.
- CASIOT C., EGAL M., ELBAZ-POULICHET F., BRUNEEL O., BANCON-MONTIGNY C., CORDIER M.-A., GOMEZ E. & ALIAUME C. (2009) - Hydrological and geochemical control of metals and arsenic in a Mediterranean river contaminated by acid mine drainage (the Amous River, France); preliminary assessment of impacts on fish (*Leuciscus cephalus*), *Applied Geochemistry*, **24**(5), p. 787-799.
- CAUUE T B. (2001) - Mines d'or des Pyrénées dans l'Antiquité. État des connaissances en Haute-Ariège, in Sablayrolles, R. (ed) *Les ressources naturelles des Pyrénées : leur exploitation durant l'Antiquité*, Entretiens d'archéologie et d'histoire, vol. 6, Saint-Bertrand-de-Comminges : Musée archéologique départemental, p. 155-177.
- CAUUE T B. (2004) - *L'or des Celtes du Limousin*, Limoges : Culture Patrimoine en Limousin, 123 p.
- CAUUE T B. & BOUSSICAULT M. (2006) - Sondage d'une minière à la Pâturage des Grangerands, in Guichard, V. (ed) *Rapport annuel d'activités scientifiques de Bibracte*, Centre Archéologique Européen de Bibracte, Glux-en-Glenne, p. 129-161.
- CAUUE T B., TAMAS C., GUILLAUMET J.-P., PETIT C. & MONNA F. (2006) - Les exploitations minières en pays éduen, *Dossiers Archéologie et Sciences des origines*, **316**, p. 20-25.
- CAUUE T B., MOSSIÈRE B., TAMAS C. & VIALARON C. (2010) - La minière de la Pâturage des Grangerands, in Guichard, V. (ed) *Recherches sur le Mont Beuvray et son environnement - Deuxième rapport intermédiaire du programme triennal 2009-2011*, Bibracte : Centre archéologique européen, p. 37-61.
- CCME (1999) - *Canadian environmental quality guidelines*, Technical report, Canadian Council of Ministers of the Environment
- CCME (2002) - *Canadian environmental quality guidelines - Summary Table*, Technical report, Canadian Council of Ministers of the Environment
- CENCI R.M. (2000) - The use of aquatic moss (*Fontinalis antipyretica*) as monitor of contamination in standing and running waters: limits and advantages, *Journal of Limnology*, **60**, p. 53-61.
- CESA M., BIZZOTTO A., FERRARO C., FUMAGALLI F. & NIMIS P.L. (2006) - Assessment of intermittent trace element pollution by moss bags, *Environmental Pollution*, **144**(3), p. 886-892.
- CHABIN J.-P. (1996) - Le climat du Mont Beuvray : Evaluation de quelques valeurs essentielles, in Buchsenschutz, O. & Hervé, R. (eds) *L'environnement du Mont Beuvray*, Bibracte N°1, Glux-en-Glenne : Centre archéologique européen du Mont Beuvray, p. 39-50.
- CHARDRON-PICAULT P. & PERNOT M. (1999) - *Un quartier antique d'artisanat métallurgique à Autun, Saône-et-Loire : le site du Lycée militaire*, Archéologie préventive (Paris), Documents d'archéologie française N°76, Paris : Éd. de la Maison des sciences de l'homme, 316 p.
- CHARLEUF G. (1864) - *Aquis-Nisinaei. Etude archéologique sur les sources thermales de Saint-Honoré*, Paris : Rollin et Feuardent, 45 p.
- CHENG Q. (1999) - Spatial and scaling modelling for geochemical anomaly separation, *Journal of Geochemical Exploration*, **65**(3), p. 175-194.
- CHENG Q., AGTERBERG F.P. & BALLANTYNE S.B. (1994) - The separation of geochemical anomalies from background by fractal methods, *Journal of Geochemical Exploration*, **51**(2), p. 109-130.
- CHENG Q., AGTERBERG F.P. & BONHAM-CARTER G.F. (1996) - A spatial analysis method for geochemical anomaly separation, *Journal of Geochemical Exploration*, **56**(3), p. 183-195.

-
- CICHELLA D., VIVO B.D. & LIMA A. (2005) - Background and baseline concentration values of elements harmful to human health in the volcanic soils of the metropolitan and provincial areas of Napoli (Italy), *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **5**(1), p. 29–40.
- CITEAU L., LAMY I., OORT F. VAN & ELSASS F. (2003) - Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **217**(1–3), p. 11–19.
- CLOQUET C., CARIGNAN J., LIBOUREL G., STERCKEMAN T. & PERDRIX E. (2006) - Tracing Source Pollution in Soils Using Cadmium and Lead Isotopes, *Environmental Science and Technology*, **40**(8), p. 2525–2530.
- COHEN A.C. (1991) - *Truncated and Censored Samples: Theory and Applications*, CRC Press, 336 p.
- LE CORFEC Y. (2011) - *Sites et sols pollués : gestion des passifs environnementaux*, Technique et ingénierie. Série Environnement, Paris : Dunod, 407 p.
- CRADDOCK P.T. (1995) - *Early metal mining and production*, Edinburgh : Edinburgh University Press, 363 p.
- CRADDOCK P.T. (2000) - From hearth to furnace: evidences for the earliest metal smelting technologies in the Eastern Mediterranean, *Paléorient*, **26**(2), p. 151–165.
- CRITCHLOW D.E. & FLIGNER M.A. (1991) - On distribution-free multiple comparisons in the one-way analysis of variance, *Communications in statistics. Theory and methods*, **20**(1), p. 127–139.
- DAVIES O. (1935) - *Roman mines in Europe*, Oxford : Oxford University Press, 291 p.
- DEACON J.R. & STEPHENS V.C. (1998) - *Trace elements in streambed sediment and fish liver at selected sites in the Upper Colorado River Basin*, 98–4124, Denver : U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 24 p.
- DELAVILLE M. (1858) - Notes sur les gisements de minerais de fer de Champ-Robert et d'Arleuf (Morvan), *Bulletin de la Société Géologique de France*, **15**(2), p. 726–728.
- DELFOUR J. (2007) - Géologie et gîtologie du Morvan, *Le Règne minéral, Hors-Série XIII*(13), p. 9–15.
- DELFOUR J., ARÈNE J., CLOZIER L., CARROUÉ J.P., CORNET J., DELANCE J.H., FEYS R. & LEMIERE B. (1991) - *Notice explicative, Carte géologique France (1/50 000), feuille Autun (551)*, Orléans : BRGM, 88 p.
- DELFOUR J., CLOZIER L., ALABOUVETTE B., CORNET J. & MERCIER-BATARD F. (1992) - *Notice explicative, Carte géologique France (1/50 000), feuille Fours (550)*, Orléans : BRGM, 83 p.
- DELFOUR J., ALABOUVETTE B. & CORNET J. (1997) - *Notice explicative, Carte géologique France (1/50 000), feuille Corbigny (496)*, Orléans : BRGM, 93 p.
- DENG J., WANG Q., YANG L., WANG Y., GONG Q. & LIU H. (2010) - Delineation and explanation of geochemical anomalies using fractal models in the Heqing area, Yunnan Province, China, *Journal of Geochemical Exploration*, **105**(3), p. 95–105.
- DOMERGUE C. (1990) - *Les mines de la péninsule Ibérique dans l'Antiquité romaine*, Collection de l'école française de Rome, Rome : Ecole française de Rome, 625 p.
- DOUAY F., PRUVOT C., WATERLOT C., FRITSCH C., FOURRIER H., LORIETTE A., BIDAR G., GRAND C., VAUFLEURY A. DE & SCHEIFLER R. (2009) - Contamination of woody habitat soils around a former lead smelter in the North of France, *Science of The Total Environment*, **407**(21), p. 5564–5577.
- DUCHAUFOUR P. (2001) - *Introduction à la science du sol - Sol, végétation, environnement*, 6^e éd, Paris : Dunod, 331 p.
- DUFFUS J.H. (2002) - « Heavy metals » a meaningless term? (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **74**(5), p. 793–807.
- DURANTE V. & DURANTE N. (2007) - Un prospecteur en Morvan : V. Gautheron de Coudray, *Vents du Morvan*, **26**, p. 26–31.
- EISLER R. (2000) - *Handbook of chemical risk assessment: Health Hazards to Humans, Plants, and Animals - Volume 1 Metals*, Boca Raton : Lewis Publishers, 738 p.
- ELBAZ-POULICHET F., MORLEY N.H., BECKERS J.-M. & NOMERANGE P. (2001) - Metal fluxes through the Strait of Gibraltar: the influence of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain), *Marine Chemistry*, **73**(3–4), p. 193–213.
- ELBAZ-POULICHET F., DEZILEAU L., FREYDIER R., COSSA D. & SABATIER P. (2011) - A 3500-Year Record of Hg and Pb Contamination in a Mediterranean Sedimentary Archive (The Pierre Blanche Lagoon, France), *Environmental Science & Technology*, **45**(20), p. 8642–8647.

- ENCYCLOPÉDIE LAROUSSE (2013) - Encyclopédie Larousse en ligne - symétrie, consultable à <http://www.larousse.fr/encycopedie/divers/symétrie/26923>. [Accédé le 23 août 2013]
- EREL Y. & PATTERSON C.C. (1994) - Leakage of industrial lead into the hydrocycle, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(15), p. 3289–3296.
- EREL Y., VERON A. & HALICZ L. (1997) - Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(21), p. 4495–4505.
- ERRY B.V., MACNAIR M.R., MEHARG A.A. & SHORE R.F. (1999) - Seasonal Variation in Dietary and Body Organ Arsenic Concentrations in Wood Mice *Apodemus sylvaticus* and Bank Voles *Clethrionomys glareolus*, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **63**(5), p. 567–574.
- ESCARRÉ J., LEFÈVRE C., RABOYEAU S., DOSSANTOS A., GRUBER W., CLEYET MAREL J., FRÉROT H., NORET N., MAHIEU S., COLLIN C. & OORT F. VAN (2011) - Heavy Metal Concentration Survey in Soils and Plants of the Les Malines Mining District (Southern France): Implications for Soil Restoration, *Water, Air, & Soil Pollution*, **216**(1), p. 485–504.
- ESTEVE C., ALCAIDE E. & UREÑA R. (2012) - The effect of metals on condition and pathologies of European eel (*Anguilla anguilla*): In situ and laboratory experiments, *Aquatic Toxicology*, **109**, p. 176–184.
- ETTLER V., MIHALJEVIČ M. & KOMAREK M. (2004) - ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution, *Analytical and bioanalytical chemistry*, **378**(2), p. 311–317.
- ETTLER V., VANĚK A., MIHALJEVIČ M. & BEZDIČKA P. (2005) - Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy, *Chemosphere*, **58**(10), p. 1449–1459.
- ETTLER V., MIHALJEVIČ M., SEBEK O., MOLEK M., GRYGAR T. & ZEMAN J. (2006) - Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic, *Environmental Pollution*, **142**(3), p. 409–417.
- ETTLER V., MIHALJEVIČ M., ŠEBEK O., MATYS GRYGAR T. & KLEMENTOVÁ M. (2012) - Experimental in Situ Transformation of Pb Smelter Fly Ash in Acidic Soils, *Environmental Science & Technology*, **46**(19), p. 10539–10548.
- FANGUEIRO D., BERMOND A., SANTOS E., CARAPUÇA H. & DUARTE A. (2002) - Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions, *Analytica Chimica Acta*, **459**(2), p. 245–256.
- FANGUEIRO D., BERMOND A., SANTOS E., CARAPUÇA H. & DUARTE A. (2005) - Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: Choose of kinetic equations and models to achieve maximum information, *Talanta*, **66**(4), p. 844–857.
- FERNANDEZ C., LABANOWSKI J., JONGMANS T., BERMOND A., CAMBIER P., LAMY I. & OORT F. VAN (2010) - Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management: 2. Assessing the role of biological activity in micro-scale Zn and Pb distributions in A, B and C horizons, *European Journal of Soil Science*, **61**(4), p. 514–524.
- FERNÁNDEZ J. & CARBALLEIRA A. (2000) - Differences in the responses of native and transplanted mosses to atmospheric pollution: a possible role of selenium, *Environmental Pollution*, **110**(1), p. 73–78.
- FÉVRIER C., PARTY J.-P. & PROBST A. (1999) - Acidification des eaux de surface et charges critiques d'acidité : le cas du massif des Ardennes françaises, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, **328**(1), p. 29–35.
- FIGUEIRA R. & RIBEIRO T. (2005) - Transplants of aquatic mosses as biomonitors of metals released by a mine effluent, *Environmental Pollution*, **136**(2), p. 293–301.
- FONSECA B., PAZOS M., FIGUEIREDO H., TAVARES T. & SANROMÁN M.A. (2011) - Desorption kinetics of phenanthrene and lead from historically contaminated soil, *Chemical Engineering Journal*, **167**(1), p. 84–90.
- FOREGS (2005) - Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps, *the Association of the Geological Surveys of The European Union (the EuroGeoSurveys)*, the Geological Survey of Finland, consultable à <http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/>.
- FOREL B. (2009) - *La métallurgie des alliages à base de cuivre en Bourgogne et en France orientale à l'âge du bronze*, Thèse Univ. – spécialité : Archéologie, Dijon : Université de Bourgogne, 203 p.

-
- FOREL B., MONNA F., PETIT C., BRUGUIER O., LOSNO R., FLUCK P., BEGEOT C., RICHARD H., BICHET V. & CHATEAU C. (2010) - Historical mining and smelting in the Vosges Mountains (France) recorded in two ombrotrophic peat bogs, *Journal of Geochemical Exploration*, **107**(1), p. 9–20.
- FOUCAULT A. & RAOULT J.-F. (2001) - *Dictionnaire de géologie*, 5^e éd, Paris : Dunod, 380 p.
- FRAME L. (2009) - *Technological change in Southwestern Asia: Metallurgical production styles and social values during the Chalcolithic and Early Bronze Age*, Ph.D. Dissertation - Philosophy, University of Arizona, 706 p.
- FRANCE (1998) - Arrêté interministériel du 8 janvier 1998 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées, *NOR ATEE9760538A*
- FRICTSCH C. (2010) - *Utilisation intégrée de bioindicateurs pour la surveillance des sols et des écosystèmes terrestres*, Sciences de la Vie et de l'Environnement, Besançon : Université de Franche-Comté, 345 p.
- FRICTSCH C., COSSON R.P., COEURDASSIER M., RAOUL F., GIRAUDOUX P., CRINI N., VAUFLEURY A. DE & SCHEIFLER R. (2010a) - Responses of wild small mammals to a pollution gradient: Host factors influence metal and metallothionein levels, *Environmental Pollution*, **158**(3), p. 827–840.
- FRICTSCH C., GIRAUDOUX P., COEURDASSIER M., DOUAY F., RAOUL F., PRUVOT C., WATERLOT C., VAUFLEURY A. DE & SCHEIFLER R. (2010b) - Spatial distribution of metals in smelter-impacted soils of woody habitats: Influence of landscape and soil properties, and risk for wildlife, *Chemosphere*, **81**(2), p. 141–155.
- FRICTSCH C., COEURDASSIER M., GIMBERT F., CRINI N., SCHEIFLER R. & VAUFLEURY A. DE (2011) - Investigations of responses to metal pollution in land snail populations (*Cantareus aspersus* and *Cepaea nemoralis*) from a smelter-impacted area, *Ecotoxicology*, **20**(4), p. 739–759.
- FULTON T.W. (1904) - The rate of growth of fishes, *Fisheries Board of Scotland Annual Report*, **22**(Part 3), p. 141–241.
- GANDOIS L., PROBST A. & DUMAT C. (2010) - Modelling trace metal extractability and solubility in French forest soils by using soil properties, *European Journal of Soil Science*, **61**(2), p. 271–286.
- GARRETT R.G., REIMANN C., SMITH D.B. & XIE X. (2008) - From geochemical prospecting to international geochemical mapping: a historical overview, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **8**(3-4), p. 205–217.
- GAULTIER J.-P., CAMBIER P., CITEAU L., LAMY I., OORT F. VAN, ISAMBERT M., BAIZE D. & TERCÉ M. (2003) - Devenir des éléments traces métalliques dans les sols du Vexin français soumis à des épandages de boues, in Tercé, M. & Fraval, A. (eds) *AGREDE Agriculture et épandage de déchets urbains et agro-industriels*, Les dossiers de l'environnement N°25, Paris : INRA Editions, p. 63–73.
- GESTEL C.A.M. VAN (2008) - Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils, *Science of the Total Environment*, **406**(3), p. 385–395.
- GÈZE B., PELLET L., PALOC H., BAMBIER A., ROUX J. & SENAUD G. (sd) - *Notice explicative, Carte géologique France (1/50 000), feuille Florac(886)*, Orléans : BRGM, 33 p.
- ABI-GHANEM C., BERMOND A., BESANÇON S., NAKHLÉ K. & KHALAF G. (2009) - Cd and Pb extractability with EDTA in sediments of three contrasted sites of the Lebanese coast, *Lebanese Science Journal*, **10**(2), p. 33.
- GIRARD M.-C., SCHVARTZ C. & JABIOL B. (2011) - *Etude des sols - Description, cartographie, utilisation*, Paris : Dunod, 411 p.
- GISMERA M.J., LACAL J., DA SILVA P., GARCÍA R., TERESA SEVILLA M. & PROCOPIO J.R. (2004) - Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures, *Environmental Pollution*, **127**(2), p. 175–182.
- GLEYZES C., TELLIER S. & ASTRUC M. (2002) - Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures, *TrAc Trends in Analytical chemistry*, **21**(6-7), p. 451–467.
- GOLDEN J. (2009) - New Light on the Development of Chalcolithic Metal Technology in the Southern Levant, *Journal of World Prehistory*, **22**(3), p. 283–300.
- GOURAULT C. (1999) - *Géologie des gîtes minéraux du Morvan - Minéralisations du socle et de la couverture mésozoïque*, Autun : Société d'Histoire Naturelle et des amis du Muséum d'Autun, 279 p.
- GOURAULT C. (2009) - *Les anciennes mines du Haut Morvan. Méthode d'inventaire, essai de caractérisation*,

- Mémoire de Master 2, Dijon : Université de Bourgogne, 117 p.
- GOURAULT C., PERAUD W., CAMIZULI E., GUILLAUMET J.-P., HAMM G., MONNA F. & PETIT C. (2012) - Minéralogie de la mine du Prabis (Villapourçon, Nièvre, France), *Bourgogne Nature*(13), p. 93–116.
- GRAHAM J.H., RAZ S., HEL-OR H. & NEVO E. (2010) - Fluctuating Asymmetry: Methods, Theory, and Applications, *Symmetry*, **2**(2), p. 466–540.
- GRATTAN J.P., HUXLEY S.I. & PYATT F.B. (2003) - Modern Bedouin exposures to copper contamination: an imperial legacy?, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **55**(1), p. 108–115.
- GRATTAN J.P., GILBERTSON D.D. & HUNT C.O. (2007) - The local and global dimensions of metalliferous pollution derived from a reconstruction of an eight thousand year record of copper smelting and mining at a desert-mountain frontier in southern Jordan, *Journal of Archaeological Science*, **34**(1), p. 83–110.
- GREEN A.J. (2001) - Mass/length residuals: measures of body condition or generators of spurious results?, *Ecology*, **82**(5), p. 1473–1483.
- GUÉRANGÉ-LOZES J. & PELLET L. (1990) - *Notice explicative, Carte géologique France (1/50 000), feuille Génolhac(887)*, Orléans : BRGM, 62 p.
- GUILAINE J. (1994) - *La mer partagée : la Méditerranée avant l'écriture, 7000-2000 avant Jésus-Christ*, Paris : Hachette, 452 p.
- GUILLAUMET J.-P., NIAUX R. & MOREAU R. (2001) - Traces d'exploitation de minerai en Morvan, *Académie du Morvan*, **51**, p. 36–40.
- GUTZMAN D.W. & LANGFORD C.H. (1993) - Kinetic study of the speciation of copper (II) bound to a hydrous ferric oxide, *Environmental Science & Technology*, **27**(7), p. 1388–1393.
- HALE M. (1981) - Pathfinder applications of arsenic, antimony and bismuth in geochemical exploration, *Journal of Geochemical Exploration*, **15**(1–3), p. 307–323.
- HASSANI H., DAYA A.A. & ALINIA F. (2009) - Application of a fractal method relating power spectrum and area for separation of geochemical anomalies from background, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **3**(4), p. 3307–3320.
- HAS-SCHÖN E., BOGUT I., KRALIK G., BOGUT S., HORVATÍĆ J. & ČAČIĆ I. (2008) - Heavy metal concentration in fish tissues inhabiting waters of « Buško Blato » reservoir (Bosnia and Herzegovina), *Environmental Monitoring and Assessment*, **144**(1), p. 15–22.
- HAUPTMANN A. (2007) - *The archaeometallurgy of copper: evidence from Faynan, Jordan*, Natural science in archaeology, Berlin : Springer, 388 p.
- HEALY J.F. (1978) - *Mining and metallurgy in the Greek and Roman world*, Aspects of Greek and Roman life, London : Thames and Hudson, 316 p.
- HELSEL D.R. (2012) - *Statistics for censored environmental data using Minitab and R*, Wiley series in statistics in practice, Hoboken : Wiley, 324 p.
- HENLEY R.W. (1985) - The geothermal framework of epithermal deposits, *Reviews in Economic Geology*, **2**, p. 1–24.
- HERNANDEZ L., PROBST A., PROBST J.L. & ULRICH E. (2003) - Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination, *Science of the Total Environment*, **312**(1-3), p. 195–219.
- HESSE P.J. (1975) - La formation d'une administration minière royale dans la France médiévale et au début du XVI^e s., in Comité des travaux historiques et scientifiques (ed), *Mines et métallurgie (XII^e-XVI^e s.)*. Actes du 98^e congrès national des sociétés savantes, Saint-Etienne, 1973, Section de philosophie et d'histoire jusqu'à 1610, **tomé 1**, Paris : Bibliothèque nationale, p. 7-22.
- HODSON M.E. (2004) - Heavy metals—geochemical bogey men?, *Environmental Pollution*, **129**(3), p. 341–343.
- HONG S., CANDELONE J.-P., PATTERSON C.C. & BOUTRON C.F. (1994) - Greenland Ice Evidence of Hemispheric Lead Pollution Two Millennia Ago by Greek and Roman Civilizations, *Science*, **265**(5180), p. 1841–1843.
- HUDSON-EDWARDS K.A., MACKLIN M.G., MILLER J.R. & LECHLER P.J. (2001) - Sources, distribution and storage of heavy metals in the Rio Pilcomayo, Bolivia, *Journal of Geochemical Exploration*, **72**, p. 229–250.
- ICF ENVIRONNEMENT (2011) - *Réhabilitation des anciennes mines de Ramponenche - Analyse des sites pollués, site minier de Ramponenche Bédouès (48)*, N°AIX/10/110-IB-V1, pour l'Office National des Forêts, 112 p.

- IUSS WORKING GROUP WRB (2007) - *World Reference Base for Soil Resources 2006, first update 2007*, World Soil Resources Reports, No 103, Rome, 128 p.
- JALALI M. & KHANLARI Z.V. (2008) - Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran, *Geoderma*, **143**(1–2), p. 26–40.
- JALALI M. & TABAR S.S. (2013) - Kinetic Extractions of Nickel and Lead from Some Contaminated Calcareous Soils, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, **22**(1), p. 56–71.
- JOUFFROY-BAPICOT I. (2010) - *Evolution de la végétation du massif du Morvan (Bourgogne - France) depuis la dernière glaciation à partir de l'analyse pollinique : Variations climatiques et impact des activités anthropiques*, Thèse Univ. – discipline : Archéologie, territoire et environnement, Besançon : Université de Franche-Comté, 373 p.
- JOUFFROY-BAPICOT I., PULIDO M., BARON S., GALOP D., MONNA F., LAVOIE M., PLOQUIN A., PETIT C., BEAULIEU J.-L. & RICHARD H. (2007) - Environmental impact of early palaeometallurgy: pollen and geochemical analysis, *Vegetation History and Archaeobotany*, **16**(4), p. 251–258.
- KABATA-PENDIAS A. (2011) - *Trace elements in soils and plants*, 4th ed, Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group, 520 p.
- KAPLAN E.L. & MEIER P. (1958) - Nonparametric Estimation from Incomplete Observations, *Journal of the American Statistical Association*, **53**(282), p. 457–481.
- KASSIANIDOU V. (2002) - Small-scale mining and smelting in ancient Cyprus, in *Social Approaches to an Industrial Past: The Archaeology and Anthropology of Mining*, New York : Routledge
- KOMÁREK M., ETTLER V., CHRASTNÝ V. & MIHALJEVIĆ M. (2008) - Lead isotopes in environmental sciences: A review, *Environment International*, **34**(4), p. 562–577.
- KÖNIG D. & SERNEELS V. (2013) - Roman double-layered crucibles from Autun/France: a petrological and geochemical approach, *Journal of Archaeological Science*, **40**(1), p. 156–165.
- KOZŁOWSKI H., JANICKA-KŁOS A., BRASUN J., GAGGELLI E., VALENSIN D. & VALENSIN G. (2009) - Copper, iron, and zinc ions homeostasis and their role in neurodegenerative disorders (metal uptake, transport, distribution and regulation), *Coordination Chemistry Reviews*, **253**(21–22), p. 2665–2685.
- KUREK E. & BOLLAG J.-M. (2004) - Microbial immobilization of cadmium released from CdO in the soil, *Biogeochemistry*, **69**(2), p. 227–239.
- KYLANDER M.E., CORTIZAS A.M., RAUCH S. & WEISS D.J. (2008) - Lead Penetration and Leaching in a Complex Temperate Soil Profile, *Environmental Science & Technology*, **42**(9), p. 3177–3184.
- LABANOWSKI J., SEBASTIA J., FOY E., JONGMANS T., LAMY I. & OORT F. VAN (2007) - Fate of metal-associated POM in a soil under arable land use contaminated by metallurgical fallout in northern France, *Environmental Pollution*, **149**(1), p. 59–69.
- LABANOWSKI J., MONNA F., BERMOND A., CAMBIER P., FERNANDEZ C., LAMY I. & OORT F. VAN (2008) - Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate, *Environmental Pollution*, **152**(3), p. 693–701.
- LAGRIFFOUL A., MOCQUOT B., MENCH M. & VANGRONSVELD J. (1998) - Cadmium toxicity effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and activities of stress related enzymes in young maize plants (*Zea mays* L.), *Plant and Soil*, **200**(2), p. 241–250.
- LAMAS S., FERNANDEZ J.A., ABOAL J.R. & CARBALLEIRA A. (2007) - Testing the use of juvenile *Salmo trutta* L. as biomonitors of heavy metal pollution in freshwater, *Chemosphere*, **67**(2), p. 221–228.
- LAMBERT A. (2005) - *Les données géochimiques et alluvionnaires de l'Inventaire minier du territoire national. Constitution d'une base de données exhaustive*, Rapport final, RP-53546-FR, Orléans : BRGM, 115 p.
- LANNO R., WELLS J., CONDER J., BRADHAM K. & BASTA N. (2004) - The bioavailability of chemicals in soil for earthworms, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **57**(1), p. 39–47.
- LAURENT S. (2005) - *Mines et métallurgie du plomb argentifère sur le Mont Lozère-Ouest au Moyen Age (XI^e-XV^e siècles)*, Maîtrise d'Archéologie, Lyon : Université Lumière Lyon 2, 150 p.
- LEARY R.F. & ALLENDORF F.W. (1989) - Fluctuating asymmetry as an indicator of stress: Implications for conservation biology, *Trends in Ecology & Evolution*, **4**(7), p. 214–217.
- LEARY S., UNDERWOOD W., ANTHONY R., CARTNER S., COREY D., GRANDIN T., GREENACRE C., GWALTNEY-BRANT S.,

- MCCRACKIN M.A., MEYER R., MILLER D., SHEARER J. & YANONG R. (2007) - *AVMA Guidelines for the Euthanasia of Animals*, Schaumburg : American Veterinary Medical Association, 102 p.
- LEBLANC M., MORALES J.-A., BORREGO J. & ELBAZ-POULICHET F. (2000) - 4,500-year-old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution, *Economic Geology*, **95**(3), p. 655.
- LELEYTER L., ROUSSEAU C., BIREE L. & BARAUD F. (2012) - Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments, *Journal of Geochemical Exploration*, **116–117**, p. 51–59.
- LÉVÊQUE J., PHILIPPE S., BAIZE D., MONNA F. & HAACK U. (2002) - Chapitre 22 : Utilisation des isotopes stables pour la détermination de l'origine (géogène ou industrielle) du plomb, in Baize, D. (ed) *Les éléments traces métalliques dans les sols*, Paris : INRA Editions, p. 375–391.
- LI C., MA T. & SHI J. (2003) - Application of a fractal method relating concentrations and distances for separation of geochemical anomalies from background, *Journal of Geochemical Exploration*, **77**(2–3), p. 167–175.
- LIDE D.R. (ED). (2009) - *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition*, Boca Raton : CRC Press/ Taylor and Francis, 2760 p.
- LIEFFERINGE K. VAN, BERG M. VAN DEN, STAL C., DOCTER R., WULF A. DE & VERHOEST N.E.C. (2014) - Reconsidering the role of Thorikos within the Laurion silver mining area (Attica, Greece) through hydrological analyses, *Journal of Archaeological Science*, **41**, p. 272–284.
- LINDE A.R., SANCHEZ-GALAN S., IZQUIERDO J.I., ARRIBAS P., MARANON E. & GARCÍA-VÁZQUEZ E. (1998) - Brown trout as biomonitor of heavy metal pollution: effect of age on the reliability of the assessment, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **40**(1-2), p. 120–125.
- LINDE A.R., SANCHEZ-GALAN S. & GARCIA-VAZQUEZ E. (2004) - Heavy metal contamination of European eel (*Anguilla anguilla*) and brown trout (*Salmo trutta*) caught in wild ecosystems in Spain, *Journal of Food Protection*, **67**(10), p. 2332–2336.
- LO I.M.C. & YANG X.Y. (1999) - EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils, *Water, Air, & Soil Pollution*, **109**(1), p. 219–236.
- LOCK K. & JANSSEN C.R. (2003) - Influence of Aging on Metal Availability in Soils, in Ware, G. W. (ed) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology N°178, Springer New York, p. 1–21.
- LE LOUARN H. & QUÉRÉ J.P. (2003) - *Les rongeurs de France : faunistique et biologie*, 2^e éd, Mieux comprendre. Environnement, Paris : INRA, 256 p.
- LOZET J. & MATHIEU C. (1997) - *Dictionnaire de Science du Sol : Avec Index Anglais-Français*, 3^e éd, Paris : Technique et Documentation, 488 p.
- LYNDEN G.W.J. VAN, MANTEL S. & OOSTRUM A. VAN (2004) - *Guiding principles for the quantitative assessment of soil degradation - with a focus on salinization, nutrient decline and soil pollution*, Rome : Food and Agriculture Organization of the United Nations, 73 p.
- MA W., DENNEMAN W. & FABER J. (1991) - Hazardous exposure of ground-living small mammals to cadmium and lead in contaminated terrestrial ecosystems, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **20**(2), p. 266–270.
- MACDONALD D.D., INGERSOLL C.G. & BERGER T.A. (2000) - Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **39**(1), p. 20–31.
- MACKLIN M.G., HUDSON-EDWARDS K.A. & DAWSON E.J. (1997) - The significance of pollution from historic metal mining in the Pennine orefields on river sediment contaminant fluxes to North Sea, *Science of the Total Environment*, **194/195**, p. 391–397.
- MADDIN R., MUHLY J.D. & STECH T. (1999) - Early metalworking at *Cayönü Tepesi*, *Der Anschnitt : The beginnings of metallurgy*, **9**, p. 37–44.
- MAKSYMIEC W. (1998) - Effect of copper on cellular processes in higher plants, *Photosynthetica*, **34**(3), p. 321–342.
- MANGIN M., KEESMANN I., BIRKE W. & PLOQUIN A. (1992) - *Mines et métallurgie chez les Éduens : le district sidérurgique antique et médiéval du Morvan-Auxois*, Annales littéraires de l'Université de Besançon, 456, Besançon : Les Belles Lettres, 364 p.

-
- MANOUCHEHRI N. & BERMOND (2009) - EDTA in Soil Science: A Review of its Application in Soil Trace Metal Studies, *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology*, **3**(1), p. 1–15.
- MANOUCHEHRI N., BESANCON S. & BERMOND A. (2006) - Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies, *Analytica Chimica Acta*, **559**(1), p. 105–112.
- MARCHAND H., PAILLAT G., MONTUIRE S. & BUTET A. (2003) - Fluctuating asymmetry in bank vole populations (Rodentia, *Arvicolinae*) reflects stress caused by landscape fragmentation in the Mont-Saint-Michel Bay, *Biological Journal of the Linnean Society*, **80**(1), p. 37–44.
- MARCOUX E. (1986) - *Isotopes du plomb et paragenèses métalliques, traceurs de l'histoire des gîtes minéraux : illustration des concepts de source, d'héritage et de régionalisme dans les gîtes français*, Documents - BRGM N°117, Orléans : BRGM, 70 p.
- MARKERT B.A., BREURE A.M. & ZECHMEISTER H.G. (2003) - *Bioindicators and Biomonitors*, Gulf Professional Publishing, 1018 p.
- MARLOT H. (1913) - Notice sur la mine de galène argentifère des Moléras, commune de Glux (Nièvre), *Bulletin de la société d'histoire naturelle d'Autun*, **26**, p. 80–86.
- MARTIN J.-M. & MEYBECK M. (1979) - Elemental mass-balance of material carried by major world rivers, *Marine Chemistry*, **7**(3), p. 173–206.
- MARTÍNEZ CORTIZAS A., GARCÍA-RODEJA GAYOSO E. & WEISS D. (2002) - Peat bog archives of atmospheric metal deposition, *Science of the Total Environment*, **292**(1–2), p. 1–5.
- MARTINS R.J.E. & BOAVENTURA R.A.R. (2002) - Uptake and release of zinc by aquatic bryophytes (*Fontinalis antipyretica* L. ex. Hedw.), *Water research*, **36**(20), p. 5005–5012.
- MARTINS R.J.E., FREITAS O.M.M., VILAR V.J.P. & BOAVENTURA R.A.R. (2012) - Accumulation and release of Pb(II) in aqueous solution by aquatic mosses (*Fontinalis antipyretica*), *International Journal of Environment and Waste Management*, **9**(3), p. 270–283.
- MARVIN C., GRAPENTINE L. & PAINTER S. (2004) - Application of a Sediment Quality Index to the Lower Laurentian Great Lakes, *Environmental Monitoring and Assessment*, **91**(1–3), p. 1–16.
- MCBRIDE M., SAUVE S. & HENDERSHOT W. (1997) - Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils, *European Journal of Soil Science*, **48**(2), p. 337–346.
- MCMANUS I.C. (2004) - Right–left and the scrotum in Greek sculpture, *Laterality: Asymmetries of Body, Brain and Cognition*, **9**(2), p. 189–199.
- MELLAART J. (1967) - *Çatal Hüyük: A Neolithic Town in Anatolia*, London : Thames and Hudson, 232 p.
- MERSCH J. & KASS M. (1994) - La mousse aquatique *Fontinalis antipyretica* comme traceur de la contamination radioactive de la Moselle en aval de la centrale nucléaire de Cattenom, *Bulletin de la Société des Naturalistes luxembourgeois*, **95**, p. 109–117.
- MÉTÉO FRANCE (2013) - Comparaison entre six stations à forte pluviométrie annuelle, *Météo France*, consultable à http://pluiesextremes.meteo.fr/comparaison-entre-6-stations-a-forte-pluviometrie-annuelle_r200.html. [Accédé le 27 août 2013]
- MEYBECK M. (1986) - Composition chimique des ruisseaux non pollués de France, *Sciences Géologiques, Bulletin*, **39**(1), p. 3–77.
- MIGHALL T.M., ABRAHAMS P.W., GRATTAN J.P., HAYES D., TIMBERLAKE S. & FORSYTH S. (2002) - Geochemical evidence for atmospheric pollution derived from prehistoric copper mining at Copa Hill, Cwmystwyth, mid-Wales, UK, *Science of the Total Environment*, **292**(1–2), p. 69–80.
- MILLER J.R. (1997) - The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites, *Journal of Geochemical Exploration*, **58**, p. 101–118.
- MILTON A., COOKE J.A. & JOHNSON M.S. (2003) - Accumulation of Lead, Zinc, and Cadmium in a Wild Population of *Clethrionomys glareolus* from an Abandoned Lead Mine, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **44**(3), p. 0405–0411.
- MOISEENKO T.I. & KUDRYAVTSEVA L.P. (2001) - Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises in the Kola Region, Russia, *Environmental Pollution*, **114**(2), p. 285–297.
- MOISEENKO T.I. & SHAROVA O. (2006) - Physiological mechanisms of degradation of fish populations in acidified

- water bodies, *Russian Journal of Ecology*, **37**(4), p. 257–263.
- MONNA F. (2008) - *Cycles biogéochimiques des éléments traces métalliques aux interfaces de l'environnement*, Habilitation à diriger des recherches, Dijon : Université de Bourgogne, 190 p.
- MONNA F., CAMIZULI E., NEDJAI R., CATTIN F., PETIT C., GUILLAUMET J.-P., JOUFFROY-BAPICOT I., BOHARD B., CHATEAU C. & ALIBERT P. (en révision) - Tracking archaeological/historical mines using prospectivity mapping ?, *Journal of Archaeological Science*
- MONNA F., LANCELOT J., CROUDACE I.W., CUNDY A.B. & LEWIS J.T. (1997) - Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas, *Environmental Science and Technology*, **31**(8), p. 2277–2286.
- MONNA F., LOIZEAU J.-L., THOMAS B.A., GUÉGUEN C. & FAVARGER P.-Y. (1998) - Pb and Sr isotope measurements by inductively coupled plasma-mass spectrometer: efficient time management for precision improvement, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **53**(9), p. 1317–1333.
- MONNA F., CLAUER N., TOULKERIDIS T. & LANCELOT J.-R. (2000a) - Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (Southern France): origin and temporal evolution, *Applied Geochemistry*, **15**(9), p. 1291–1305.
- MONNA F., LOIZEAU J.L., THOMAS B., GUÉGUEN C., FAVARGER P.Y., LOSNO R. & DOMINIK J. (2000b) - Noise identification and sampling frequency determination for precise Pb isotopic measurements by quadrupole-based Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analisis*, **28**(8), p. 750–757.
- MONNA F., PETIT C., GUILLAUMET J.-P., JOUFFROY-BAPICOT I., BLANCHOT C., DOMINIK J., LOSNO R., RICHARD H., LEVEQUE J. & CHATEAU C. (2004) - History and environmental impact of mining activity in Celtic Aeduan territory recorded in a peat bog (Morvan, France), *Environmental Science and Technology*, **38**(3), p. 665–673.
- MONNA F., CAMIZULI E., REVELLI P., BIVILLE C., THOMAS C., LOSNO R., SCHEIFLER R., BRUGUIER O., BARON S., CHATEAU C., PLOQUIN A. & ALIBERT P. (2011) - Wild Brown Trout Affected by Historical Mining in the Cévennes National Park, France, *Environmental Science & Technology*, **45**(16), p. 6823–6830.
- MOUVET C. (1992) - *Etude des métaux lourds sur les mousses aquatiques - Campagne 1991*, Rapport BRGM, R-35614, Orléans : BRGM, 53 p.
- MUHLY J.D. (2002) - Early Metallurgy in Greece and Cyprus, *Der Anschnitt : Anatolian Metal II*, **15**, p. 77–82.
- MUROZUMI M., CHOW T.J. & PATTERSON C. (1969) - Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**(10), p. 1247–1294.
- NIEBOER E. & RICHARDSON D.H.S. (1980) - The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions, *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, **1**(1), p. 3–26.
- NIREL P.M.V. & MOREL F.M.M. (1990) - Pitfalls of sequential extractions, *Water Research*, **24**(8), p. 1055–1056.
- NORRIS D.O., CAMP J.M., MALDONADO T.A. & WOODLING J.D. (2000) - Some aspects of hepatic function in feral brown trout, *Salmo trutta*, living in metal contaminated water, *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*, **127**(1), p. 71–78.
- NRIAGU J.O. (1983) - *Lead and lead poisoning in Antiquity*, New York : John Wiley & Sons, 437 p.
- NRIAGU J.O. (1996) - A history of global metal pollution, *Science*, **272**(5259), p. 223–224.
- NUNES A., DA LUZ MATHIAS M. & CRESPO A. (2001) - Morphological and haematological parameters in the Algerian mouse (*Mus spretus*) inhabiting an area contaminated with heavy metals, *Environmental Pollution*, **113**(1), p. 87–93.
- OAKBERG K., LEVY T. & SMITH P. (2000) - A Method for Skeletal Arsenic Analysis, Applied to the Chalcolithic Copper Smelting Site of Shiqmim, Israel, *Journal of Archaeological Science*, **27**(10), p. 895–901.
- OBSERVATOIRE DES STATISTIQUES (2011) - Occupation des sols - Corine Land Cover, *Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie*, consultable à <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/donnees-ligne/li/1825.html>. [Accédé le 12 août 2013]
- OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN UNION (2006) - Commission regulation (EC) No 1881/2006 of 19th December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.

-
- OLIVIER L. (1983) - *Le Haut-Morvan romain : voies et sites*, Revue archéologique de l'Est et du Centre Est. Supplément N°4, Dijon : Revue archéologique de l'Est : Académie du Morvan, 285 p.
- OLIVIER L. & MARTIN J. (1973) - Un sauvetage, in Saury, P. (ed) *Vestiges et perspectives antiques en Morvan*, Connaissance du Morvan N°1, Saint-Brisson : Éditions du Parc naturel régional du Morvan, p. 86–88.
- OLSVIK P.A., GUNDERSEN P., ANDERSEN R.A. & ZACHARIASSEN K.E. (2000) - Metal accumulation and metallothionein in two populations of brown trout, *Salmo trutta*, exposed to different natural water environments during a run-off episode, *Aquatic Toxicology*, **50**(4), p. 301–316.
- OORT F. VAN, JONGMANS A.G., CITEAU L., LAMY I. & CHEVALLIER P. (2006) - Microscale Zn and Pb distribution patterns in subsurface soil horizons: an indication for metal transport dynamics, *European Journal of Soil Science*, **57**(2), p. 154–166.
- OORT F. VAN, THIRY M., JONGMANS T., BOURENNANE H., CAMBIER P., LAMY I., CITEAU I. & NAHMANI J. (2009) - Pollutions métalliques : distributions hétérogènes du Zn, Pb, Cd et Cu et relations avec l'usage des sols., in Cambier, P., Schwartz, C., & Oort, F. van (eds) *Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels*, Versailles : Editions Quae, p. 15–44.
- ÖZDEMİR K., ERDAL Y.S. & DEMIRCI Ş. (2010) - Arsenic accumulation on the bones in the Early Bronze Age İköztepe Population, Turkey, *Journal of Archaeological Science*, **37**(5), p. 1033–1041.
- ÖZDOĞAN M. & ÖZDOĞAN A. (1999) - Archaeological evidence on the early metallurgy at *Cayönü Tepesi*, *Der Anschnitt : The beginnings of metallurgy*, **9**, p. 13–22.
- PAJAK M. & JASIK M. (2011) - Heavy metal (Zn, Pb, Cd) concentration in soil and moss (*Pleurozium schreberii*) in the Brynica district, southern Poland, *iForest-Biogeosciences and Forestry*, **4**(1), p. 176.
- PALMER A.R. (1994) - Fluctuating asymmetry analyses: a primer, in Markow T. A. (ed) *Developmental instability, its origins and evolutionary implications*, Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, p. 335–364.
- PALMER A.R. (2012a) - Appendix and data files to accompany Palmer, AR and C Strobeck (2003) Fluctuating asymmetry Analyses Revisited., *Palmer Home Page*, consultable à <http://www.biology.ualberta.ca/palmer/DataFiles.htm>. [Accédé le 24 août 2013]
- PALMER A.R. (2012b) - Developmental origins of normal and anomalous random right-left asymmetry: lateral inhibition versus developmental error in a threshold trait, *Contributions to Zoology*, **81**(2), <http://dpc.uba.uva.nl/ctz/vol81/nr02/art06>
- PALMER A.R. & STROBECK C. (1986) - Fluctuating Asymmetry: Measurement, Analysis, Patterns, *Annual Review of Ecology and Systematics*, **17**, p. 391–421.
- PALMER A.R. & STROBECK C. (2003) - Fluctuating asymmetry analyses revisited, in Polak M. (ed) *Developmental instability: causes and consequences*, Oxford : Oxford University Press, p. 279–319.
- PARADIS-GRENOUILLET S. (2012) - *Etudier les « forêts métallurgiques » : analyses dendro-anthracologiques et approches géohistoriques - Exemple des forêts du mont Lozère et du Périgord-Limousin*, Thèse Univ. - discipline : Géographie, Limoges : Université de Limoges, 458 p.
- PARC NATIONAL DES CÉVENNES (1999) - *Atlas du Parc national des Cévennes*, Atlas des Parcs nationaux de France, Florac : Parc national des Cévennes, 72 p.
- PARC NATUREL RÉGIONAL DU MORVAN (2006) - Le Parc / Qu'est-ce que le parc ? / L'institution, consultable à www.parcumorvan.org. [Accédé le 6 mai 2013]
- PASSAQUI J.-P., DEMAIZIÈRE J.-F., GOURAULT C., SZULAK L., PERRAUDIN M. & ASCENÇÃO GUEDES R. DE (2007) - L'Argentolle (Saône-et-Loire), *Le Règne minéral, Hors-Série XIII*(13), p. 73–90.
- PEIG J. & GREEN A.J. (2009) - New perspectives for estimating body condition from mass/length data: the scaled mass index as an alternative method, *Oikos*, **118**(12), p. 1883–1891.
- PEIG J. & GREEN A.J. (2010) - The paradigm of body condition: a critical reappraisal of current methods based on mass and length, *Functional Ecology*
- PEIJENBURG W., SNELLER E., SIJM D., LIJZEN J., TRAAS T. & VERBRUGGEN E. (2002) - Implementation of bioavailability in standard setting and risk assessment?, *Journal of Soils and Sediments*, **2**(4), p. 169–173.
- PEIJENBURG W.J.G. & JAGER T. (2003) - Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **56**(1), p. 63–77.
- PERRY M.A., COLEMAN D.S., DETTMAN D.L., GRATTAN J.P. & HALIM AL-SHIYAB A. (2011) - Condemned to metallum?

- The origin and role of 4th–6th century A.D. Phaeno mining campsidents using multiple chemical techniques, *Journal of Archaeological Science*, **38**(3), p. 558–569.
- PIATAK N.M., SEAL R.R. & HAMMARSTROM J.M. (2004) - Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base-and precious-metal smelting at abandoned mine sites, *Applied Geochemistry*, **19**(7), p. 1039–1064.
- PICHARD A., BISSON M., HULOT C., LACROIX G., LEFÈVRE J.P., MAGAUD H., OBERSON-GENESTE D., MORIN A., PÉPIN G. & GILLET C. (2003) - *Plomb et ses dérivés*, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS-DRC-01-25590-ETSC-APi/SD-N°00DF257, INERIS, 90 p.
- PICHARD A., BISSON M., HOUEIX N., GAY G., LACROIX G., LEFÈVRE J.P., MAGAUD H., MIGNE V., MORIN A., TISSOT S. & GILLET C. (2005a) - *Cuivre et ses dérivés*, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS-DRC-02-25590-02DF54, INERIS, 66 p.
- PICHARD A., BISSON M., DIDERICH R., HULOT C., HOUEIX N., LACROIX G., LEFÈVRE J.P., LEVEQUE S., MAGAUD H., MORIN A. & GILLET C. (2005b) - *Zinc et ses dérivés*, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS-DRC-01-25590-00DF259, INERIS, 69 p.
- PIKE A.W.G. & RICHARDS M.P. (2002) - Diagenetic Arsenic Uptake in Archaeological Bone. Can we Really Identify Copper Smelters?, *Journal of Archaeological Science*, **29**(6), p. 607–611.
- PINHEIRO J., BATES D., DEBROY S., SARKAR D. & THE R DEVELOPMENT CORE TEAM (2013) - *nlme: Linear and Nonlinear Mixed Effects Models*
- PLANCHON F.A.M., VELDE K. VAN DE, ROSMAN K.J.R., WOLFF E.W., FERRARI C.P. & BOUTRON C.F. (2003) - One hundred fifty-year record of lead isotopes in Antarctic snow from Coats Land, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(4), p. 693–708.
- PLOQUIN A., ALLEE P., BAILLY-MAÎTRE M.-C., BARON S., BEAULIEU J.-L. DE, CARIGNAN J., LAURENT S., LAVOIE M., MAHE-LE CARLIER C., PEYTAVIN J. & PULIDO M. (2003) - Medieval Lead smelting on the Mont Lozère, Southern France, in International Conference : Archaeometallurgy in Europe, **1**, Milan : Associazione italiana metallurgia, p. 635–644.
- PLOQUIN A., BAILLY-MAÎTRE M.-C. & ALLÉE P. (2011) - Avant-propos, *ArchéoSciences*, n° **34**(1), p. 97–98.
- POLAK M. (ED). (2003) - *Developmental instability: causes and consequences*, New York : Oxford University Press, 459 p.
- POURRUT B., SHAHID M., DUMAT C., WINTERTON P. & PINELLI E. (2011) - Lead Uptake, Toxicity, and Detoxification in Plants, in Whitacre, D. M. (ed) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 213*, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology N°213, New York : Springer, p. 113–136.
- PRASSL J.-A. (1997) - Exploitation antique dans le secteur minier du Bleynard (Lozère), *Archéologie en Languedoc*, **21**, p. 217–223.
- PULIDO M. (2006) - *Conséquences de l'anthropisation sur la dynamique postglaciaire de la végétation dans le sud du Massif Central, France*, Thèse Univ. – discipline : Paléoécologie, Université Paul Cézanne - Aix Marseille, 312 p.
- PYATT F.B. & GRATTAN J.P. (2001) - Some consequences of ancient mining activities on the health of ancient and modern human populations, *Journal of Public Health*, **23**(3), p. 235–236.
- PYATT F.B., GILMORE G., GRATTAN J.P., HUNT C.O. & McLAREN S. (2000) - An Imperial Legacy? An exploration of the environmental impact of ancient metal mining and smelting in southern Jordan, *Journal of Archaeological Science*, **27**, p. 771–778.
- PYATT F.B., PYATT A.J., WALKER C., SHEEN T. & GRATTAN J.P. (2005) - The heavy metal content of skeletons from ancient metalliferous polluted area in southern Jordan with particular reference to bioaccumulation and human health, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **60**, p. 295–300.
- QUANTUM GIS DEVELOPMENT TEAM (2010) - *Quantum GIS Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation Project*. <http://qgis.osgeo.org>
- R DEVELOPMENT CORE TEAM (2008) - *R: A language and environment for statistical computing*, Vienne : R Foundation for Statistical Computing, <http://www.R-project.org/>
- RADIOVOJEVIĆ M., REHREN T., PERNICKA E., ŠLJIVAR D., BRAUNS M. & BORIĆ D. (2010) - On the origins of extractive metallurgy: new evidence from Europe, *Journal of Archaeological Science*, **37**(11), p. 2775–2787.

- RAMADE F. (2007) - *Introduction à l'écotoxicologie : fondements et applications*, Paris : Editions Tec & Doc, Lavoisier, 618 p.
- RAMADE F. (2008) - *Dictionnaire encyclopédique des sciences de la nature et de la biodiversité*, Paris : Dunod, 726 p.
- RAT P. (1986) - *Bourgogne, Morvan*, 2^e éd, Guides géologiques régionaux, Paris : Masson, 215 p.
- REIMANN C. & GARRETT R.G. (2005) - Geochemical background—concept and reality, *Science of the Total Environment*, **350**(1–3), p. 12–27.
- REIMANN C., FILZMOSER P. & GARRETT R.G. (2005) - Background and threshold: critical comparison of methods of determination, *Science of the Total Environment*, **346**(1–3), p. 1–16.
- REIMANN C., SMITH D.B., WOODRUFF L.G. & FLEM B. (2011a) - Pb-concentrations and Pb-isotope ratios in soils collected along an east–west transect across the United States, *Applied Geochemistry*, **26**(9–10), p. 1623–1631.
- REIMANN C., FILZMOSER P., GARRETT R. & DUTTER R. (2011b) - *Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R*, Chichester : John Wiley & Sons, 424 p.
- REIMANN C., FLEM B., FABIAN K., BIRKE M., LADENBERGER A., NÉGREL P., DEMETRIADES A., HOOGWERFF J. & THE GEMAS PROJECT TEAM 1 (2012) - Lead and lead isotopes in agricultural soils of Europe – The continental perspective, *Applied Geochemistry*, **27**(3), p. 532–542.
- REIMER P.J., BAILLIE M.G.L., BARD E., BAYLISS A., BECK J.W., BLACKWELL P.G., RAMSEY C.B., BUCK C.E., BURR G.S., EDWARDS R.L., FRIEDRICH M., GROOTES P.M., GUILDERSON T.P., HAJDAS I., HEATON T.J., HOGG A.G., HUGHEN K.A., KAISER K.F., KROMER B., MCCORMAC F.G., MANNING S.W., REIMER R.W., RICHARDS D.A., SOUTHON J.R., TALAMO S., TURNEY C.S.M., PLICHT J. VAN DER & WEYHENMEYER C.E. (2009) - IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 years cal BP, *Radiocarbon*, **51**(4), p. 111–1150.
- ROBERT P., REY-DEBOVE J. & REY A. (1994) - *Le nouveau petit Robert : dictionnaire alphabétique et analogique de la langue française*, Paris : Dictionnaires le Robert, 2492 p.
- ROBSON M., SPENCE K. & BEECH L. (2006) - Stream quality in a small urbanised catchment, *Science of the Total Environment*, **357**(1–3), p. 194–207.
- ROGERS J.T. & WOOD C.M. (2004) - Characterization of branchial lead-calcium interaction in the freshwater rainbow trout *Oncorhynchus mykiss*, *Journal of Experimental Biology*, **207**(5), p. 813–825.
- ROGIVAL D., SCHEIRS J. & BLUST R. (2007) - Transfer and accumulation of metals in a soil–diet–wood mouse food chain along a metal pollution gradient, *Environmental Pollution*, **145**(2), p. 516–528.
- ROSMAN K.J.R., CHISHOLM W., HONG S., CANDELONE J.-P. & BOUTRON C.F. (1997) - Lead from Carthaginian and Roman Spanish Mines Isotopically Identified in Greenland Ice Dated from 600 B.C. to 300 A.D., *Environmental Science & Technology*, **31**(12), p. 3413–3416.
- ROUBET L. (1872) - Des mines d'argent au pays du Nivernois, *Bulletin de la Société Nivernaise des lettres, sciences et arts*, t. VII(2^eme série, t. V), p. 267–276.
- ROUIRE J. & ROUSSET C. (1973) - *Causses, Cévennes, Aubrac*, Guides géologiques régionaux, Paris : Masson, 183 p.
- LE ROUX G., WEISS D., CHEBURKIN A., RAUSCH N., GRATAN J.P., KOBER B., KRACHLER M. & SHOTYK W. (2003) - Heavy metals, especially lead, deposition recorded in an ombrotrophic peat bog near Manchester, *Journal of Physics*, **107**, p. 739–742.
- RUDNICK R.L. & GAO S. (2003) - Composition of the Continental Crust, in Heinrich D. Holland & Karl K. Turekian (eds) *Treatise on Geochemistry*, Oxford : Pergamon, p. 1–64.
- SAMECKA-CYMERMAN A., KOLON K. & KEMPERS A.J. (2005) - A comparison of native and transplanted *Fontinalis antipyretica* Hedw. as biomonitors of water polluted with heavy metals, *Science of the Total Environment*, **341**(1–3), p. 97–107.
- SÁNCHEZ-CHARDI A., PEÑARROJA-MATUTANO C., RIBEIRO C.A.O. & NADAL J. (2007) - Bioaccumulation of metals and effects of a landfill in small mammals. Part II. The wood mouse, *Apodemus sylvaticus*, *Chemosphere*, **70**(1), p. 101–109.
- SANCHEZ-GALAN S., LINDE A.R., IZQUIERDO J.I. & GARCÍA-VÁZQUEZ E. (1998) - Micronuclei and fluctuating asymmetry in brown trout (*Salmo trutta*): complementary methods to biomonitor freshwater ecosystems, *Mut. Res.-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **412**(3), p. 219–225.

- SANTOS S., COSTA C.A.E., DUARTE A.C., SCHERER H.W., SCHNEIDER R.J., ESTEVES V.I. & SANTOS E.B.H. (2010) - Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA, *Chemosphere*, **78**(4), p. 389–396.
- SCHIBLER J., BREITENLECHNER E., DESCHLER-ERB S., GOLDENBERG G., HANKE K., HIEBEL G., HÜSTER PLOGMANN H., NICOLUSSI K., MARTI-GRÄDEL E., PICHLER S., SCHMIDL A., SCHWARZ S., STOPP B. & OEGGL K. (2011) - Miners and mining in the Late Bronze Age: a multidisciplinary study from Austria, *Antiquity*, **85**(330), p. 1259–1278.
- SCHULTE-HOSTEDDE A.I., ZINNER B., MILLAR J.S. & HICKLING G.J. (2005) - Restitution of mass-size residuals: validating body condition indices, *Ecology*, **86**(1), p. 155–163.
- SERNEELS V. (1993) - Archéométrie des scories de fer - Recherches sur la sidérurgie ancienne en Suisse, *Cahiers d'Archéologie Romande*(61), p. 240.
- SHINN C., DAUBA F., GRENOUILLET G., GUENARD G. & LEK S. (2009) - Temporal variation of heavy metal contamination in fish of the river lot in southern France, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **72**(7), p. 1957–1965.
- SHORE R.F. & DOUBEN P.E.T. (1994a) - Predicting Ecotoxicological Impacts of Environmental Contaminants on Terrestrial Small Mammals, in Ware, G. W. (ed) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology N°134, New York : Springer, p. 49–89.
- SHORE R.F. & DOUBEN P.E.T. (1994b) - The ecotoxicological significance of cadmium intake and residues in terrestrial small mammals, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **29**(1), p. 101–112.
- SHOTYK W., WEISS D., HEISTERKAMP M., CHEBURKIN A.K., APPLEBY P.G. & ADAMS F.C. (2002) - New Peat Bog record of Atmospheric Lead Pollution in Switzerland: Pb Concentrations, Enrichment Factors, isotopic Composition, and Organolead Species., *Environmental Science and Technology*, **36**(18), p. 3893–3900.
- SIKES R.S. & GANNON W.L. (2011) - Guidelines of the American Society of Mammalogists for the use of wild mammals in research, *Journal of Mammalogy*, **92**(1), p. 235–253.
- SIRUGUE D. (1995) - *Les Mammifères sauvages du Morvan*, Saulieu : Parc Naturel Régional du Morvan, 207 p.
- SIRUGUE D. (ED). (2008) - *Le Morvan, inventaire des paysages et du patrimoine naturel*, Hors-Série 6, Bourgogne Nature, 208 p.
- SMAOUI-DAMAK W., BERTHET B. & HAMZA-CHAFFAI A. (2009) - In situ potential use of metallothionein as a biomarker of cadmium contamination in *Ruditapes decussatus*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **72**(5), p. 1489–1498.
- SOON Y.K. (1981) - Solubility and Sorption of Cadmium in Soils Amended with Sewage Sludge, *Journal of Soil Science*, **32**(1), p. 85–95.
- SORNOM P., GISMONDI E., VELLINGER C., DEVIN S., FÉRARD J.-F. & BEISEL J.-N. (2012) - Effects of Sublethal Cadmium Exposure on Antipredator Behavioural and Antitoxic Responses in the Invasive Amphipod *Dikerogammarus villosus*, *PLoS ONE*, **7**(8): e42435, doi:10.1371/journal.pone.0042435
- STEINMANN M. & STILLE P. (1997) - Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil, *Applied Geochemistry*, **12**(5), p. 607–623.
- STÖLLNER T. (2003) - Mining and economy: a discussion of spatial organisations and structures of early raw material exploitation, *Der Anschnitt : Man and mining*, **16**, p. 415–446.
- SUN B., ZHAO F., LOMBI E. & McGRATH S. (2001) - Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA, *Environmental Pollution*, **113**(2), p. 111–120.
- TAMAS C.-G. (2004) - *Caractérisation minéralogique des mines anciennes du Morvan*, Rapport post-doctoral, Dijon : Université de Bourgogne, 70 p.
- TAYLOR M. & PERCIVAL H. (2001) - Cadmium in soil solutions from a transect of soils away from a fertiliser bin, *Environmental Pollution*, **113**(1), p. 35–40.
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.C. & BISSON M. (1979) - Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, **51**(7), p. 844–851.
- TÊTE N., FRITSCH C., AFONSO E., COEURDASSIER M., LAMBERT J.-C., GIRAUDOUX P. & SCHEIFLER R. (2013) - Can Body Condition and Somatic Indices be Used to Evaluate Metal-Induced Stress in Wild Small Mammals?, *PLoS ONE*, **8**(6), p. e66399.

-
- TEUTSCH N., EREL Y., HALICZ L. & BANIN A. (2001) - Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(17), p. 2853–2864.
- TREMEL-SCHAUB A. & FEIX I. (2005) - *Contamination des sols : transferts des sols vers les plantes*, Les Ulis : EDP Sciences/ADEME, 422 p.
- TUKEY J.W. (1977) - *Exploratory data analysis*, Addison-Wesley series in behavioral science: quantitative methods, Etats-Unis : Addison-Wesley, 688 p.
- TURNLUND J.R. (1998) - Human whole-body copper metabolism, *The American Journal of Clinical Nutrition*, **67**(5), p. 960S–964S.
- TYLECOTE R.F. (1987) - *The early history of metallurgy in Europe*, London : Longman, 391 p.
- TYLECOTE R.F. (1992) - *A history of metallurgy*, London : Institute of Materials, 205 p.
- URE A.M., QUEVAUVILLER P., MUNTAU H. & GRIEPINK B. (1993) - Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **51**(1-4), p. 135–151.
- USEPA (2000) - *Guidance for Data Quality Assessment: Practical Methods for Data Analysis*, EPA/600/R-96/084, Washington : Environmental Protection Agency, Office of Environmental Information, 219 p.
- VALEN L.V. (1962) - A Study of Fluctuating Asymmetry, *Evolution*, **16**(2), p. 125.
- VAZQUEZ M.D., WAPPELHORST O. & MARKERT B. (2004) - Determination of 28 Elements in Aquatic Moss *Fontinalis Antipyretica* Hedw. and Water from the Upper Reaches of the River Nysa (CZ, D), by ICP-MS, ICP-OES and AAS, *Water, Air, & Soil Pollution*, **152**(1-4), p. 153–172.
- VELICKOVIC M. (2007) - Measures of the developmental stability, body size and body condition in the black-striped mouse (*Apodemus agrarius*) as indicators of a disturbed environment in northern Serbia, *Belgian Journal of Zoology*, **137**(2), p. 147–156.
- VÉRON A., FLAMENT P., BERTHO M.-L., ALLEMAN L., FLEGAL R. & HAMELIN B. (1999) - Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France, *Atmospheric Environment*, **33**, p. 3377–3388.
- WANG A.S., ANGLE J.S., CHANEY R.L., DELORME T.A. & REEVES R.D. (2006) - Soil pH Effects on Uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*, *Plant and Soil*, **281**(1-2), p. 325–337.
- WANG Q., DENG J., LIU H., WANG Y., SUN X. & WAN L. (2011) - Fractal models for estimating local reserves with different mineralization qualities and spatial variations, *Journal of Geochemical Exploration*, **108**(3), p. 196–208.
- WEBB M.A.H., FEIST G.W., FITZPATRICK M.S., FOSTER E.P., SCHRECK C.B., PLUMLEE M., WONG C. & GUNDERSEN D.T. (2006) - Mercury concentrations in gonad, liver, and muscle of white sturgeon *Acipenser transmontanus* in the lower Columbia River, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **50**(3), p. 443–451.
- WEISS D., SHOTYK W., BOYLE E.A., KRAMERS J.D., APPLEBY P.G. & CHEBURKIN A.K. (2002) - Comparative study of the temporal evolution of atmospheric lead deposition in Scotland and eastern Canada using blanket peat bogs, *Science of the Total Environment*, **292**(1–2), p. 7–18.
- WEISSBERG B.G. (1969) - Gold-Silver Ore-Grade Precipitates from New Zealand Thermal Waters, *Economic Geology*, **64**, p. 95–108.
- WERTIME T.A. (1973) - The Beginnings of Metallurgy: A New Look Arguments over diffusion and independent invention ignore the complex metallurgic crafts leading to iron, *Science*, **182**(4115), p. 875–887.
- WICKHAM H. (2009) - *Ggplot2: elegant graphics for data analysis*, (Use R!), New York : Springer, 212 p.
- YU J. & KLARUP D. (1994) - Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganese from contaminated sediment using Disodium Ethylenediaminetetraacetate, *Water, Air, and Soil Pollution*, **75**(3-4), p. 205–225.
- YUSTA I., VELASCO F. & HERRERO J.-M. (1998) - Anomaly threshold estimation and data normalization using EDA statistics: application to litho-geochemical exploration in Lower Cretaceous Zn–Pb carbonate-hosted deposits, Northern Spain, *Applied Geochemistry*, **13**(4), p. 421–439.
- ZHANG Z., LENNOX W.C. & PANU U.S. (2004) - Effect of percent non-detects on estimation bias in censored distributions, *Journal of Hydrology*, **297**(1–4), p. 74–94.

Résumé

Le Morvan et les Cévennes sont des massifs protégés pour leurs paysages et leur biodiversité exceptionnels. Cependant dès la Protohistoire, ces régions ont été le lieu d'activités minières et métallurgiques. De telles activités peuvent impacter de façon durable les écosystèmes. Il est donc important de les localiser, puis de quantifier leur impact sur la faune et la flore. Le présent travail propose une démarche pluridisciplinaire alliant archéologie, géochimie, écologie et écotoxicologie. L'application de méthodes statistiques empruntées à la prospection minière a permis de dresser des cartes de potentiel minier, afin de guider l'archéologue dans ses recherches de terrain. Des cartes de distribution spatiale des éléments traces métalliques ont été construites sur six sites (trois dans chaque parc). La biodisponibilité des éléments traces métalliques a été estimée sur des mulots, des truites et des bryophytes. Bien que la plupart de ces éléments semblent appartenir à la fraction non-extractible des sols, la part biodisponible restante peut être détectée dans des bioindicateurs. Une relation négative entre les indices de condition et la concentration en plomb dans les animaux, et dans certains cas une plus grande instabilité de développement a été trouvée, suggérant la présence d'effets délétères sur les organismes. L'impact des anciens sites miniers et métallurgiques est donc toujours décelable dans les écosystèmes actuels. Ces sites doivent être surveillés, notamment au sein des zones protégées supposées à tort comme éloignées de toutes contaminations anthropiques.

Mots-Clés : éléments traces métalliques, mines anciennes, sol, asymétrie fluctuante, mulot sylvestre, truite fario.

Impact of ancient mining and smelting activities on present terrestrial and aquatic ecosystems.

Abstract

The Morvan and the Cevennes Massifs are now protected areas because of their outstanding landscapes and biodiversity. However, from Prehistory onwards, mining and smelting activities existed in these regions. Such activities may have a lasting effect on ecosystems. Locating these ancient sites is therefore capital and impacts on fauna and flora must be quantified. The present work is based in on a multidisciplinary approach, combining archaeology, geochemistry, ecology and ecotoxicology. Statistical methods from modern prospection techniques were used to delineate geochemical anomalies, potentially due to mining exploitation, thus facilitating archaeological prospection. Spatial distribution maps of trace metals were created for six sites (three in each park). Biodisponibility was assessed through analyses of wood mice, trout and bryophytes. Even though most of these elements are incorporated into the non-extractable soil fraction, the remaining bioavailable trace metals can be detected in the bioindicators. A negative relationship between Pb concentrations in animals and their body condition indices was observed and, in some cases, developmental instability was higher, suggesting deleterious effects on wildlife. The impact of past mining and smelting works still remains traceable in ecosystems today. Such sites should therefore be monitored, particularly in protected areas, erroneously thought to be free of any anthropogenic contamination.

Keywords: trace metals, ancient mining, soil, fluctuating asymmetry, wood mouse, wild brown trout.

Cette thèse a été financée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (allocation de recherche). Les analyses ont été financées par le FEDER, la région Bourgogne, un BQR Université de Bourgogne, et le Parc national des Cévennes. Il a été soutenu par le Parc naturel régional du Morvan et le Centre archéologique européen de Bibracte.



BIBRACTE



UNION EUROPÉENNE
Ce projet est co-financé par
l'Union Européenne.
L'Europe s'engage en
Bourgogne avec le FEDER.