



HAL
open science

Analyse spatiale de la composition chimique des ruisseaux vosgiens

Théodora Nedeltcheva

► **To cite this version:**

Théodora Nedeltcheva. Analyse spatiale de la composition chimique des ruisseaux vosgiens. Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2005. Français. NNT : 2005NAN10189 . tel-01748076

HAL Id: tel-01748076

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748076>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R. Sciences & Techniques
Sciences de l'Environnement
Ecole Doctorale Ressources
procédés, produits, environnement
Formation doctorale Géosciences

SCD UHP NANCY 1
Bibliothèque des Sciences
Rue du Jardin Botanique - CS 20148
54601 VILLERS LES NANCY CEDEX

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

en Géoscience & Environnement

par Théodora NEDELTCHEVA

Analyse spatiale de la composition chimique des ruisseaux vosgiens

Soutenue publiquement le 14 décembre 2005

Membres du jury :

Président :	M. Michel JAUZEIN	Professeur à l'Université Nancy I
Rapporteurs :	Mme Anne PROBST	Directeur de recherche, CNRS Toulouse
	M. Christian WALTER	Professeur à l'ENSA-INRA Rennes
Examineurs :	M. Etienne DAMBRINE	Directeur de recherche, INRA Nancy
	M. Laurent ST. ANDRÉ	Chargé de recherche, CIRAD Montpellier
	M. J.-C. GÉGOUT	Maître de conférence, INRA-ENGREF Nancy

à la région karstique et le lac de mon enfance,
qui m'ont donné le goût des sciences de la
vie...

à tous ceux qui sont restés avec moi jusqu'à
« la fin » et à ceux qui, dont l'amitié et
l'amour, m'ont permis de réaliser cette
aventure personnelle...

REMERCIEMENTS

« Le 21 Octobre 2002. Ca y est, je suis déjà à Paris !!! Il pleut. Il est déjà 19 heures. Il me reste à prendre le train pour Nancy après tout ira bien... Enfin non. La queue devant la caisse est trop longue et.....je l'ai raté ! »

Ainsi ont commencé mes trois ans en France à la recherche « de l'ultime secret ». Trois longues années, sur la route de quelque part, devrais-je dire.

Tout au long de ces années, j'ai bénéficié de la collaboration et des encouragements de beaucoup de personnes.

Je voudrais tout d'abord remercier Etienne DAMBRINE, qui en me proposant ce sujet et en se dépensant sans compter pour organiser ma situation administrative, a la lourde responsabilité de m'avoir engagée dans ce travail. *A posteriori*, je lui en suis très reconnaissante et j'apprécie sa confiance renouvelée et son amitié qui m'ont permis de venir à bout de ce travail.

Je remercie chaleureusement Christian PIEDALLU et Jean-Claude GÉGOUT pour leur soutien continu et leurs remarques critiques très pertinentes qui m'ont toujours guidée. Je leur suis reconnaissante de m'avoir offert l'outil sans lequel ce travail n'aurait pas été possible.

Jean-Marc STUSSI m'a tenu la main pour ce voyage magnifique. J'ai toujours pu compter sur son aide et j'ai été souvent inspirée par ses propres travaux. Je suis heureuse de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.

Mes remerciements vont aussi pour Jean-Pierre BOUDOT, pour sa collaboration dans cette étude.

Je remercie vivement Pierre MONTPIED pour son aide et ses conseils concernant la partie statistique de ce travail.

Tout au long de ce travail, j'ai bénéficié du soutien technique et humain d'Elisabeth BIENAIMÉ et l'équipe du centre informatique. Je tiens à'exprimer mes remerciements à tous.

Je n'oublie pas Nicole CATANIA et Isabelle MARTIN, qui ont assumé une large partie des tracasseries administratives.

A mes collègues de bureau Nicolas ANGELI et Benoît POLLIER, d'avoir partagé cet espace avec moi et pour leurs « coup de main » et dépannages au cours de ces trois ans.

Je remercie Nathalie SCHVESTER pour son aide sympathique dans les corrections linguistiques d'une grande partie du manuscrit.

Grand remerciement à l'équipe de BEF, de m'avoir accueillie. A tous ceux qui m'ont offert leur aide, leur sourire et le bon café du matin.

A Madame Anne PROBST et Messieurs Michel JOSSEIN, Christian WALTER et Laurent SAINT ANDRÉ, qui font partie de mon jury, qu'ils soient assurés de ma gratitude.

Je remercie spécialement Joël BERNAT de m'avoir guidée dans ce voyage personnel et de m'avoir montré « le vrai bon chemin »...

A Stéphane SANDINO pour son amitié et son amour. Je te remercie de m'avoir supportée dans tous mes états !

Avec toute mon affection à ma famille...

Titre : Analyse spatiale de la composition chimique des ruisseaux vosgiens

Résumé :

Ce travail avait pour objectif l'établissement de modèles statistiques décrivant la variabilité de la composition chimique des ruisseaux vosgiens, basés sur des raisonnements mécanistes et traduisant notre compréhension du milieu

Les facteurs écologiques de l'acquisition de la composition chimique des eaux étaient par ordre d'importance : les précipitations, la richesse du substrat en minéraux altérables et la taille du bassin versant.

L'influence majeure de la lame d'eau précipitée suggère que l'essentiel des concentrations des ruisseaux s'acquière dans les sols.

L'influence de la minéralogie de la roche ne devient dominante que pour des substrats riches en minéraux altérables, influençant ainsi les concentrations en Ca et Mg dans les ruisseaux.

Les teneurs en potassium paraissent résulter d'un double contrôle : l'altération du feldspaths potassique et la fixation au niveau des argiles.

Sur grès, le sodium provient des précipitations et la silice, de la dilution des solutions des sols par la pluie. Sur granite, à cette dilution se rajoute l'échange ionique, par lequel le sodium remplace dans les eaux de drainage les autres cations (Ca, Mg, K) libérés par l'altération.

Mots clés : hydrochimie, acidification, analyse spatiale, GIS, granite, grès.

Title : Spatial analyses of the stream water chemical composition in the Vosges Mountains

Abstract :

The aim of this study was to analyse the spatial variability of stream water composition at lowflow in the Vosges Mountains.

We showed that the mineral element concentration can be explained by three main factors: annual rainfall, bedrock composition and the area of the catchment.

The principal influence of the precipitations suggests that the stream water concentrations are acquired in the soil.

Stream water concentrations in base cations are strongly related to the bedrock content in weatherable minerals, when these minerals are still available in substantial amounts in the soil horizons and saprolite.

Potassium concentrations are mainly related to the K-feldspar weathering and the trapping of the K, released by K-feldspar weathering, by clays.

On sandstone, Na originates mainly from the atmosphere, and Si results from dilution of the soil solutions by the rainfall. On granite, in addition to this dilution, Na concentrations are controlled by ion exchange with the other cations released in the drainage waters by the weathering.

Key words: hydrochemistry, acidification, spatial analyses, GIS, granite, sandstone.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	- 8 -
ACIDITÉ ET ACIDIFICATION DES ECOSYSTÈMES	- 11 -
INTRODUCTION	- 13 -
1. ACIDITÉ ET ACIDIFICATION DES SOLUTIONS	- 13 -
1.1. ACIDITÉ DES EAUX	- 14 -
1.2. ACIDITÉ DES SOLS	- 16 -
2. MÉCANISMES D'ACIDIFICATION DANS LES ÉCOSYSTÈMES	- 20 -
2.1. SOURCES DE PROTONS	- 20 -
2.2. SOURCES D'ALCALINITÉ	- 21 -
3. DÉVELOPPEMENT DES RECHERCHES SUR L'ACIDIFICATION	- 22 -
3.1. COMPARAISON DES CARACTÈRES CHIMIQUES DES SOLS ET DES EAUX À PLUSIEURS ANNÉES D'INTERVALLE	- 22 -
3.2. L'ÉTABLISSEMENT DES BILANS	- 23 -
4. CONSÉQUENCES BIOLOGIQUES DE L'ACIDIFICATION	- 25 -
5. CRITAIRES BIOLOGIQUES ET CHIMIQUES	- 27 -
6. MODÉLISATION DE L'ACIDIFICATION	- 29 -
6.1. MODÈLES MECANISTES	- 29 -
6.2. MODÈLES EMPIRIQUES	- 34 -
MATÉRIEL ET MÉTHODES	- 35 -
INTRODUCTION	- 37 -
1. MATÉRIEL	- 38 -
1.1. CONDITION DE PRÉLÈVEMENT	- 38 -
1.2. CHOIX DES BASSINS	- 39 -
1.3. DONNÉES DISPONIBLES	- 39 -
1.4. LE SECTEUR D'ÉTUDE	- 41 -
1.4.1. CLIMAT ET BILAN HYDRIQUE	- 44 -
1.4.2. DÉPÔTS ATMOSPHÉRIQUES	- 45 -
1.4.3. SUBSTRAT GÉOLOGIQUE	- 49 -
1.4.3.1. GRANITES	- 49 -
1.4.3.2. GRES	- 59 -
1.4.4. SOLS	- 62 -
1.4.4.1. SOLS SUR GRANITES	- 62 -
1.4.4.2. SOLS SUR GRÈS	- 63 -
1.4.5. VÉGÉTATION	- 64 -
2. MÉTHODES	- 69 -
2.1. COMBINAISON GÉOGRAPHIQUE DES DONNÉES À L'AIDE D'UN SIG	- 69 -

2.1.1.	DÉFINITION DES UNITÉS SPATIALES D'INTÉGRATION (USI).....	- 73 -
2.1.2.	COMBINAISON SPATIALE DES DONNÉES.....	- 74 -
2.2.	<i>ANALYSES STATISTIQUES</i>	- 75 -
2.3.	<i>GÉNÉRALISATION SPATIALE DES MODÈLES STATISTIQUES</i>	- 76 -
RELATION ENTRE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX SUR SUBSTRATS GRANITIQUES ET LES VARIABLES DU MILIEU		- 77 -
INTRODUCTION		- 80 -
1.	RESULTATS.....	- 80 -
1.1.	<i>COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX ET DES VARIABLES ENVIRONNEMENTALES CORRESPONDANT AUX TYPES DE GRANITE</i>	- 84 -
1.2.	<i>COMPOSITION CHIMIQUE DES RUISSEaux SELON LA MINÉRALOGIE DES GRANITES ET LES VARIABLES DU MILIEU</i>	- 85 -
2.	DISCUSSION.....	- 93 -
3.	CONCLUSION	- 96 -
FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX INFLUENÇANT		- 97 -
LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX SUR SUBSTRATS GRÉSEUX DANS LES VOSGES		- 97 -
INTRODUCTION		- 98 -
1.	RÉSULTATS.....	- 98 -
1.1.	<i>COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX ET VARIABLES ENVIRONNEMENTALES CORRESPONDANTS AUX DIFFÉRENTS TYPES DE GRÈS</i>	- 102 -
1.3.	<i>COMPOSITION CHIMIQUE DES RUISSEaux SELON LE TYPE DU BASSIN ET LES VARIABLES DU MILIEU</i>	- 102 -
2.	DISCUSSION	- 108 -
3.	CONCLUSION	- 110 -
COMPARAISON DE LA COMPOSITION		- 111 -
CHIMIQUE DES EAUX SUR SUBSTRATS		- 111 -
GRANITIQUES ET GRÉSEUX		- 111 -
INTRODUCTION		- 111 -
1.	RESULTATS.....	- 113 -
<i>MORPHOLOGIE DES BASSINS ET VARIABLES DU MILIEU</i>		- 113 -
<i>CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES GÉNÉRALES DES EAUX ET ORIGINE DES ÉLÉMENTS</i>		- 117 -
1.3.1.	VARIATION DU pH ET ANC.....	- 117 -
1.2.1.1.	RELATION ENTRE pH ET TENEURS EN ALUMINIUM.....	- 120 -
1.2.1.2.	RELATION ENTRE pH ET TENEURS EN Ca, Mg, K ET Na.....	- 121 -
1.2.2.	VARIATION DES CATIONS ET DES ANIONS.....	- 123 -
1.2.2.1.	VARIATION DU Ca.....	- 124 -
1.2.2.2.	VARIATION DU Mg.....	- 124 -
1.2.2.3.	VARIATION DU Na.....	- 124 -
1.2.2.4.	VARIATION DU K	- 124 -
1.2.2.5.	VARIATION DU Si	- 125 -

1.2.2.6.	VARIATION DU SO ₄ , NO ₃ ET Cl.....	- 125 -
1.3.	<i>ANALYSE COMPARÉE DE LA CHIMIE DES RUISSEAUX</i>	- 125 -
1.4.	<i>VARIATION DES CONCENTRATIONS EN FONCTION DES VARIABLES DU MILIEU</i>	- 126 -
2.	DISCUSSION.....	- 135 -
	CONCLUSION GÉNÉRALE	- 138 -
	TABLE DES RÉFÉRENCES	- 124 -
	ANNEXES	- 138 -
	TABLE DES ILLUSTRATIONS	- 226 -
	LISTE DES FIGURES.....	- 227 -
	LISTE DES TABLEAUX	- 231 -
	LISTE DES ANNEXES	- 233 -

SCD UHP NANCY 1
Bibliothèque des Sciences
Rue du Jardin Botanique - CS 20148
54601 VILLERS LES NANCY CEDEX

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis les années 70, de nombreuses études menées dans des régions forestières en Europe et en Amérique du Nord, montrent une acidification des sols et des eaux de surface sur des substrats pauvres en minéraux altérables. Une remarquable baisse du pH et de l'ANC (Acid Neutralizing Capacity) est démontrée dans des régions sensibles à l'acidification (Battarbee et al., 1990 ; Christophersen et al., 1990b ; Johnson et al., 1991). Les études des processus d'acidification ont montré que le dépôt des substances acides et acidifiantes, ainsi que l'accumulation des éléments alcalins et alcalino-terreux par la biomasse végétale sont des facteurs majeurs d'acidification, tandis que l'altération des minéraux est la source majeure de neutralisation de l'acidité (Reuss and Johnson, 1986). Les facteurs hydrologiques, souvent liés à la présence des obstacles physiques limitant (diminuant) le temps et la surface de contact entre les minéraux et les solutions du sol, peuvent aussi jouer un rôle important dans les processus d'acidification (Chen et al., 1984 ; Eilers et al., 1983), tandis que la rétention de soufre et d'azote ralentit l'effet des dépôts atmosphériques (Johnson and Lindberg, 1992).

La sensibilité des bassins à l'acidification a été d'abord prédite à partir de la composition chimique des eaux (Henricksen, 1979) ou sur la base d'une classification des roches établie « *à priori* » (Bricker and Rice, 1989 ; Hornung et al., 1995). L'acidification des eaux et la restauration ont été modélisées dans des sites bien étudiés en utilisant des modèles dynamiques en combinaison avec des données environnementales, des données de la chimie des sols ou bien des données minéralogiques (Christophersen et al., 1990b ; Cosby et al., 1985a ; Cosby et al., 1985b ; Sverdrup and Warfinge, 1988 ; Sverdrup et al., 1995).

En parallèle, des analyses statistiques de données sur des vastes régions ont montré une relation significative entre la chimie des eaux de surface et le complexe des facteurs environnementaux, tels que l'altitude et le relief (Rochelle et al., 1989), la taille du bassin (Wolock et al., 1997), les dépôts quaternaires (Bricker and Rice, 1989 ; Phillips, 1987), la saturation des sols en bases (Billett and Cresser, 1992), l'utilisation des sols (Evans et al., 2000) ou bien une combinaison de ces facteurs (Cooper et al., 2004 ; Cresser et al., 2000 ; Hornung et al., 1995 ; Kernan and Helliwell, 2001 ; Lacey and Grayson, 1998 ; Meybeck, 1986 ; Rapp et al., 1987 ; Thomas et al., 1999).

Ces deux approches, mécanistes et statistique, sont complémentaires. Les approches statistiques permettent de vérifier à différentes échelles les mécanismes considérés par l'approche mécanistique.

Dans les Vosges, l'inventaire de l'acidité des eaux a montré que les eaux acides (pH bas et ANC bas) sont localisées sur deux substrats géologiques : granite et grès (Guérolld et al., 1997 ; Party et al., 1995 ; Probst et al., 1990b ; Probst et al., 1995). Les études de processus, dans quelques placettes forestières ou bassins versants sur les deux substrats ont quantifié les sources et les puits d'acidité et ont permis d'analyser la dynamique des éléments minéraux dans l'écosystème (Ahmed et al., 1993b ; Ahmed and Ranger, 1994 ; Boudot et al., 2000 ; Dambrine et al., 1995a ; Probst et al., 1990a ; Probst et al., 1995). Ces études confirment que les dépôts acides et la nitrification des sols sont la source majeure d'acidification. Elles montrent aussi que la relation entre la minéralogie des sols et l'acidification des eaux n'est pas directe (Party et al., 1993 ; Probst et al., 2000). Dans ces régions, malgré des valeurs comparables de saturation aux bases et du pH des sols, une considérable diversité des valeurs du pH des ruisseaux est enregistrée. Les facteurs environnementaux influençant la variabilité du pH ont été analysés par Thomas (1998) sur les substrats gréseux en utilisant une base de données spatialement distribuée, décrivant les facteurs environnementaux. Les distributions du pH et de l'ANC des ruisseaux ont été prédites en utilisant comme régresseurs le type des sols, la surface relative et la position stratigraphique des différents grès dans le bassin.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité du travail de Thomas (1998), en tentant de travailler sur les concentrations des ruisseaux sur substrats gréseux, ainsi que sur substrats granitiques. Ce travail s'inscrit aussi dans le projet ZAM (Zone Atelier Moselle), consacré à une modélisation spatialisée des écoulements et de la composition chimique des eaux qui forment la Moselle amont. Les eaux de la Moselle drainent en amont des substrats siliceux et en aval des marnes et des calcaires. La surface des substrats siliceux atteint 50% de la surface totale du bassin, d'où l'importance de ces substrats à l'acquisition de la composition chimique des eaux à l'exutoire du bassin.

Le premier objectif d'étude est d'intégrer l'ensemble des données disponibles dans une approche spatiale, permettant la prise en compte d'interactions entre les éléments du paysage (climat, substrat géologique, topographie, relief, surface du bassin, végétation).

Le deuxième objectif est d'établir des modèles statistiques décrivant la variabilité de composition chimique des eaux, mais basés sur des raisonnements mécanistes, traduisant notre compréhension du milieu. Cet exercice a été effectué d'abord sur les granites puis sur les grès. Enfin, le troisième objectif est de comparer la composition chimique des eaux sur grès et granites et d'essayer de généraliser, pour l'ensemble du massif Vosgien, les lois de variabilité spatiale des concentrations obtenues précédemment sur les deux secteurs géographiquement restreints.

L'ambition de cette thèse est de confronter deux approches: l'une focalisée sur l'étude des facteurs écologiques, leur structure spatiale et les interactions de ces structures avec les processus écologiques, et l'autre statistique, reliant les différents facteurs du milieu avec la composition chimique des ruisseaux d'une manière empirique.

L'enjeu est de fournir des bases pour une estimation de l'évolution de la composition chimique des eaux et des conséquences biologiques pour les écosystèmes aquatiques sous différents scénarios : (dépôts atmosphériques, pratiques sylvicoles etc.) ainsi que d'établir des critères de sensibilité et de zones de risque dans le massif.

Ce travail est présenté en cinq grandes parties.

La première partie situe le cadre général de l'étude. Elle est constituée d'une synthèse bibliographique et d'une présentation de la base théorique, visant à préciser l'origine de l'acidité et à définir les mécanismes de l'acidification des eaux et des sols et leurs conséquences biologiques.

La deuxième partie décrit l'approche méthodologique utilisée dans l'analyse de la distribution de l'acidité des eaux sur les granites et les grès. La présentation géographique et le contexte environnemental typique de chaque secteur d'étude y sont aussi discutés : les Vosges cristallines et les Vosges gréseuses.

La troisième partie est constituée d'un article accepté à la revue « *Chemical Geology* ». Elle présente les résultats de l'étude des relations entre les facteurs du milieu d'une part et les concentrations des eaux drainant des substrats granitiques d'autre part.

La quatrième partie est constituée d'un article accepté à la revue « *Annals of Forest Sciences* ». Il a pour objet « l'étude des facteurs environnementaux influençant la composition des ruisseaux sur grès dans les Vosges ».

La cinquième et dernière partie présente une étude comparative entre la composition chimique des ruisseaux sur les deux substrats et leur contexte environnemental. Elle est ainsi consacrée à une généralisation des résultats obtenus précédemment à l'ensemble du massif Vosgien.

SCD UHP NANCY 1
Bibliothèque des Sciences
Rue du Jardin Botanique - CS 20148
54601 VILLERS LES NANCY CEDEX

ACIDITÉ ET ACIDIFICATION DES ECOSYSTÈMES

INTRODUCTION

Cette première partie expose des principes théoriques et des principaux résultats de recherches sur l'acidification en vue d'une utilisation appliquée dans le cadre d'une étude spatiale de la composition chimique des eaux drainant des substrats pauvres. Loin d'être exhaustive, cette revue se limite à une présentation des principaux mécanismes d'acidification des sols et des eaux de surface. La spécificité des facteurs naturels (*climat, relief, substrat, végétation*) ou anthropiques (*pollution atmosphérique, pratiques sylvicoles*) à l'origine d'acidité y sont discutés. L'interaction entre ces facteurs peut entraîner à terme, une modification des équilibres et du fonctionnement des écosystèmes terrestres et aquatiques.

La baisse des dépôts atmosphériques dans les dernières années oriente la recherche vers la compréhension et modélisation des processus d'acidification associés aux facteurs naturels, et vers le suivi du rétablissement des écosystèmes vers l'état initial. L'étude des mécanismes de l'acidification et l'observation des dommages sur les écosystèmes aquatiques et terrestres dans le milieu naturel est nécessaire. Avant d'être retenue et appliquée au massif Vosgien, l'importance des facteurs a été présentée à partir de nombreuses études et des discussions personnelles basées sur l'expérience professionnelle des chercheurs.

L'analyse spatiale permettra une simulation de la composition chimique de l'eau selon différents scénarios d'intervention des facteurs anthropiques, par exemple d'usage des sols et de pollution atmosphérique.

1. ACIDITÉ ET ACIDIFICATION DES SOLUTIONS

La composition chimique des eaux est contrôlée par les processus géochimiques et biologiques. D'un point de vue chimique et en dehors de toute pollution, on peut concevoir le cycle exogène – les processus par lesquelles les roches sont dissoutes et transportées vers les fonds des océans – comme une réaction acido-basique dans l'eau courante. L'acidification d'une solution est donc décrite selon l'évolution de deux paramètres, le pH et l'alcalinité.

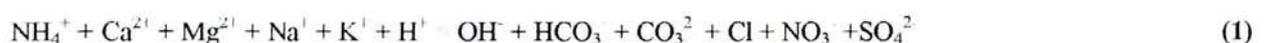
1.1. ACIDITÉ DES EAUX

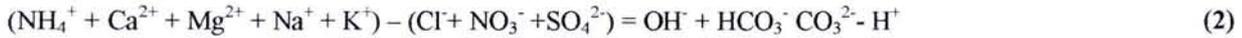
En absence d'anions acides forts comme les SO_4^{2-} et NO_3^- , l'eau de pluie est naturellement acide (pH=5.7). Cette acidité est causée par une dissolution du CO_2 atmosphérique. Le pH de l'eau est donc déterminé par le degré de dissolution de l'acide faible H_2CO_3 , dont la charge négative doit être balancée par exactement la même quantité de charges positives des cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) issues des minéraux basiques (aluminosilicates et carbonates). Le degré de dissociation des acides faibles dépend de la concentration en H^+ . Le logarithme en base 10 et changé de signe de la concentration en ion H^+ correspond au pH de la solution. La diminution du pH correspond à une augmentation de la concentration en ion H^+ de la solution, qui varie en particulier avec les quantités d'acides et de bases en présence. L'évolution du pH de la solution est liée à un pouvoir tampon, défini par la composition de la solution.

Ainsi, les H^+ ajoutés sont consommés par les ions HCO_3^- pour former H_2CO_3 . Lorsque tous les ions HCO_3^- sont neutralisés, le pouvoir tampon de la solution est minimal.

L'alcalinité ou la capacité à neutraliser les acides (ANC, Acid Neutralising Capacity) est la somme algébrique des équivalents de cations conjugués de bases fortes et d'anions conjugués d'acides forts (Bourrié, 1973).

La composition d'une eau de surface dont le pH est neutre et en l'absence des acides organiques respecte aussi en équivalent l'égalité d'électroneutralité eq/eq suivante :



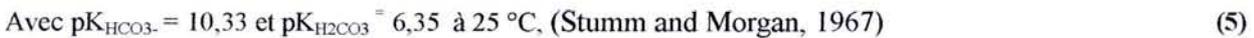


H^+ , HCO_3^- et CO_3^{2-} en l'absence des roches carbonatées provenant de la dissolution de CO_2 de l'air;
 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ provenant principalement de la dissolution des minéraux des roches et des sols,
 des processus d'échange et de l'influence maritime à un moindre titre pour Na^+ ;

Cl^- provenant de la mer par l'intermédiaire des précipitations ;

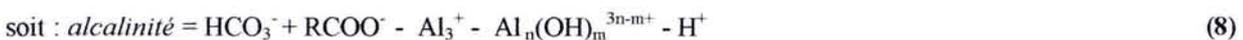
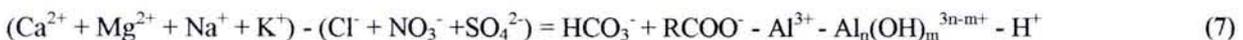
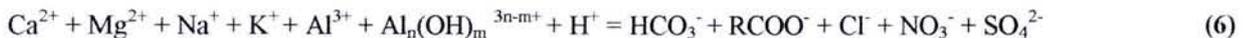
NO_3^- et SO_4^{2-} provenant à la fois du dépôt atmosphérique d'origine marine et continentale, de la minéralisation de la matière organique et parfois de la dissolution de minéraux sulfatés.

La titration de ce type d'eau par un acide fort, se réduit à celle de l'acide carbonique H_2CO_3 , selon l'équation simplifiée est la suivante :



Les protons ajoutés à la solution sont ainsi neutralisés par les ions CO_3^{2-} et HCO_3^- pour former H_2CO_3 qui entraîne une chute, parfois très importante, du pH. Cela constitue la dernière phase de l'acidification.

Pour une eau acide ($\text{pH} < 5,7$), contenant des acides organiques, l'équation d'électroneutralité s'écrit :



RCOO^- correspondant aux anions organiques ; $\text{RCOOH} = \text{RCOO}^- + \text{H}^+$, $\text{Al}_n(\text{OH})_m^{3n-m+}$ correspondant aux différentes espèces d'aluminium hydrolysé.

Le pH de l'eau dans ce cas est très inférieur au $pK_{H_2CO_3}$ et $[HCO_3^-]$ est négligeable. Les acides organiques couvrent une large gamme de pKa. A titre d'exemple, la charge moyenne de ces acides organiques en solution varie en France de 5 à 10 meq.g⁻¹ de C, avec des pKa moyens se situant autour de 4,5 (Fillion, 1998). Par conséquent, pour une solution donnée, issue d'un milieu naturel comportant plusieurs types d'acides organiques, le pKa de la solution correspond à la résultante des pKa des différents acides organiques présents. Dans ce cas, la mesure de l'alcalinité et du pH n'est pas suffisante. Une mesure de la concentration en anions organiques est indispensable, ce qui peut être fait à partir de COD (Carbone Organique Dissou) et du pH. Des études récentes ont montré que les concentrations en COD dans les eaux de surface augmentent avec la baisse des dépôts acides et avec les changements du climat (augmentation des températures) (Evans et al., 2005).

La relation entre le pH et l'alcalinité a été mise en évidence pour les ruisseaux des Vosges et des Ardennes (Février, 1996 ; Party et al., 1993). La Figure 1 présente cette relation pour l'ensemble des ruisseaux utilisés dans notre étude. À une alcalinité élevée correspond une lente diminution du pH, les H⁺ ajoutés étant consommés par les ions HCO₃⁻. Lorsque le pH est égal au pKa du couple H₂CO₃^{*} - HCO₃⁻, le pouvoir tampon est minimal. Le pH diminue rapidement, la quantité de H⁺ en solution augmentant parallèlement à celle des H⁺ ajoutés.

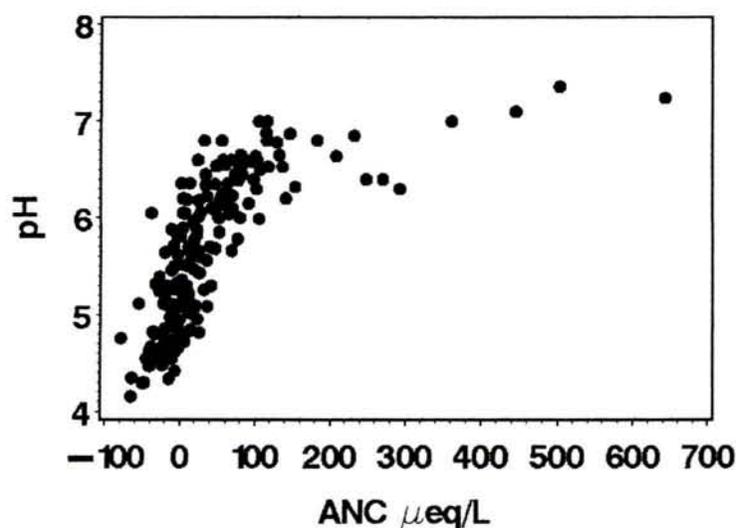


Figure 1: Relation entre le pH et l'alcalinité mesurés à l'étiage en 1995 à l'exutoire de 190 ruisseaux sur grès et granite dans les Vosges

1.2. ACIDITÉ DES SOLS

L'acidité d'un sol est définie comme le pH d'une quantité de sol donnée, additionnée d'une quantité d'eau déminéralisée, le plus souvent dans une proportion de 2.5 poids de terre séchée à l'air, pour 1 poids d'eau (Party, 1999). Cette mesure correspond au pH_{eau} du sol et résulte de la dissociation partielle des groupes hydroxylés et des protons échangeables des colloïdes organiques et minéraux au pH du sol. Elle dépend aussi directement de la nature et des proportions des différents colloïdes présents dans les sols (essentiellement les composées organiques et les argiles) dotés de charges négatives, et susceptibles de retenir les cations sous forme échangeable. Parmi ces cations échangeables, on distingue d'une part les cations alcalins et alcalino-terreux (K, Na, Ca, Mg), et d'autre part les cations à caractère acide (H, Al, Mn et Fe). Pour tenir compte des cations du deuxième groupe qui sont sous représentés par la technique précédente, on mesure la concentration en ions H^+ dans une solution de KCl normale (ou de $CaCl_2$). Par échange avec les ions K^+ (ou de Ca^{2+}) en excès, l'ensemble des cations saturant le complexe d'échange est libéré dans la solution.

Le pH mesuré dans l'eau et dans KCl donne une mesure approximative de l'état du complexe d'échange. Elle doit donc être complétée par :

- une mesure de la capacité d'échange (T ou CEC), qui représente la quantité maximale de cations qu'un sol peut absorber ;
- une mesure de la somme des cations alcalins et alcalino-terreux ;
- et enfin, par une mesure du taux de saturation (S/T, donné en pourcentage).

Lorsque l'ensemble du complexe d'échange est « saturé » par des cations alcalins et alcalino-terreux, le pH est neutre ou légèrement alcalin (pH_{eau} entre 7 et 7.5 unités).

Au contraire, lorsque le complexe d'échange est fortement désaturé et que les ions H^+ et Al^{3+} sont dominants, le pH est acide (pH_{eau} entre 3.5 et 4 unités).

Lorsque les cations alcalins et alcalino-terreux et les cations à caractère acide s'équilibrent dans le complexe, le pH est intermédiaire (pH_{eau} entre 5 et 6 unités).

L'acidification d'un sol s'exprime donc par la baisse de son pH ou de son taux de saturation (Duchaufour, 1983).

Il existe une relation linéaire entre le pH et le taux de saturation (Legros et al., 1987) mais cette relation est plus floue pour les valeurs basses du pH ($pH < 5$). La raison tient au fait que les ions

« acides » (H^+ et Al^{3+} essentiellement) engendrent des pH différents. L'acidité organique produite par des humus de type mor est plus forte : les ions H^+ sont dominants et engendrent un $pH < 4$ dans un sol fortement désaturé. L'acidité minérale provenant de l'altération des argiles en milieu acide est moindre : les ions Al^{3+} sont dominants et engendrent un $pH > 4$ dans un sol fortement désaturé. C'est ainsi que deux sols de pH relativement différent peuvent offrir des taux de saturation identiques.

L'ANC (Acid Neutralizing Capacity) pour les sols peut être définie de la façon suivante :

$$ANC_{sol} = \sum \text{COMPOSANTS BASIQUES} - \sum \text{COMPOSANTS D'ACIDES FORTS} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{Soit : } ANC_{sol} = & 6[Al_2O_3] + 6[Fe_2O_3] + 4[MnO_2] + 2[MnO] + 2[CaO] + 2[MgO] + 2[Na_2O] + 2[K_2O] \\ & - 2[SO_3] - 2[P_2O_5] - [HCl] \text{ (Van Breemen et al., 1984).} \end{aligned} \quad (10)$$

Lorsqu'un sol est exposé à un apport continu de protons, l'évolution de son pH est régulée par mise en jeu d'une suite de systèmes tampons différents (**Tableau 1**). Lorsque le pouvoir tampon de la phase minérale qui possède le pK_a le plus élevé est épuisé, le pH du sol baisse assez vite et le tampon suivant est activé.

Tableau 1: Systèmes tampons des sols forestiers (Ulrich, 1983)

pH	8.2-6.2	6.2-5.0	5.0-4.2	4.2-3.0	< 3.0
système tampon	dissolution des carbonates	mise en solution des ions alcalins et alcalino-terreux des silicates	échange des cations et transformation des argiles	dissolution des composés de l'aluminium	mise en solution du fer
réaction	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $\Rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{CO}_3$ $\Rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$n[\text{AlOOH} + 0.5\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}]$ $\Rightarrow [\text{Al}(\text{OH})^{0.5+}_{2.5}]_n + 0.5n\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlOOH} + 3\text{H}^+$ $\Rightarrow \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+$ $\Rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
pouvoir tampon	150 kmol H^+ par 1% $\text{CaCO}_3 \text{ ha}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$	25 kmol H^+ par 1% de silicate $\text{ha}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$	7 kmol H^+ par 1% d'argile $\text{ha}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$	150 kmol H^+ par 1% d'argile $\text{ha}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$	
flux total admissible	$> 2 \text{ kmol H}^+ \text{ ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$	$0.2 - 2 \text{ kmol H}^+ \text{ ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$	faible ($2 \text{ kmol H}^+ \text{ ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$?)	important s'il y a $[\text{Al}(\text{OH})^{0.5+}_{2.5}]_n$, sinon faible	$> 2 \text{ kmol H}^+ \text{ ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$
ions* dans la solution du sol	$\text{Ca}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{HCO}_3^-$ en concentr. faibles	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, [\text{Al}(\text{OH})^{0.5+}_{2.5}]_n, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Al}^{3+}, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Fe}^{3+}, \text{H}^+$
type d'humus	mull	mull et mull-moder	moder typique	moder-mor	mor

*ions prédominants dans la solution du sol

2. MÉCANISMES D'ACIDIFICATION DANS LES ÉCOSYSTÈMES

2.1. SOURCES DE PROTONS

L'acidification résulte d'un bilan positif des protons. Les agents libérant des protons dans le sol peuvent être divisés en deux groupes selon leur origine, interne ou externe, à l'écosystème (Van Breemen et al., 1984): Les principales *sources internes* de protons à l'écosystème sont :

- Le cycle du carbone :

(i) Les plantes absorbent en général plus de cations que d'anions : l'excès d'immobilisation de cations alcalins et alcalino-terreux par rapport aux anions dans la biomasse forestière associés à des anions organiques (AO^-), se traduit par une libération équivalente de protons dans le sol ;

(ii) La production d'acides organiques à partir de l'humus est le processus majeur de production de protons dans les sols acides, et particulièrement dans ceux dont les humus sont peu actifs (moder, mor). La minéralisation des acides organiques, équilibre le bilan des protons, aux pertes près, dues à la lixiviation d'anions organiques ;

(iii) La dissolution du CO_2 produit par la respiration des organismes dans les sols, est aussi à l'origine de formation d'acide carbonique, qui se dissocie en H^+ et HCO_3^- . Si les ions HCO_3^- sont lessivés, l'acidification devient irréversible. Ainsi le bilan de H^+ du au cycle C peut s'écrire :

$$C = [\text{ACCUMULATION} + \text{PERTES} - \text{APPORTS}] \text{ de } AO^- \text{ et de } HCO_3^- \quad (11)$$

- Le cycle de l'azote : le bilan de H^+ du au cycle de l'azote peut s'écrire :

$$N = [\text{ACCUMULATION} + \text{PERTES} - \text{APPORTS}] NO_3^- - [\text{ACCUMULATION} + \text{PERTES} - \text{APPORTS}] NH_4^+ \quad (12)$$

Les principales *sources externes* à l'écosystème sont les dépôts atmosphériques qui contiennent de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Ces acides sont véhiculés par les pluies, les dépôts secs (gaz, poussières, aérosols) ou occultes (brouillard, rosée) (Dambrine et al., 1994 ; Ulrich and Williot, 1993).

A ces activités anthropiques s'ajoute l'extension des forêts des résineux. Il a été montré que l'immobilisation dans le bois d'épicéa de N, P, K, Ca est proportionnelle à la biomasse de tronc produite (Ranger, 2000). Ainsi, l'exportation du bois est à l'origine aussi d'exportation des éléments nutritifs de l'écosystème.

A la production interne de l'acidité s'ajoute l'apport externe, entraînant ainsi la perte des cations alcalins et alcalino-terreux et la mise en solution d'aluminium dès que le pH est inférieur à 5.0. De ce fait, le rapport entre la somme des cations alcalins et alcalino-terreux et l'aluminium (BC/Al), a souvent été considéré comme indicateur de toxicité vis-à-vis de la croissance racinaire de nombreuses essences forestières (Kruger and Succoff, 1989 ; Thornton et al., 1986a ;b).

Le changement climatique accentue les processus de l'équation (12), avec d'un part l'augmentation de la production forestière (Ichiia et al., 2005 ; Kanga et al., 2006 ; Kellomäki and Kolström, 1994 ; Rathgeber et al., 2003) et d'autre part l'augmentation des taux de minéralisation et de nitrification dans les sols (Sulkava and Huhta, 2003). A titre exact, l'accroissement radial des arbres a augmenté entre 1850 -1865 et 1986-1990 dans plusieurs régions françaises suite à l'apport d'azote par atmosphère (INRA, 2002). Pour les Vosges, l'accroissement est de l'ordre de 160% pour le sapin, de 130% pour l'épicéa et de 90% pour le hêtre. Toutefois, ces chiffres doivent être considérés avec précaution car ils reflètent non seulement les effets des apports en nutriments mais aussi des changements dans les techniques sylvicoles, des modifications de méthodologie de mesure ainsi que des changements des conditions climatiques.

2.2. SOURCES D'ALCALINITÉ

La première source d'alcalinité provient de la dissolution des minéraux primaires du matériau à partir duquel les sols se forment. Le substrat géologique joue un rôle d'autant plus important que les sols sont appauvris en éléments altérables. Dans ce cas, l'interaction des eaux avec la roche, détermine la sensibilité des eaux de surface à l'acidification (Asano and Uchida, 2005).

Lorsque le sol est riche en minéraux altérables, la neutralisation de l'acidité se produit en libérant, dans la solution du sol, des cations alcalins et alcalino-terreux. Ces minéraux sont un mélange d'acides faibles (H_4SiO_4 , Al_3^+) et de bases fortes (ex. $Ca(OH)_2$, KOH). Dans le cas des carbonates, le pouvoir tampon est illustré par la réaction (13) d'équilibre. Tant qu'il reste des carbonates, ils agissent comme un réservoir d'alcalinité.



Dans le cas des aluminosilicates, les protons cassent les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, donnant par exemple, à partir des feldspaths (KAlSi_3O_8), de la kaolinite ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et de l'acide silicique (H_4SiO_4) et du K^+ . La réaction inverse est extrêmement lente. La kaolinite peut être à son tour hydrolysée, donnant des ions aluminium et de l'acide silicique. L'alcalinité est ainsi en général libérée par étape. C'est le pouvoir tampon des aluminosilicates.

- Lorsque le sol provient de roches mères, pauvres en minéraux altérables, et que l'acidité devient trop importante, l'altération n'est plus en mesure de neutraliser l'apport acide. Il s'ensuit une désaturation et une baisse importante du pH du sol jusqu'à un nouvel état d'équilibre. Le taux d'acidité d'échange (TAE) est alors souvent utilisé pour caractériser l'acidification (Julien et al., 2005) :

$$\text{TAE} = \frac{\sum \text{Al}^{3+} + \text{H}^+}{\text{CEC}_E} \quad (14)$$

- Enfin, si l'acidité est très excessive par rapport au potentiel de neutralisation du sol par altération et échange, l'excès d'acidité est partiellement neutralisé par le drainage d'importantes quantités de protons et d'aluminium vers les nappes et les ruisseaux (Dambrine et al., 1993).

3. DÉVELOPPEMENT DES RECHERCHES SUR L'ACIDIFICATION

Depuis les années 80, la pollution atmosphérique a été considérée comme une des sources de l'acidification des sols forestiers et des eaux de surface. Les recherches menées sur l'origine et les conséquences de l'acidification ont été de trois types :

- comparaison des caractères chimiques des sols et des eaux à plusieurs années d'intervalle ;
- bilan des éléments minéraux à l'échelle d'un sol, d'un peuplement, ou d'un bassin versant ;
- modélisation de l'acidification du sol et des eaux.

3.1. COMPARAISON DES CARACTÈRES CHIMIQUES DES SOLS ET DES EAUX À PLUSIEURS ANNÉES D'INTERVALLE

Les études portant sur la comparaison à plusieurs années d'intervalle d'acidification des sols forestiers et des eaux sont nombreuses (Dai et al., 1998 ; Drohan and Scharpe, 1997 ; Edwards et al., 2002 ; Prietzel et al., 2004). Ces travaux ont mis en évidence une baisse du pH (ANC) et du taux de saturation en bases dans les horizons de surface et dans les horizons profonds des sols. Cette baisse est associée à une augmentation des taux d'aluminium échangeable dans les sols. De telles évolutions dans les solutions du sol ont été considérées comme le résultat de l'accumulation des cations dans la biomasse forestière et/ou celui de la pénétration dans le profil du sol des effets acidifiants des dépôts atmosphériques. L'acidification des horizons de surface des sols résulte essentiellement de l'acidification biologique, fortement influencée par l'espèce et l'âge de peuplement (Tamm and Hallbacken, 1988), tandis que l'acidification des horizons profonds est liée aux apports atmosphériques.

En sens inverse, plusieurs études ont montré une réponse rapide des sols sableux suite à une réduction des dépôts de H^+ , SO_4^{2-} et Al_3^+ . Celle-ci à son tour, entraîne une augmentation du pH et de l'ANC dans les eaux du surface (Eimers et al., 2004 ; Evans et al., 2000 ; Ikeda and Miyanaga, 2001 ; Monteith et al., 2001 ; Newell and Skjelkavale, 1997 ; Riggins and Baklanov, 1998 ; Skjelkavale et al., 2001a ; Skjelkavale et al., 2001b). En revanche, il a été montré, que les sols ayant une capacité élevée de sorption des sulfates ont tendance à retarder la réponse à une baisse des niveaux des dépôts. Néanmoins, la réponse des eaux de surface dans certaines régions est plus atténuée que la réduction des dépôts (Alewell et al., 2000 ; Hill et al., 2002). Ceci est lié d'un part à la capacité de sorption des sulfates par les sols, et d'autre part, à la concentration des anions d'acides forts par l'évapotranspiration.

Une synthèse des études récentes (Ferrier et al., 2001 ; Skjelkavale et al., 2001a ; Skjelkavale et al., 2001b ; Stoddard et al., 1998) montre une hétérogénéité des réponses des ruisseaux face à la baisse des niveaux des dépôts :

- réduction significative des concentrations en sulfate non marin ;
- absence de réponse à l'échelle régionale des concentrations en nitrate (Amérique du Nord) ;
- une augmentation du pH et ANC dans les eaux de surface pour les pays Nordiques et à l'est de l'Europe Centrale et stabilité de ces paramètres pour le Royaume-Uni et l'Irlande ;

- Une réduction des cations alcalins en unité de charge (Ca, Mg) inférieure à celle des sulfates en Europe, et proche de celle en sulfates en Amérique du Nord ;
- Une nette augmentation en COD

Une étude récente des variations historiques des paramètres hydrochimiques dans des ruisseaux vosgiens (Angéli, 2006) constate une baisse marquée des sulfates depuis 30 ans, une baisse significative des cations alcalins et alcalino-terreux, ainsi qu'une amélioration estivale du pH en opposition avec une baisse annuelle générale sur la plupart des ruisseaux.

3.2. L'ÉTABLISSEMENT DES BILANS

L'établissement des bilans «entrée-sortie» de protons, a été développé à partir du début des années 80, à Solling en Allemagne ou en Tchécoslovaquie (Paces, 1985 ; Ulrich et al., 1980). Ces bilans permettent d'évaluer les effets de l'acidification dans le milieu naturel.

Les bilans des éléments minéraux à l'échelle d'un sol, sont bien décrits dans la littérature (Gobran et al., 1998 ; Kaiser and Kaupenjohann, 1998 ; Langan et al., 1996 ; Merinto et al., 2000). Les bilans des éléments, à l'échelle d'un peuplement (Ahmed, 1992 ; Ahmed et al., 1993a ; Ahmed et al., 1993b ; Bini and Bresolin, 1998 ; Daldoum, 1992 ; Folster et al., 2003 ; Huntington et al., 2000 ; Sverdrup and Rosen, 1998) ou d'un bassin versant (Boudot et al., 2000 ; Lawrence, 2002 ; Lofgren et al., 2001 ; Maitat et al., 2000) reposent sur la mesure des flux d'éléments minéraux déposés par les pluies, immobilisés dans la biomasse, libérés par l'altération des minéraux primaires et drainés en profondeur.

Suite à ces travaux, de fortes pertes en cations basiques associés au drainage de nitrates et des sulfates ont alors été considérées comme résultat d'acidification du milieu. Des résultats similaires ont été obtenus dans les Vosges (Donon et Aubure) et les Ardennes (Bonneau et al., 1991 ; Nys and Ranger, 1985 ; Probst et al., 1990a ; Probst et al., 1992 ; Probst et al., 1995). Elles ont été reliées à des baisses des taux de saturation des sols et des pertes, notamment en calcium et magnésium, estimées entre 1 et 2% par an (Landman, 1993).

Plusieurs études ont mis en évidence, que la rétention par la végétation des substances acides et acidifiantes, ainsi que l'accumulation des bases dans la biomasse végétale, sont parmi les facteurs majeurs acidifiants dans les écosystèmes forestiers (Driscoll et al., 2001 ; Duan et al., 2004 ;

Moncoulona et al., 2004 ; Probst et al., 1990b). Les apports d'éléments sous et hors couverts végétaux, sont utilisés pour tenir compte de la contribution relative des dépôts atmosphériques et des lessivages foliaires (Dambrine et al., 1998). La différence entre ces concentrations en ion donne une preuve du rôle filtrant des différentes espèces végétales. Il a ainsi été montré que les feuillus captent moins les dépôts acides que les résineux (Mahendrappa, 1990 ; Neary and Gizyn, 1994 ; Rothe et al., 2002), car la surface active des aiguilles des résineux est plus importante que celle des feuilles des feuillus. D'autre part, la neutralisation des protons sur les sites échangeables de la canopée se produit toute l'année chez les feuillus et seulement en été chez les résineux, ce qui peut expliquer la réduction d'acidité par les feuillus (Neary and Gizyn, 1994).

Notons aussi, que l'âge du peuplement est important dans la mesure où les variables telles que la hauteur ou l'indice foliaire du peuplement en dépendent. Ainsi, il a été mis en évidence sur plusieurs chronoséquences que les dépôts atmosphériques augmentent avec l'âge du peuplement (Hugues et al., 1994 ; Marquès, 1996)

L'imprécision de certains paramètres dans les bilans (dépôts sec, valeurs d'altération) et de leur calcul sur un nombre d'années limité, sont à considérer comme des facteurs limitants dans ce type d'études. L'incertitude dans les bilans des éléments dans des écosystèmes forestiers vient, entre autre, du fait que la vitesse d'altération chimique et les vitesses de formation des argiles sont mal connues. Néanmoins, ces travaux témoignent dans les cas cités, d'une acidification en cours, même si la vitesse et le degré d'acidification calculés peuvent être discutés.

4. CONSÉQUENCES BIOLOGIQUES DE L'ACIDIFICATION

Le phénomène d'acidification des eaux dans les années 70-80 a été répertorié dans plusieurs études, menées dans des régions de Scandinavie, d'Europe Centrale, d'Amérique du Nord (Battarbee et al., 1990 ; Christophersen et al., 1990b ; Johnson et al., 1991 ; Paces, 1985) et en particulier en France (Bourrié, 1978 ; Guérol and Pihan, 1989 ; Massabuau et al., 1987 ; Party et al., 1993 ; Pihan et al., 1991 ; Probst et al., 1990b).

Toutefois, il est important de comprendre que les écosystèmes ne réagissent pas immédiatement aux baisses des dépôts de polluants (**Figure 2**). De la même façon que le pouvoir tampon des sols leur permet de résister aux premiers apports de polluants sans que des effets néfastes soient observés les écosystèmes endommagés ne sont pas restaurés dès que les apports diminuent ou disparaissent : il y a un temps de latence qui peut être plus ou moins long et que l'on estime en général de l'ordre de plusieurs décennies pour les écosystèmes terrestres.

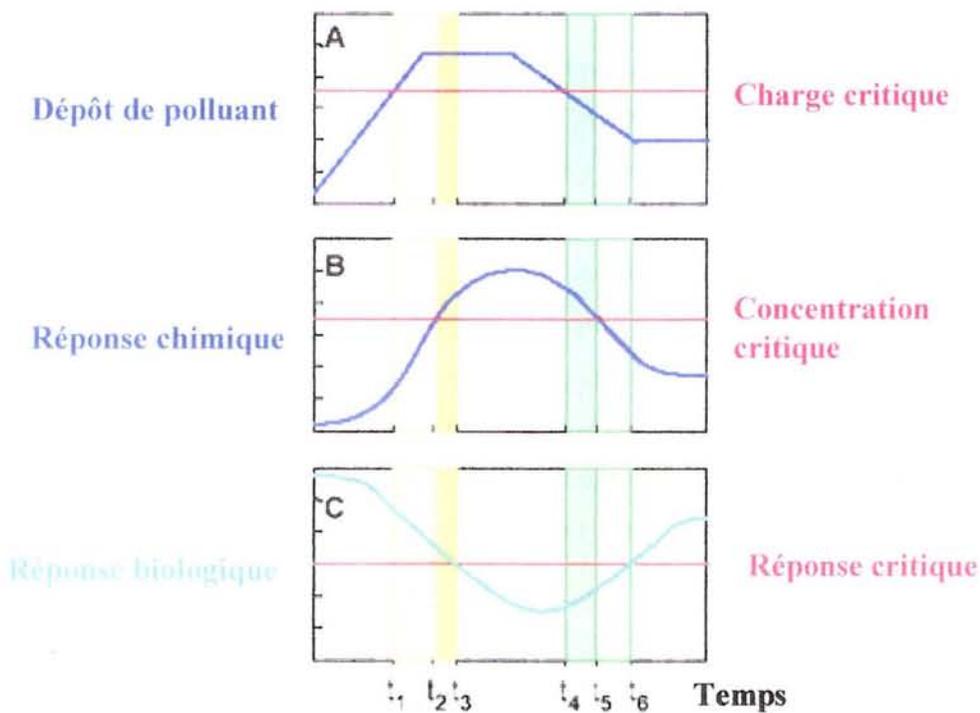


Figure 2 : Evolution schématique des dépôts d'un polluant et des réponses chimiques et biologiques observées sur un écosystème (CCE, 2002 ; Posch et al., 2003). A : Augmentation, stagnation et diminution des dépôts de polluants. t_1 : temps auquel le dépôt devient supérieur à la charge critique. B : Réponse chimique au dépôt de polluant : évolution de la concentration de polluant dans le milieu. t_2 : temps auquel la concentration de polluant dans le milieu devient supérieure à la concentration critique : le critère chimique est violé. C : Réponse biologique. t_3 temps auquel l'écosystème est endommagé : le critère biologique est violé. Lorsque les dépôts diminuent, au temps t_4 les dépôts devient inférieurs à la charge critique mais ce n'est qu'aux temps t_5 et t_6 que l'on peut parler de restaurations chimiques et biologiques respectivement.

Les effets les plus néfastes de l'acidification des eaux résident dans :

- la détérioration de la qualité des eaux, traduite notamment par une baisse du pH et de l'ANC (Acid Neutralizing Capacity) et une augmentation des concentrations d'aluminium inorganique (Driscoll et al., 2001) ;
- la disparition des espèces les plus sensibles à l'acidification, et le développement d'un réseau trophique, contenant des espèces tolérant l'acidité (Brandrud and Roelofs, 1995 ; Dangles and Guérol, 2001).

Guérol et al. (1997) ont montré qu'une baisse du pH des eaux en étiage en dessous de 6 provoque une disparition de 40 à 75% de la richesse taxonomique (**Figure 3**). Les changements des facteurs biotiques, par exemple la densité des populations de certaines espèces de poissons, peut aussi exercer un contrôle sur la structure des communautés de zoo- et phytoplancton (Bradt, 1995 ; Dickson et al., 1995 ; Ekstrom and Hornstrom., 1995 ; Ilvonen et al., 1995 ; Jarvinen et al., 1995 ; Nyberg, 1998 ; Svenson et al., 1995 ; Vrba et al., 2003).

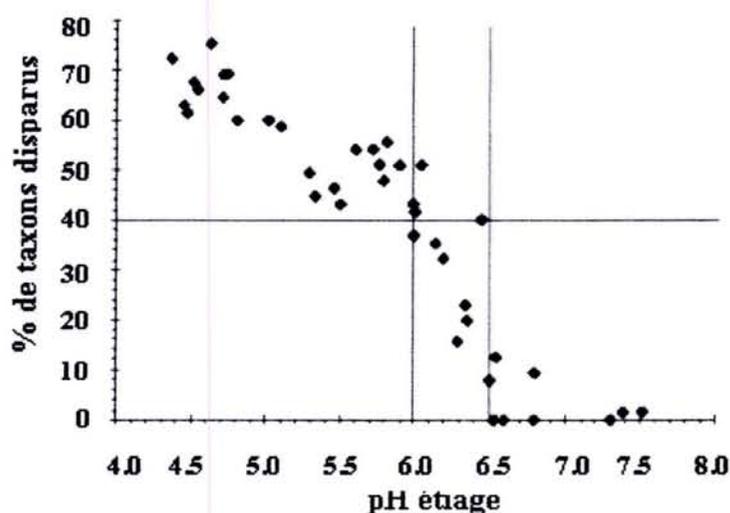


Figure 3: Relation entre le pH en étiage et le pourcentage de taxons disparus (Guérol et al., 1997)

5. CRITAIRES BIOLOGIQUES ET CHIMIQUES

Plusieurs indices ont été proposés pour évaluer les effets de l'acidification des eaux de surface. L'acidification du milieu peut avoir un impact au niveau de la santé des écosystèmes, de chaque population ou de chaque individu et des indices ont été établis pour mesurer les impacts de la pollution à chacun de ces niveaux.

La façon la plus simple, parce que la plus évidente, d'évaluer la santé d'un milieu est de vérifier la présence ou l'absence de certaines espèces de poissons, comme la truite. Cette information ne reflète toutefois pas l'état de tout le système et n'est pas généralisable à tous les cours d'eau. Elle peut être complétée par l'observation d'espèces d'invertébrés qui doit tenir compte des conditions extrêmes qui ont lieu en particulier à la forme des neiges (Massabuau et al., 1995 ; Thiebaut and Muller, 1998 ; Thiebaut et al., 1998)

Ainsi, des indicateurs plus complexes, mais permettant de mieux appréhender l'impact de l'acidification sur l'écosystème ont été aussi développés (Guérol et al., 1998 ; Raddum, 1998). Ce type d'indices associe la présence ou l'absence d'espèces dans un écosystème à son degré d'acidification. Ces indices sont calculés grâce à des observations de terrain à partir desquelles des analyses taxonomiques d'organismes présents dans les cours d'eau sont mis en relation avec des paramètres physico-chimiques tels que le pH ou le pouvoir tampon représenté par l'ANC.

Plusieurs études montrent que, des changements même mineurs dans la qualité des eaux, peuvent être importants pour la survie des poissons et des invertébrés (Eilers et al., 1984 ; Hindar et al., 1995). Les limites de tolérance des différentes espèces sont restreintes vis-à-vis du pH ou de la concentration en Al (Guérol et al., 1997 ; Keinanen et al., 2004 ; Massabuau et al., 1987 ; Probst et al., 1990a ; Probst et al., 1990b). A titre d'exemple, les populations de truites décroissent rapidement à partir d'un pH égal ou inférieur à 5.6, d'un ANC égal à 0.03 meq.l⁻¹ et une concentration en aluminium supérieure à 0.005 meq.l⁻¹ (Probst et al., 1990b). Mais cette tolérance varie aussi, selon les espèces.

Ainsi, l'appauvrissement biologique peut être lié soit à la toxicité directe des protons (Dalziel et al., 1986 ; Kitamura and Ikuta, 2000 ; Laitinen and Valtonen, 1995 ; Neville, 1985), soit à celle d'aluminium (Baker and Schofield, 1982 ; Bjercknes et al., 2003 ; Clark and Hall, 1985 ; Ishikawa et al., 2001 ; McCartney et al., 2003) soit à celle des métaux lourds (Reader et al., 1989 ; Sayer et al., 1991a), soit enfin, à l'existence de carence de calcium ou de sodium (Howels et al., 1992 ; Ormerod and Rundle, 1998 ; Scheuhammer et al., 1997 ; Wood et al., 1990). Il a été montré que le calcium combattait la toxicité des formes monomériques de l'Al à l'encontre des poissons (Ingersoll et al., 1990 ; McCormick and Jensen, 1992 ; Playle et al., 1989 ; Wood et al., 1990). Le rapport Ca^{2+}/Al^{3+} nécessaire à la disparition de la toxicité aluminique est voisin de 6 en ce qui concerne une espèce sensible comme la truite fario (*Salmo trutta fario L.*) (Sayer et al., 1991b). Néanmoins, l'aluminium toxique ne représente souvent qu'une faible proportion de l'aluminium total, d'où le besoin d'introduction d'un index de toxicité, qui tient compte des espèces métalliques toxiques et des éléments améliorants, tels que le calcium et le sodium (Boudot et al., 1994). Il est d'ailleurs possible d'exprimer la toxicité due à l'aluminium sous la forme de l'indice ITA (Indice de Toxicité Aluminique) :

$$ITA = \frac{[Al^{3+} + AlOH^{2+} + Al(OH)_2^+ + Al(OH)_4^- + 0.5AlF^{2+} + AlSO_4^{4+}]}{[1/6Ca^{2+}]} \quad (15)$$

Selon cette expression, une toxicité est présente, lorsque les valeurs de l'indice sont supérieures à 1.

D'autre part, la quantité minimale de Ca nécessaire à la reproduction des poissons dans des eaux acides est fonction du pH, et la persistance de populations piscicoles significatives correspond à un rapport Ca^{2+}/H^+ molaire ≥ 2 (Howels et al., 1992).

En ce qui concerne les critères chimiques d'acidification des eaux de surface, il est suggéré que les valeurs les plus élevées d'ANC soient utilisées dans les régions où le pH et les concentrations en calcium sont (ou ont été) à l'origine élevés, alors que les valeurs les plus faibles correspondent à des régions où les espèces aquatiques sont accoutumées à des eaux d'une conductivité faible (Skjelkvale et al., 2001). Ces critères varient selon le pays (**Tableau 2**).

Tableau 2 : Critères chimiques d'acidification pour l'eau de surface choisis par différents pays et chercheurs (selon INERIS (Le Gall, 2004))

CRITÈRES	VALEUR	PAYS	RÉFÉRENCES
ANC, Al, pH (mesurés en étiage)	ANC = 30 $\mu\text{eq.l}^{-1}$	Vosges	(Massabuau et al., 1995)
	pH = 6 Al = 80 $\mu\text{g.l}^{-1}$ ANC = 0 $\mu\text{eq.l}^{-1}$	UK	(Lokke et al., 2000)
	ANC = 20 $\mu\text{eq.l}^{-1}$	Irlande, UK, Norvège, CCE, Suisse, Belgique	(Posch et al., 2001 ; Rihm, 1994 ; Skjelkvale et al., 2001 ; UBA, 1996)
ANC critique dans les eaux de surface	ANC = 30 $\mu\text{eq.l}^{-1}$	Les Alpes et les Pyrénées	(Skjelkvale et al., 2001)
	ANC = 50 $\mu\text{eq.l}^{-1}$	Suède, Allemagne, Vosges	(Skjelkvale et al., 2001)
	ANC = 150 $\mu\text{eq.l}^{-1}$	France	(Guérol, 1999)

La notion d'« eco-région » est aussi discutée, car selon la méthode proposée par Raddum et al. (1998), le pH à partir duquel les espèces les plus acido sensibles disparaissent est 5.5, alors que les études françaises ont montrées que dans les Vosges des taxons commencent à disparaître dès le pH de l'eau devient inférieur à 6, voir 6.5 (Guérol et al., 1997 ; Massabuau et al., 1995). Comme la période de basses eaux donne la meilleure vision des modifications causées par l'acidification dans un bassin versant, et qu'elle est la plus facile d'accès, la notion du « rythme annuel » de la physico-chimie de l'eau à été proposée (Massabuau et al., 1995).

6. MODÉLISATION DE L'ACIDIFICATION

L'analyse et la modélisation des processus d'acidification et de restauration, en combinant des données environnementales, des données chimiques et/ou minéralogiques, ont été réalisées sur des sites bien étudiés (Christophersen et al., 1990a ; Cosby et al., 1985a ; Cosby et al., 1985b ; Sverdrup and Warfinge, 1988 ; Sverdrup et al., 1995). Deux grands groupes de modèles ont été développés (**Tableau 3**).

6.1. MODÈLES MÉCANISTES

Les modèles mécanistes (statiques ou dynamiques) sont basés sur une analyse des processus par lesquels l'acidité est générée et neutralisée dans les sols et utilisent des équations du bilan de masse à l'équilibre :

$$\text{DÉPÔTS ATMOSPHÉRIQUES} + \text{ALTÉRATION} + \Delta\text{éch.} = \text{DRAINAGE} + \text{IMMOBILISATION} \quad (16)$$

où $\Delta\text{éch.}$ – évolution du taux de saturation

Parmi les *modèles statiques* on distingue :

- **PROFILE** qui permet de reconstituer, à partir des compositions minéralogiques des horizons de sols et de la roche, du dépôts atmosphériques, de la pluviométrie, du drainage annuel et des prélèvements par la biomasse, les quantités de cations issues de l'altération de minéraux (par horizon, par élément ou par réaction chimique), et la composition des eaux du sol et du ruisseau correspondant. Ce modèle repose sur deux hypothèses :
 - (i) Le système s'équilibre à l'issue d'une durée non définie ce qui suppose qu'on laisse au système tout le temps pour s'équilibrer. On ne considère que le résultat final sur les eaux ou les sols, d'un certain niveau de dépôt acide fixé constant à la valeur désirée ;

- (ii) Les dépôts atmosphériques, l'altération, le taux de saturation, le drainage et les prélèvements par la biomasse s'équilibrent, ce qui implique que $\Delta\text{éch.} = 0$.

Les modèles dynamiques sont conçus pour permettre d'évaluer quand l'écosystème sera endommagé ou quand sa restauration aura lieu. Ainsi la notion « dynamique » est une notion de temps. La modélisation inverse permet de calculer les dépôts maximums possibles en fonction de l'année cible choisie. Actuellement dans le cadre de la Convention LRTAP (Long Range Transboundary Air Pollution), l'utilisation de quatre modèles dynamiques est encouragée. Ces modèles simulent les effets d'apports atmosphériques acidifiant sur différents compartiments du milieu au avec des degrés de précision différents.

- MAGIC (Cosby et al., 1985a ; Cosby et al., 1985b) simule l'évolution des caractéristiques chimiques d'un cours d'eau ou d'un lac au sein de leur bassin versant ;
- SMART simule l'évolution des caractéristiques chimiques des eaux de surface et de la solution du sol ;
- SAFE simule l'évolution des caractéristiques d'un sol et de sa solution.
- VSD est une version simplifiée de SAFE et reproduit en première approximation, l'évolution des caractéristiques chimiques d'un sol.
- WiTCh est un modèle développé par l'équipe du Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG) de l'Université de Toulouse. Ce modèle est comparable au modèle SAFE dans la mesure où il simule l'évolution de la chimie d'un sol et de sa solution. L'intérêt de ce modèle est qu'il prend en compte de façon plus détaillé que SAFE l'altération du sol, ce qui permet d'obtenir de meilleurs résultats pour une plus grande variété de sol.

L'application des modèles dynamiques de bilan des masses est utilisée pour donner une estimation dans le temps. L'information des changements dans le temps et dans l'espace est en général atteinte en utilisant le modèle EMMA (End Members Mixing Analyses) (Christophersen et al., 1990a). Ce modèle utilise un mélange des eaux ayant des caractéristiques chimiques différentes. Il est utilisé surtout en hydrologie. La contribution de chaque source est supposée variable dans le temps, et en fonction des conditions hydrologiques spécifiques (Foster et al., 2001 ; Robson and Neal, 1990).

Tableau 3: Synthèse bibliographique des modèles mécanistes utilisés dans l'étude de l'acidification

MODÈLE	COMPONENT	DESCRIPTION	BASE DE DONNEES NECESSAIRES	RÉFÉRENCES
PROFILE	Acidification des sols et des eaux	Modèle qui prédit l'acidification des sols sous différents scénarios de dépôts atmosphériques	Mesures physiques du sol, mesures minéralogiques et chimiques du sol, séries temporaires des données des dépôts atmosphériques	(Sverdrup and Warfinge, 1988)
MAGIC	Acidification au niveau bassin versant	Modèle dynamique qui prédit l'acidification au niveau bassin versant	Chimie des sols (sorption des sulfates, constantes d'équilibre), bilans entrée-sortie au niveau du bassin versant, séries temporaires des données des dépôts atmosphériques	(Cosby et al., 1985a ; Cosby et al., 1985b)
SMART	Modèle d'acidification du sol développé pour estimer les changements chimiques des sols et la solution du sol à long terme en réponse des changements des dépôts atmosphériques	Modèle dynamique, basé sur le principe de bilans et de la conception de mobilité des anions. La plupart des processus géochimiques est incluse (altération, échange des cations, absorption des sulfates)		(De Vries et al., 1989)
SAFE	Acidification des sols	Modèle dynamique d'acidification qui calcule l'altération et la chimie des sols dans les différentes profondeurs du sol	Données physiques et chimiques du sol au niveau du profil, séries temporaires des données des dépôts atmosphériques, immobilisation par la végétation, précipitations	(Warfinge et al., 1993)

Synthèse bibliographique des modèles mécanistes utilisés dans l'étude de l'acidification (suite)

MODÈLE	COMPONENT	DESCRIPTION	BASE DE DONNEES NECESSAIRES	RÉFÉRENCES
VSD	Acidification des sols	Modèle basé sur l'équation d'équilibre des masses dans le calcul des charges critiques des sols, utilisé pour estimer l'évolution des effets et la restauration dans le temps		(Posch et al., 2003)
WiTCh	Acidification des sols au niveau du bassin versant	Modèle dynamique d'altération utilisée pour déterminer l'impact des dépôts acides sur certains sols	Données physiques et chimiques du sol au niveau du profil, séries temporaires des données des dépôts atmosphériques, immobilisation par la végétation, précipitations	(Godderis et al.)
EMMA	Acidification au niveau bassin versant	Modèle empirique, basée sur l'observation de la chimie des sols pour prédire la chimie des eaux	Mesures des solutions du sol et- la chimie des eaux dans le bassin versant	(Christophersen et al., 1990a)

6.2. MODÈLES EMPIRIQUES

Un troisième groupe de modèles utilisé dans les études des processus d'acidification sont des *modèles empiriques*. Ces modèles reposent sur le concept de régression. Ils utilisent des analyses statistiques des données régionales pour donner un lien empirique entre la chimie des eaux et un complexe de facteurs environnementaux, tels que les dépôts atmosphériques acides, l'altitude et le relief (Rochelle et al., 1989), la taille du bassin versant (Wolock et al., 1997), l'effet des dépôt glaciaires (Bricker and Rice, 1989 ; Phillips, 1987) la saturation des sols en bases (Billett and Cresser, 1992), l'utilisation des sols (Evans et al., 2000), ou bien une combinaison de ces facteurs (Cooper et al., 2004 ; Cresser et al., 2000 ; Hornung et al., 1995 ; Kernan and Helliwell, 2001 ; Lacey and Grayson, 1998 ; Rapp et al., 1987 ; Thomas et al., 1999). Ils permettent d'effectuer la synthèse des données et d'élaborer des représentations fonctionnelles valides dans le contexte des données (milieu, temps et lieu) ayant servi à les construire.

Les modèles empiriques qui relient l'état d'acidification (ou bien d'autres variables de la qualité des eaux) avec les caractéristiques du bassin versant ne contiennent pas explicitement le processus d'acidification. Malgré tout, ils peuvent donner une bonne estimation par interpolation des données, dans la mesure où ils sont accompagnés par les analyses statistiques appropriées.

Les modèles mécanistes sont utilisés principalement sur un petit secteur d'étude (profil du sol, placette, bassin versant...) et ils exigent d'être nourri d'information de grande précision. Quand il s'agit des études à l'échelle locale ou régionale, qui est le cas de notre vétude, ces modèles sont limitants. Dans ce cas il est préférable d'utiliser les modèles empiriques.

Néanmoins, les approches mécanistiques et statistiques sont complémentaires

Ainsi, dans le cadre de cette étude, on s'est basé sur une analyse spatiale de la composition chimique et de l'acidité des eaux dans les Vosges et sur une formalisation de ces distributions dans l'espace sous la forme de *modèles statistiques* interprétables en termes mécanistes. Cela nous permet aussi d'un part d'obtenir une expression mathématique entre les variables à expliquer (la composition chimique dans les ruisseaux) et les variables explicatives (les variables du milieu), et d'autre part d'avoir le poids de chaque variable explicative dans les modèles.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

INTRODUCTION

Ce travail, comme il a été déjà mentionné précédemment, est en grande partie consacré à l'analyse et la modélisation de la distribution de l'acidité et la composition chimique des ruisseaux à trois échelles : des Vosges gréseuses, des Vosges granitiques et l'ensemble du massif vosgien.

Les différentes étapes de ce travail sont présentées schématiquement sur la Figure 4.

Dans un premier temps le recueil et la mise en forme des données constituent une étape primordiale du travail. Un inventaire complet de toutes les informations existantes dans différents organismes (IFN, ONF, Météo France, IGN etc.) a d'abord été effectué. Une analyse critique est réalisée sur ces données, afin d'affecter à chaque type d'information un degré de précision et de validité. Suite à cette analyse, une correction et une uniformisation des cartes géologiques se sont imposées.

Dans un deuxième temps, l'ensemble des informations recueillies est organisé en base de données au sein d'un Système d'Information Géographique (SIG Arc Info). Cet outil permet non seulement une gestion efficace des données, mais aussi une analyse spatiale des phénomènes dans le paysage, c'est-à-dire l'étude des relations entre les concentrations dans les ruisseaux et les composantes du milieu (climat, relief, végétation, géologie etc.) (Champoux and Bédard, 1992 ; Girard et al., 1989 ; Jamagne et al., 1993).

Dans un troisième temps, un calcul des variables intégratrices pour chaque couche thématique (par exemple pourcentage des résineux, précipitations moyennes annuelles etc.) a été réalisé à l'échelle du bassin versant. Cela a permis de structurer et gérer les données dans un tableau dans lequel chaque ligne correspond à un bassin particulier, caractérisé par son code, et chaque colonne renseigne ce bassin versant sur les conditions du milieu (climat, géologie, composition chimique à l'exutoire etc.).

Enfin, la compréhension d'un phénomène se traduit sous la forme d'un modèle, le plus souvent statistique (King, 1994), mais interprétable en terme mécanistes et généralisable à tout l'échelle du travail. Ainsi les données disponibles, structurées dans l'étape précédente, sont introduites sous SAS

pour une analyse et modélisation statistique. Ensuite, il s'agit de vérifier, que certains modèles statistiques élaborés sur de petits secteurs sont généralisables à une plus grande surface, ce qui revient à prédire la composition chimique des ruisseaux dans d'autres contextes environnementaux. Cet essai est justifié par l'insuffisance des données pédologiques spatialisées et des données concernant les formations superficielles. La précision des données d'origine sur les mesures des concentrations des éléments dans les ruisseaux est aussi d'importance.

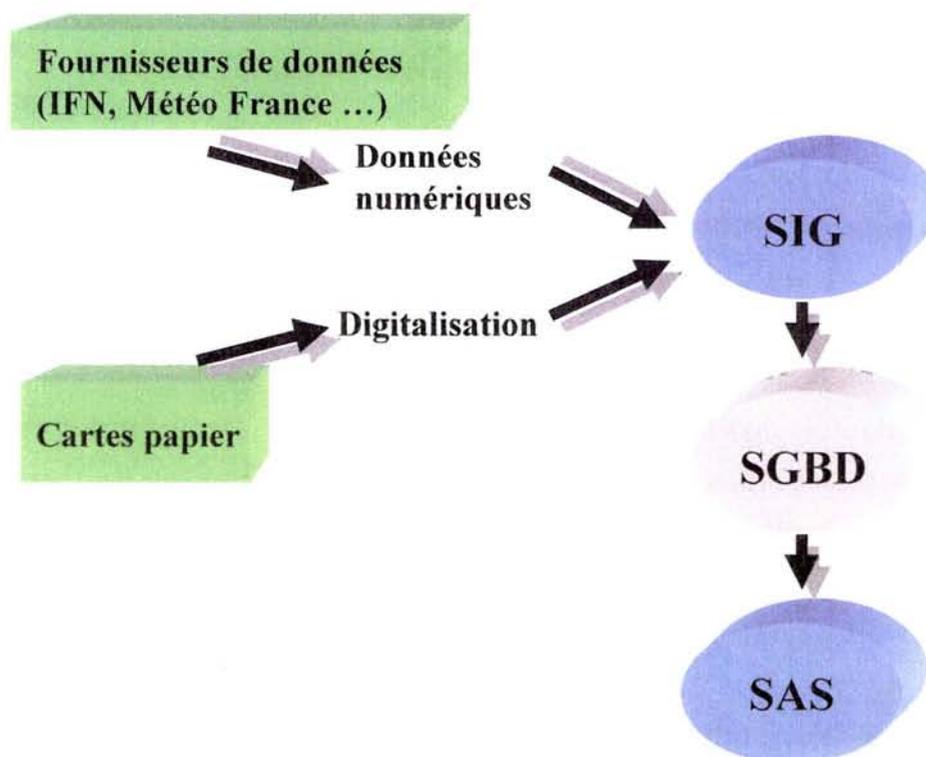
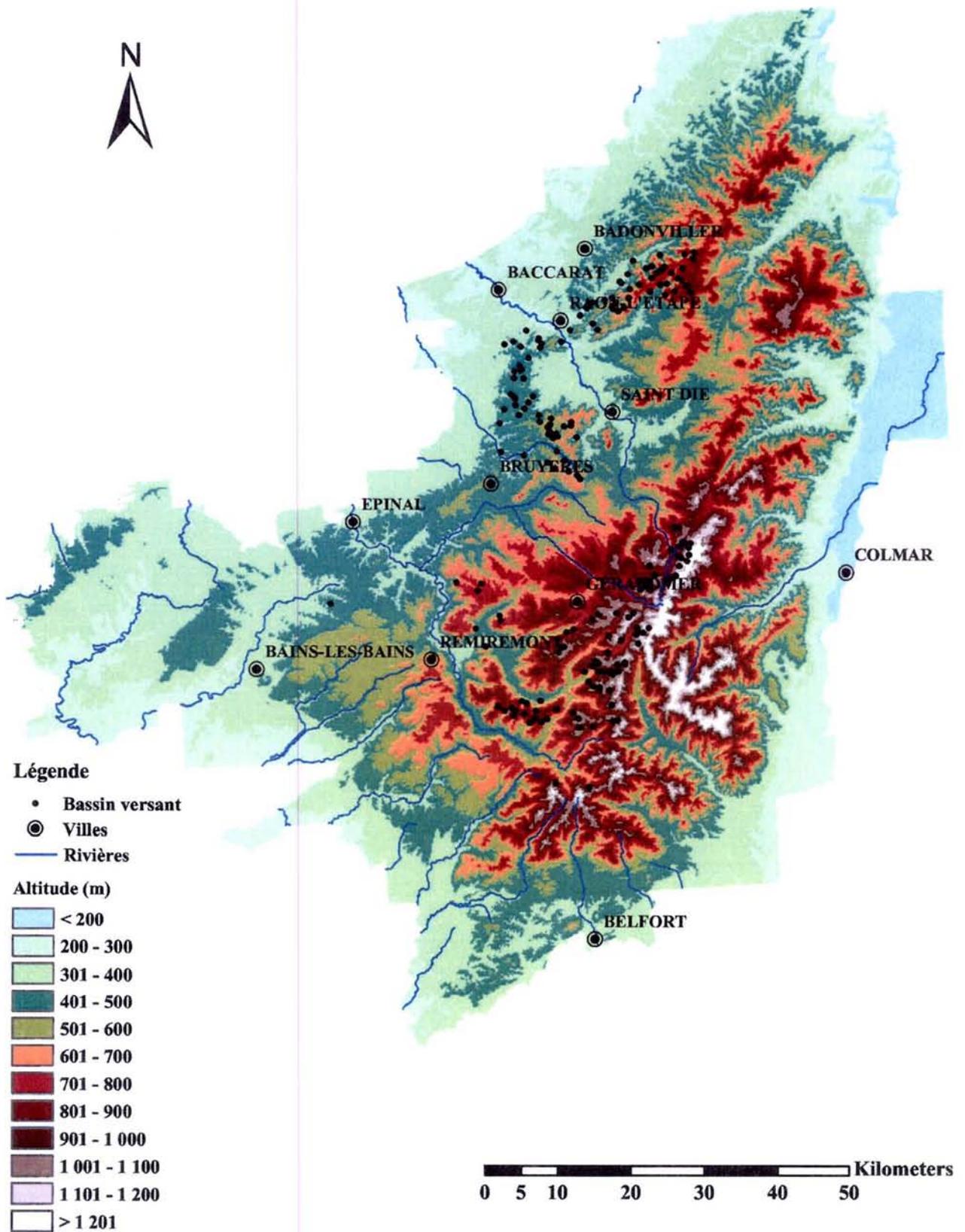


Figure 4 : Méthodes utilisées pour l'étude de la distribution spatiale de l'acidité et de la composition chimique des ruisseaux

**CARTE 1: ALTITUDES DU MASSIF VOSGIEN DÉTERMINÉES
À L'AIDE D'UN MODÈLE NUMÉRIQUE DU TERRAIN AU PAS DE 50 m (IGN)**



1. MATÉRIEL

1.1. CONDITION DE PRÉLÈVEMENT

Les échantillons d'eau des ruisseaux des Vosges ont été prélevés en période d'étiage (automne) en 1995 à l'exutoire de 395 bassins versants entièrement forestiers du département des Vosges (Guérol et al., 1997). Les valeurs du pH et de l'ANC sont considérées comme maximales pendant cette période.

1.2. CHOIX DES BASSINS

Cette étude est réalisée sur 190 bassins versants, dont l'effectif est réparti également sur grès au Nord et Nord-West et sur granites au Sud et Sud-Est (**Carte 1**). Les bassins sur grès sont situés au Nord et Nord-West en basse altitude, tandis que les bassins sur granites se situent au Sud et Sud-Est en plus grande altitude.

Le choix des bassins repose sur les critères suivants :

- *Une diversité des substrats gréseux et granitiques associée à des données chimiques et minéralogiques fiables des roches.*
- *Des bassins versants majoritairement monolithiques.* Cette simplification du système d'étude nous permettra une meilleure compréhension des processus.
- *La taille des bassins est supérieure à 10ha.* Une analyse préliminaire des concentrations à l'exutoire a montré que les concentrations des éléments et surtout en silice sont très élevées dans des petits bassins (taille inférieure à 10ha). Ceci suggère qu'il s'agit des sources permanentes drainant des surfaces inconnues, et nous avons choisi de soustraire ces bassins de notre base de donnée.
- *Ni routes salées dans les limites des bassins ni maisons.* Ce choix élimine la possibilité d'un effet de pollution d'origine anthropique sur les concentrations à l'exutoire des bassins.

L'information concernant les bassins étudiés est présentée dans les annexes de ce travail (**Annexes 3-23**).

1.3. DONNÉES DISPONIBLES

Les données obtenues dans le passé par différents organismes (ENGREF, ONF, INRA, IFN) ont été rassemblées, mises en forme et enrichies pour les objectifs de cette étude :

Les données climatiques proviennent du modèle Aurhély, de Météo France (Bénichou and Le Breton, 1987). Il s'agit essentiellement de la pluviométrie moyenne annuelle et l'évapotranspiration potentielle Turc distribuées au pas de 1 km².

Les concentrations et les flux de pluies hors couverts et sous couverts sont issus des données du réseaux DEMENT (Dambrine et al., 1995b), RENECOFOR de l'ONF (Ulrich and Williot, 1993) et des données de la littérature (Ahmed, 1992 ; Probst et al., 1995).

Les informations topographiques sont issues d'un modèle numérique de terrain (MNT) d'un pas de 50 m fourni par l'Institut Géographique National (IGN).

Les données géologiques proviennent de 6 cartes géologiques digitalisées (1:50 000^{ème}) couvrant les cartes feuilles de Bruyères, Gérardmer, Molsheim, Munster, Remiremont, St-Dié (Gégout and Piedallu, 2002).

Les analyses géochimiques des roches (114 analyses chimiques) qui couvrent le site d'étude, ont été effectuées au CRPG et compilées par Stussi (1995).

Les données pédologiques n'ont pas été renseignées. Néanmoins, nous avons utilisé un indice de richesse trophique, calculé par J.C. Gégout sur la base des données floristiques (Gégout and Piedallu, 2002). On a aussi utilisé la carte des pH des sols, issus de cette base de données par les moyens de krigeage.

Les informations sur les formations superficielles n'ont pas été renseignées.

L'état sanitaire de la forêt a été estimé par des agents de l'Office National des Forêts en 1987 sur la base de la parcelle forestière. La défoliation et le jaunissement des arbres ont été évalués conformément à une classification européenne, selon trois classes de dépérissement d'intensité croissante.

L'information sur la structure des peuplements et la composition en essences pour chaque parcelle forestière (2,5 ha), provient de l'Institut Français de l'Environnement (IFN).

L'information sur les tourbières a comme origine l'inventaire réalisé par J.P. Boudot (non publié).

Les échantillons d'eau des ruisseaux des Vosges ont été prélevés en période d'étiage (automne) en 1995 à l'exutoire des bassins versants entièrement forestiers du département des Vosges (Guérol et al., 1997). Le débit n'a pas été mesuré, mais des travaux réalisés dans le même secteur d'étude ont montré un débit de l'ordre de quelques litre par seconde (Probst et al., 1992). Les valeurs du pH et de

l'ANC sont considérées comme maximales pendant cette période. Les échantillons d'eau sont filtrées sur le terrain avec des filtres prerincés Sartorius en nitrate de cellulose de 0.45 µm. Ces eaux sont gardées à 4° et sont analysées dans un délai de 5 jours après le prélèvement. Le pH a été mesuré dans le laboratoire en utilisant une électrode combinée en verre. Les cations majeurs et la silice ont été mesurés en utilisant ICPAES ou bien une spectrophotométrie d'absorption en flamme (K et Na). Les anions ont été mesurés en utilisant chromatographie (Dionex). Le Carbon Dissous Organique a été mesuré par une combustion à sec avec Carbo Erba carbon analyseur. L'ANC (µeq.l⁻¹) a été calculé en utilisant les concentrations des éléments dans les ruisseaux (µmol.l⁻¹), prenant en compte la charge moyenne libre au point équivalent pour chaque cation et anion (Sullivan et al., 1989), considérant que pour un pH = 5, la charge moyenne théorique de l'Al, du Fe et Mn est respectivement 2, 1 et 1.

$$\text{ANC } (\mu\text{eq.l}^{-1}) = 2 [\text{Ca}] + 2 [\text{Mg}] + [\text{K}] + [\text{NH}_4] + [\text{Na}] + 2 [\text{Al}] + 2 [\text{Mn}] + [\text{Fe}] - 2 [\text{SO}_4] - [\text{NO}_2] - [\text{NO}_3] - [\text{Cl}] - [\text{F}] - [\text{PO}_4] - 1.2 [\text{acides fulviques}] \quad (17)$$

La concentration des acides fulviques est dérivée à la base de la concentration du Carbon Organic Dissous selon le triprotique analogue montrant une densité de sites coplexantes de 5.42 mEq. H. g⁻¹ de fulvate (Driscoll et al., 1994).

1.4. LE SECTEUR D'ÉTUDE

Les Vosges sont un massif montagneux, situé dans le Nord-Est de la France. Elles s'étirent sur une longueur de 120 km entre Belfort au Sud et Saverne au Nord, et sur une largeur de 60 km, du fossé alsacien à l'Est à la vallée de la Moselle à l'Ouest.

Les Vosges résultent de l'orogénèse hercynienne. Elles ont été arasées à la fin du primaire, et recouvertes de terrains sédimentaires secondaires, essentiellement des grès triasiques (**Figure 5**). Leur rajeunissement et leur fracturation au tertiaire, entraînent l'effondrement de fossé rhénan. Les parties centrales et méridionales des Vosges ont été plus soulevées. L'érosion y a mis à jour le socle cristallin qui, au Nord et à l'Ouest, reste enfoui sous les sédiments gréseux permo-triasiques (Eller von, 1976 ; Vidal de la Blache, 1979).

Il est possible de distinguer, selon la géologie, deux grands ensembles bien définies : les Vosges gréseuses au Nord et à l'Ouest de massif, les Vosges hercyniennes cristallines au Sud et à l'Est du massif.

Les Vosges gréseuses sont caractérisées par des conditions géologiques, climatiques et écologiques assez homogènes : la totalité de la région est formée par des affleurements de grès ; les altitudes sont peu élevées ; l'empreinte glacière est restée faible. La topographie dans ce secteur dépend de la résistance des différents grès à l'érosion (Bonneau et al., 1978 ; Eller von, 1976 ; Vidal de la Blache, 1979).

Le grès vosgien et le conglomérat principal sont des formations plus grossières et très résistantes à l'érosion. Lorsqu'ils affleurent, ils déterminent un relief beaucoup plus accentué et la désagrégation particulière de la partie sommitale de ces grès donne au paysage un aspect tout à fait original. Ils se délitent en effet en plaques épaisses, empilées les unes sur les autres, formant parfois une corniche surplombant une profonde vallée.

Les grès intermédiaires et à Voltzia, situés au sommet de la séquence stratigraphique, peuvent recouvrir de façon sporadique ou continue le grès vosgien. Là, où ces grès affleurent largement, la topographie se modifie et se présente sous la forme d'ondulations successives aux sommets très arrondis et aux pentes très douces, entaillées par quelques vallées.

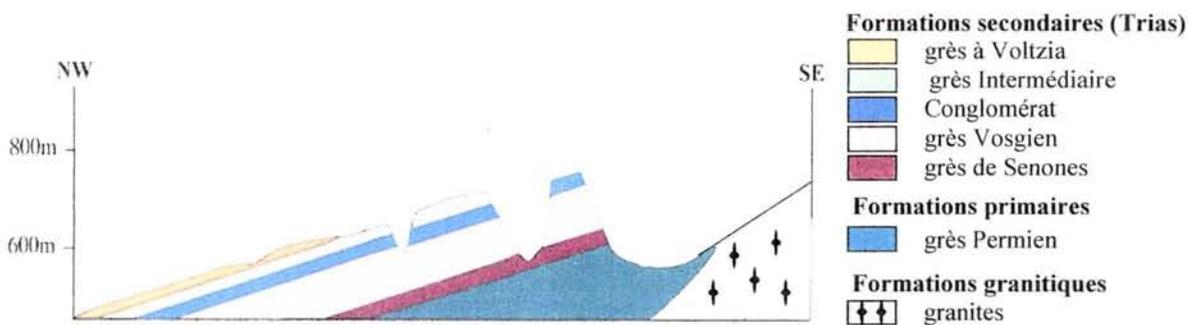


Figure 5: Coupe géologique schématique des Vosges gréseuses (Bonneau et al., 1978).

Le grès de Sénones, tendre et argileux, peu résistant à l'érosion, donne dans la topographie des reliefs très arrondis et de larges dépressions comme celle du bassin de St.Dié-Bruyères.

Au pied des pentes, il est souvent possible d'observer de grandes nappes de colluvions. Les phénomènes de colluvionnement actuels sont cependant dans l'ensemble peu actifs.

Dans les Vosges cristallines, le milieu est au contraire très varié. La région est formée de granites, de roches basiques (grauwackes) et gneiss. A l'intérieur de chacun de ces types, il existe de nombreuses variétés, qui elles-mêmes, peuvent présenter des variations de faciès assez importantes.

Libéré progressivement de sa couverture triasique au cours du Tertiaire, le socle granitique a subi à la fin de cette ère, puis au cours de périodes tempérées du Quaternaire, une altération relativement importante, engendrant à ses dépens une couverture d'arènes plus ou moins épaisse. Cette altération a affecté, soit la roche saine, soit une roche déjà altérée (voire arénisée au Permien). Ces arènes ont été plus ou moins remaniées par des phénomènes de gélifluxion pendant les périodes froides du Quaternaire. Ainsi, l'empreinte des glaciations quaternaires est très forte avec de nombreuses formes d'érosion (tourbières, crassins) et d'accumulation (moraines) (Bonneau et al., 1978 ; Eller von, 1976).

La plupart des versants principalement dans le secteur granitique des Vosges mais aussi sur les grès, sont tapissés de formations périglaciaires. Ces formations sont issus de fragments lithiques, emballés dans une matrice plus ou moins abondante, sableuse sur les versants façonnés dans les Grès vosgien et les arènes granitiques (BRGM, 1975). Ces formations superficielles forment une couverture presque continue. Dans l'ensemble, elles n'ont été figurées qu'en bas de versants et au fond des vallées (dont l'amont étant peut recouvert de glace ou dans les anciennes vallées glacières) et où on retrouve un passage entre les formations glaciaires vers les formations alluviales, marqué par une réduction assez rapide de la taille moyenne des galets vers l'aval.

Les crassins s'apparentent à des frangipanes. Ces couches sont intensément compactées, composées d'un matériel sablo-limonieux. La compaction n'est pas uniforme dans l'ensemble du profil. Ainsi, localement ces formations peuvent comporter des proportions importantes d'argiles ou de graviers. Les formations les plus argileuses présentent le degré de compaction le plus important (**Figure 6**). Ces formations périglaciaires sont répandues de manière discontinue principalement dans

le secteur granitique. Le crassin compacté se comporte comme une couche imperméable à la circulation *per descensum* des eaux météoriques. La répartition de ce crassin induit un mécanisme de circulation latérale des eaux pluviométriques particulier sur le «toit» de crassin. Ces circulations latérales, permettent l'entraînement et la redistribution de la matière organique, des oxydes de fer, du manganèse et de l'aluminium, et sont à l'origine d'horizons complexes oragno-métalliques à la surface supérieure du crassin.

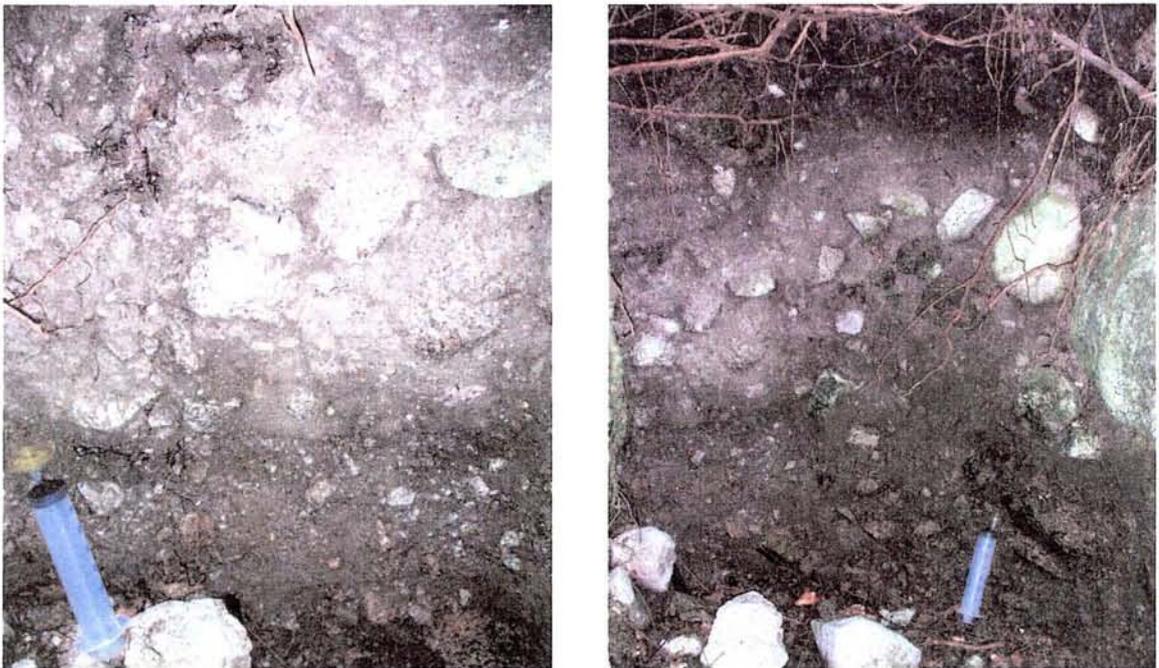
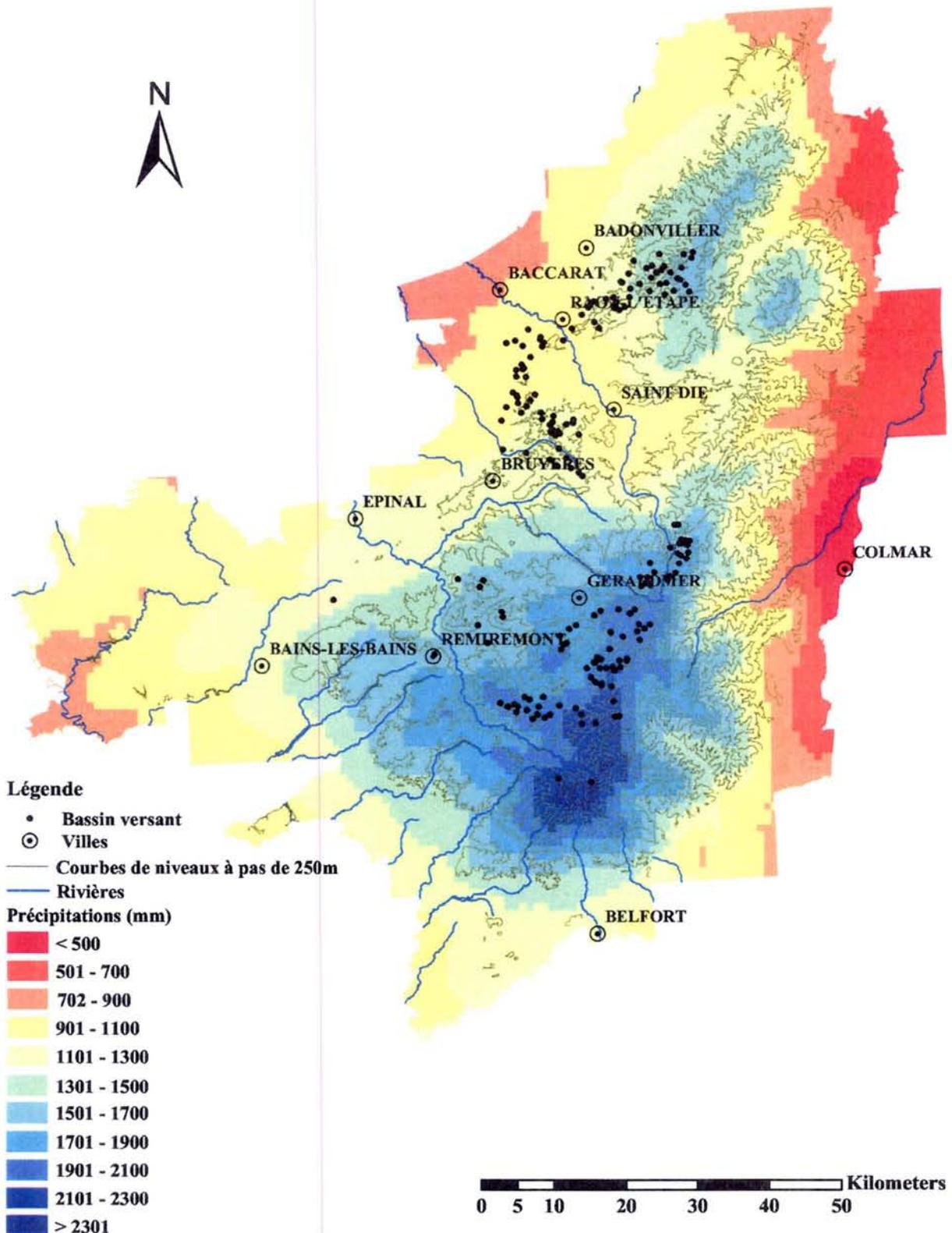


Figure 6: Podzosol avec une présence de crassin, observé au dessus de Cornimont et en aval du ruisseaux Wassengoutte (coordonnées du profile en Lambert II : X = 939 685 Y = 2 340 413)

CARTE 2 : PRÉCIPITATIONS MOYENNES ANNUELLES DANS LE MASSIF VOSGIEN ISSUES DU MODÈLE AURHÉLY DE MÉTÉO FRANCE AU PAS DE 1 km² (BÉNICHOU ET LE BRETON, 1987)



1.4.1. CLIMAT ET BILAN HYDRIQUE

Le climat des Vosges est soumis aux influences océaniques et continentales, à des degrés divers suivant les conditions locales. Trois zones climatiques peuvent être définies, séparées par les isohyètes 700 et 1200mm (Bourrié, 1973). La température moyenne annuelle est de 8°C à 600 m d'altitude. Le régime annuel des précipitations (De Seze, 1963 ; Decarpigny, 1967 ; Joly, 1968) est bien différencié selon les zones climatiques. Les précipitations moyennes annuelles varient entre 350 et 2400 mm (**Carte 2**) et la quantité augmente du Nord vers le Sud. Ainsi les précipitations moyennes annuelles sont plus élevées dans le secteur granitique des Vosges, que dans le secteur gréseux. Cette distribution varie avec l'altitude sur les grès (**Figure 7a**). En revanche la faible variabilité dans les altitudes sur granites est à l'origine des valeurs proches des précipitations dans ce secteur.

Dans notre étude, il ressort que les valeurs de l'ETP se trouvent entre 583 et 691 mm. Les valeurs diminuent lorsque l'altitude augmente ($R^2 = - 0.53$) pour les bassins sur granites, et restent stables pour les bassins sur grès.

Le facteur de concentration $[P/(P-ETP)]$, varie entre 1.27 et 2.74 (**Figure 7b**). Les valeurs les plus élevées, sont observées au Nord sur les grès. Pour un changement de 500 à 1300 m d'altitude sur les granites, le facteur de concentration varie très peu (0.4 unités). Pour une dénivellation deux fois moins importante sur les grès (entre 400 et 800 m), le facteur de concentration est multiplié par 3 (1.2 unités). Pour l'ensemble des bassins, dont l'altitude dépasse 500-550m, le facteur de concentration reste inférieur à 1.6. Ce phénomène est observé aussi par (Bourrié, 1973).

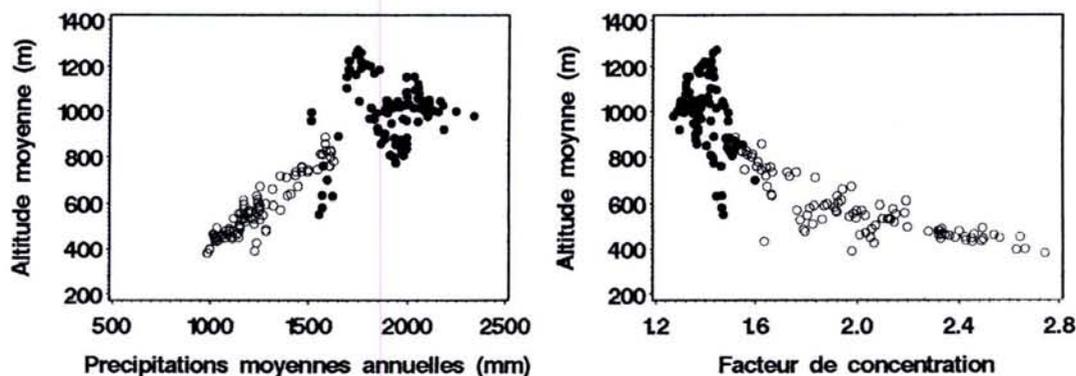


Figure 7: Variation : a) des précipitations moyennes annuelles et b) du facteur de concentration avec l'altitude pour l'ensemble des bassins sur grès et granites. Symboles : points noirs - bassins sur granites ; points vides - bassins sur grès.

1.4.2. DÉPÔTS ATMOSPHÉRIQUES

Les dépôts atmosphériques, mesurés pendant la période 1988-1991 sur six sites du réseau DEMENT (**Tableau 4**), montrent un apport de soufre de 0.20-0.35 kmol.ha⁻¹.an⁻¹, d'azote de 0.55 - 0.78 kmol.ha⁻¹.an⁻¹, de calcium de 0.06 - 0.10 kmol.ha⁻¹.an⁻¹, de magnésium de 0.02 - 0.04 kmol.ha⁻¹.an⁻¹ et des protons de 0.19 - 0.4 kmol.ha⁻¹.an⁻¹ (Dambrine et al., 1995b).

Les concentrations des dépôts atmosphériques hors couverts, l'altitude et les valeurs de la pluviométrie pour les stations retenues du réseau DEMENT dans les Vosges sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4: Concentrations moyennes sur trois ans (1988-1991) des dépôts atmosphériques (μmol.l⁻¹) hors couverts mesurés dans des stations du réseau DEMENT.

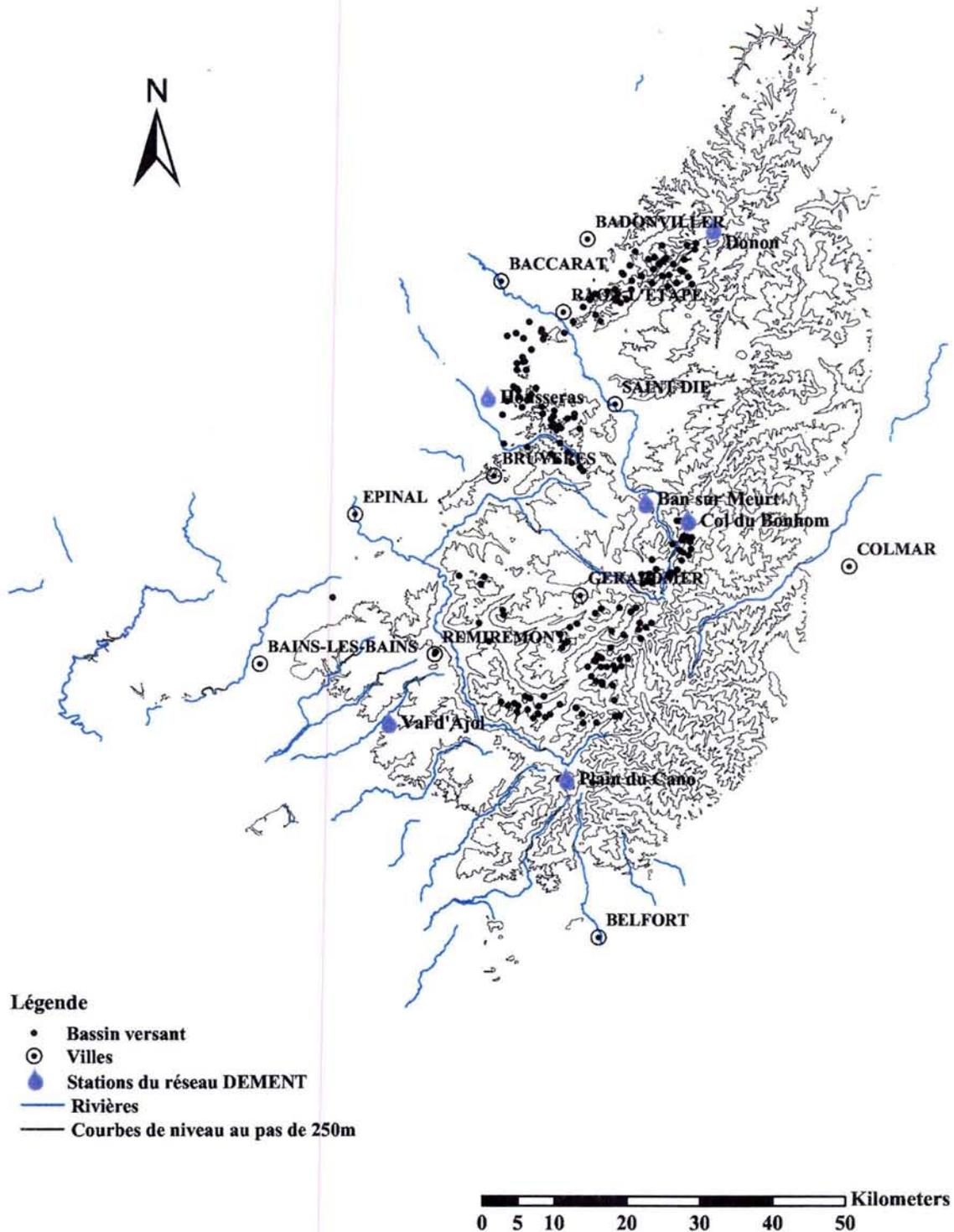
n°	X	Y	STATION	ALTITUDE	PLUIE	S	Na	N	Ca	Mg	H	Cl
1	924067	2377149	Housseras	390	813	24.8	18.8	67.8	8.4	3.0	23.4	23.5
2	954989	2400164	Donon	750	1161	23.1	19.2	50.4	5.2	1.7	21.5	24.0
3	945766	2362704	Ban sur Meurthe	630	1052	21.6	14.8	57.4	5.8	2.1	33.3	18.4
4	910376	2332740	Val d'Ajol	590	1353	22.4	17.6	55.8	5.0	2.0	27.4	21.9
5	934964	2325034	Plain du Canon	820	1982	17.9	13.1	39.1	4.4	1.7	18.2	16.4
6	951670	2360334	Col du Bonhomme	1000	1432	20.1	12.8	48.4	4.9	2.6	27.9	15.9

*Les coordonnées X et Y des stations sont en Lambert II.

Pour le calcul des concentrations dans la pluie sur granites (au Sud), les données de quatre stations (Ban sur Meurthe, Val d'Ajol, Plain du Canon et Le col du Bonhomme) ont été utilisées, tandis que pour ceux des concentrations sur grès (au Nord), les stations Housseras, Le Donon, Ban sur Meurthe et Le col du Bonhomme ont été retenues (**Carte 3**). Lorsque on a travaillé sur l'ensemble du massif, on a utilisé l'ensemble des stations. Ce choix est imposé par la nécessité de tenir compte aux variations locales (sur grès et sur granite) des précipitations, qui augmentent en fonction de l'altitude et de Nord au Sud et sont donc plus abondant sur granite.

L'estimation de la distribution spatiale des dépôts atmosphériques dans le secteur d'étude consiste en deux étapes. Dans une première étape, l'utilisation des données collectées dans les 6 stations du réseau DEMENT, va permettre de modéliser les relations entre les dépôts atmosphériques totaux hors couvert et la pluviosité. Différents travaux de recherche et une étude préliminaire sur les données du réseaux CATAENAT ont déjà montré une relation généralement satisfaisante entre la quantité de la pluie et les dépôts secs (Croise et al., 2002 ; Ulrich et al., 1998).

**CARTE 3 : STATIONS DU RÉSEAU DEMENT (DAMBRINE ET AL., 1995b)
UTILISÉES POUR LE CALCUL DES DÉPÔTS HORS COUVERT**



La matrice de corrélation calculée entre les précipitations et les dépôts hors couverts, en utilisant les six stations du réseau DEMENT, citées ci-dessus, montre globalement des liaisons significatives négatives. Les précipitations sont assez étroitement corrélées aux concentrations des sulfates, nitrates et Ca ($R^2 = 0.85$, $R^2 = 0.85$, et $R^2 = 0.63$ respectivement) et relativement moins aux autres ions ($R^2_{Cl} = 0.44$, $R^2_{Na} = 0.44$, $R^2_{Mg} = 0.33$).

Un examen graphique initial des relations entre la pluie et des dépôts atmosphériques hors couvert, a orienté notre choix vers un modèle de type linéaire (**Figure 8**).

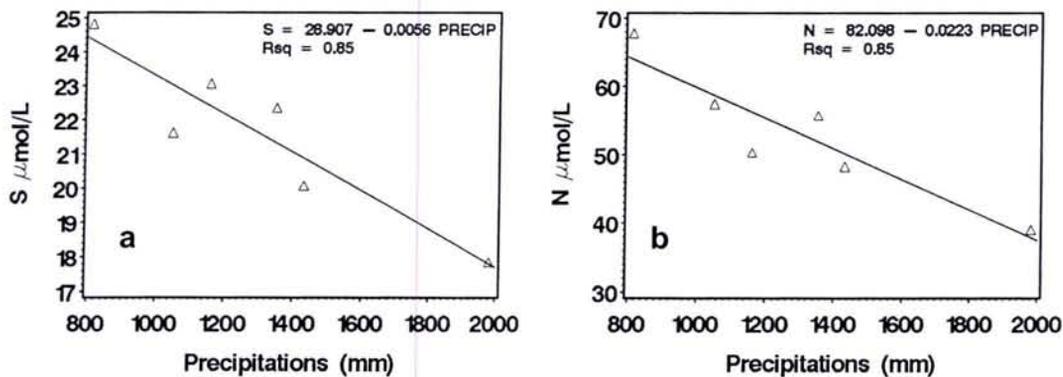


Figure 8: Exemples de relation entre les précipitations et : a) les dépôts atmosphériques de soufre et b) les dépôts atmosphériques d'azote, observées sur les données du réseaux DEMENT

La démarche principale testée dans cette étude pour généraliser les modèles, repose sur le fait qu'on a cherché un ajustement global pour l'ensemble de 6 stations en utilisant le moins de paramètres dans le modèle. Ainsi une forte relation entre la quantité de la pluie et les dépôts hors couverts est observée pour les concentrations en S, N et Ca (**équations 17-19**). L'introduction d'une nouvelle variable explicative intervient dans les modèles de Cl et Na, l'altitude, qui tient compte de la position géographique des stations (**équations 21-22**). Après un examen détaillé des résidus, cette variable est retenue du fait de son implication probable dans les dépôts atmosphériques.

$$[S] = 28.907 - 0.0056 * \text{PRECIP} \quad R^2 = 0.85 \quad (18)$$

$$[N] = 82.098 - 0.0223 * \text{PRECIP} \quad R^2 = 0.85 \quad (19)$$

$$[\text{Ca}] = 9.2891 - 0.0028 * \text{PRECIP} \quad R^2 = 0.63 \quad (20)$$

$$[\text{Cl}] = 28.339 - 0.0119 * \text{ALTITUDE} \quad R^2 = 0.50 \quad (21)$$

$$[\text{Na}] = 22.667 - 0.0096 * \text{ALTITUDE} \quad R^2 = 0.50 \quad (22)$$

PRECIP – précipitations moyennes annuelles (mm) ;

ALTITUDE – altitude moyenne du bassin (m).

Dans une deuxième étape, correspondant à la spatialisation proprement dite, en utilisant les techniques des SIG, les modèles sont appliqués pour estimer les dépôts pour chaque ion, pour l'ensemble du massif Vosgien à partir de la pluviosité et l'altitude correspondante. L'approche tentée ici est de type « boîte noire » : on n'essaye pas de prendre en compte les facteurs influant la valeur des dépôts. Ces facteurs sont entre autre la trajectoire des masses d'air, le nombre et l'importance des sources d'émissions rencontrées par les masses d'air, les concentrations initiales des masses d'air en polluants, l'hygrométrie, la température, le type de précipitation, la durée des périodes sèches entre deux événements pluvieux, la région climatique, l'exposition etc. (Ulrich and Williot, 1994).

Pour les dépôts secs nous avons calculé les flux en utilisant pour S, Na, Cl, et Na, la différence entre flux sous couvert et hors couvert. Pour Ca, nous avons utilisé le sodium comme un index du dépôt sec (**Tableau 5**). Ces flux ont été divisés par les volumes de pluie hors couvert pour estimer la part additionnelle des concentrations dans la pluie que rajouterait le dépôt sec.

Nous n'avons pas trouvé de modèles synthétiques expliquant les dépôts secs.

Tableau 5: Contribution équivalente des dépôts secs aux concentrations ($\mu\text{mol.l}^{-1}$) mesurées hors couvert dans des stations du réseau DEMENT.

n°	X	Y	STATION	ALTITUDE	PLUIE	S	Na	N	Ca
1	971000	2391750	Welsbruch	800	1093	13.7	3.9	-10.5	1.7
2	954989	2400164	Donon	750	1161	27.7	21.2	52.1	8.8
3	945766	2362704	Ban sur Meurthe	630	1052	15.1	10.5	38.1	2.8
4	941463	2322143	Sewen	550	1617	23.7	16.3	41.7	4.6
5	934964	2325034	Plain du Canon	820	1982	6.1	3.3	-4.2	0.9
6	960978	2368658	Aubure	1100	1230	28.7	17.0	44.4	8.3
7	951670	2360334	Col du Bonhomme	1000	1432	23.8	9.4	29.9	3.6

*Les coordonnées X et Y des stations sont en Lambert II.

La participation des apports atmosphériques à la composition chimique des eaux de surface peut varier entre moins de 1 % à plus de 80% (Meybeck, 1986). Il convient donc, pour examiner la relation lithologie - composition chimique des eaux, d'effectuer une correction systématique.

Cependant, les concentrations des éléments chimiques dans les ruisseaux ont été corrigées de l'apport atmosphérique en sodium, en utilisant le rapport Na/Cl (Dambrine et al., 1995). Cette correction est basée sur l'hypothèse que tout le chlorure des eaux vient de la pluie (**équations 23-26**), ce qui permet de déduire de l'analyse chimique, le taux d'évaporation de l'eau.

$$[\text{Cl}]_{\text{pluie}} * P = [\text{Cl}]_{\text{ruisseaux}} * \frac{[\text{P}]}{[\text{ETP}]} \quad (23)$$

$$\frac{P}{P - \text{ETP}} = \frac{[\text{Cl}]_{\text{ruisseaux}}}{[\text{Cl}]_{\text{pluie}}} \quad (24)$$

Soit $\frac{P}{P - \text{ETP}}$ le taux de concentration de l'eau par évapotranspiration.

Il est donc possible de déduire l'apport des cations par les précipitations, après correction de l'évaporation, pour obtenir la quantité de cations venant de la roche. Par exemple pour Na :

$$[\text{Na}]_{\text{roche}} = [\text{Na}]_{\text{ruisseaux}} - [\text{Na}]_{\text{pluie}} * \frac{[\text{Cl}]_{\text{ruisseaux}}}{[\text{Cl}]_{\text{pluie}}} \quad (25)$$

$[\text{Na}]_{\text{ruisseaux}}$ – concentrations de Na dans le ruisseau

$[\text{Na}]_{\text{roche}}$ – concentrations de Na d'origine de la roche

$[\text{Na}]_{\text{pluie}}$ – concentrations de Na d'origine de la pluie

$$[\text{Si}]_{\text{roche}} = [\text{Si}]_{\text{ruisseaux}} \text{ car } [\text{Si}]_{\text{pluie}} = 0 \text{ et par hypothèse } [\text{Cl}]_{\text{roche}} = 0 \quad (26)$$

Cette correction ne doit cependant s'appliquer qu'aux flux. Appliquée aux concentrations en étiage, elle implique l'hypothèse que les processus de concentrations sont les mêmes pour tous les ions. Ce qui n'est pas le cas, car d'autres processus comme l'échange d'ions et la désaturation du complexe d'échange peuvent aussi produire ce type d'effets.

1.4.3. SUBSTRAT GÉOLOGIQUE

1.4.3.1. GRANITES

Les granites et microgranites des Vosges centrales sont caractérisés par une diversité pétrographique importante, par leur origine (granites d'anatexie et granites intrusifs), par leur rapport avec la tectogénèse (granites syncinématiques, syntectoniques ou atectoniques) ou encore par leur âge (pré-, protohercynien ou hercynien). Les granites de cette étude correspondent essentiellement aux formations d'âge hercynien.

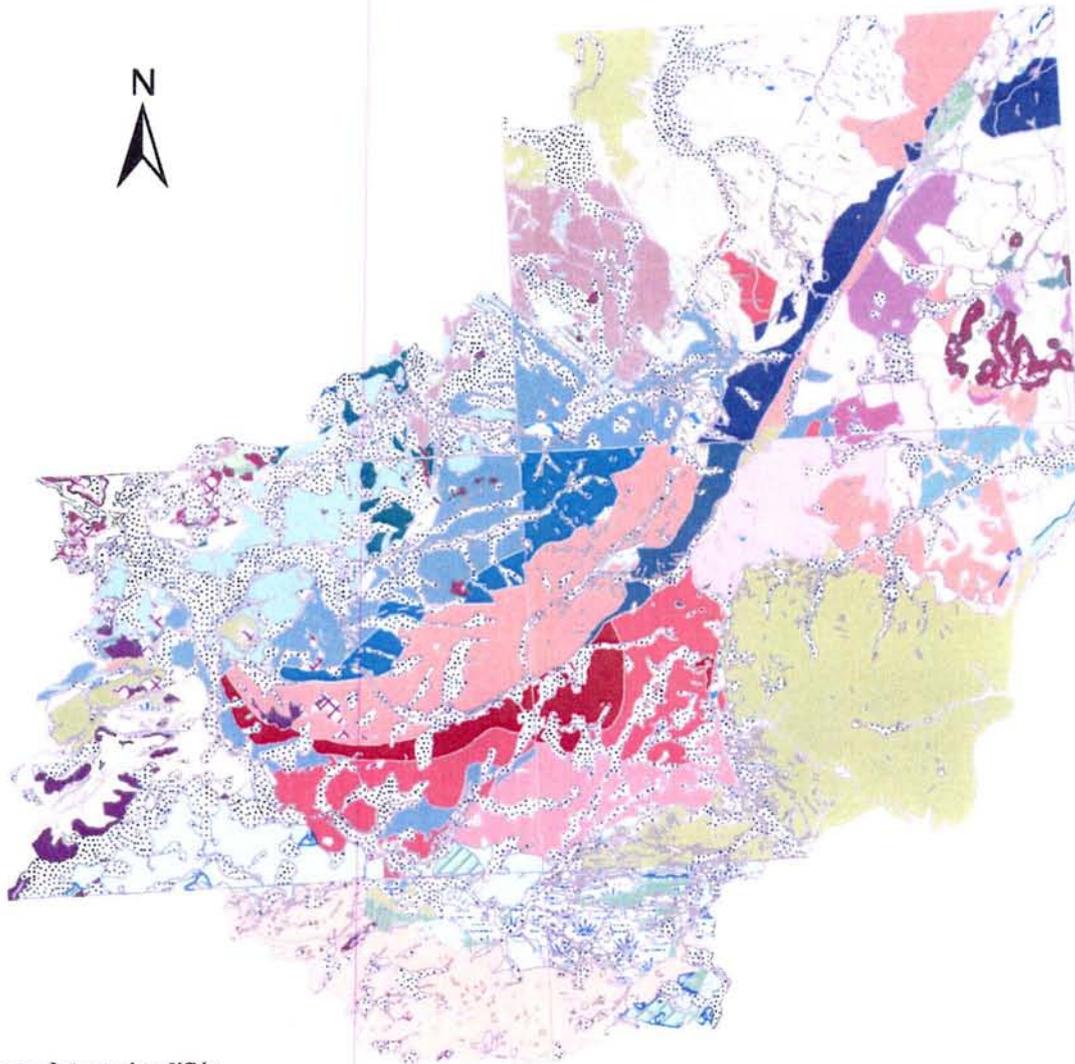
Onze granites (Valtin/Brézouard, Gérardmer/Thiéfosse, Remiremont, Bramont, Ventron, Oderen, Schlucht, Lac Vert, Lac Blan, Crêtes et Ballons), qui couvrent la partie majeure de la zone granitique ont été sélectionnés pour leur large extension spatiale dans la zone étudiée et leur homogénéité sur le plan minéralogique (**Carte 4**). Nous avons ainsi écarté le granite Fondamental et, sur certains modèles, le granite de Remiremont, car la composition minéralogique et chimique de ce dernier n'a pas été renseigné. Ces granites ont été très étudiés et analysés dans le passé (Eller von, 1976 ; Gagny, 1968 ; Hameurt, 1967). Dans le cadre de cette étude, ils ont été regroupés selon leur composition minéralogique en trois grands types :

1.4.3.1.1. GRANITES RICHES EN FELDSPATHS POTASSIQUES ET MUSCOVITE

- *Granite du Valtin (et du Brézouard)* : Le granite du Valtin forme une longue lame sur la feuille de la carte géologique (1 : 50 000^{ème}) de Munster, et continue sur la partie méridionale de la faille de Gérardmer. Il présente certaines analogies de composition avec les granites du Brézouard situé à l'est de la faille Sainte Marie-aux-Mines / Valtin.

D'après les analyses chimiques des granites (Stussi, 1995), deux faciès (A et B) sont distingués pour l'ensemble Valtin-Brézouard sur la feuille Munster : le faciès A est moins ferro-magnésien, faiblement calcique, aux teneurs Ca+Mg+Fe plus faibles que le faciès B (**Tableau 6**). Le faciès B est moins siliceux, plus ferro-magnésien et plus calcique, et par conséquent aux teneurs Ca+Mg+Fe plus élevées. Sur la feuille de la carte géologique (1 : 50 000^{ème}) de Munster, les répartitions spécifiques de ces deux faciès dans le domaine cartographié ne sont pas différenciées. Néanmoins, on peut mettre en évidence, selon les analyses géochimiques, une répartition des deux faciès en «nord» (plus riche en Ca+Mg+Fe) et «sud» (appauvri en Ca+Mg+Fe). Ce sont des granites homogènes à grain très grossier.

**CARTE 4 : GÉOLOGIE DES VOSGES DU SUD ISSUE D'UN REGROUPEMENT
DES SUBSTRATS DES CARTES GÉOLOGIQUES AU 1: 50 000^{ème}**



Nomenclature simplifiée

- | | | | |
|--|-----------------------------|--|-----------------------------------|
| | Dépôts quaternaires acides | | Granite du Ventron |
| | Dépôts quaternaires neutres | | Granite du Bramont |
| | Roche sédimentaire neutre | | Granite des Cretes |
| | Roche sédimentaire basique | | Granite des Ballons |
| | Conglomerat principal | | Granite d' Oderen |
| | Grès intermediaire | | Granite de la Schlucht |
| | Grès vosgien | | Granite du Lac vert |
| | Primaire neutre | | Granite d' Altenberg |
| | Gabbro | | Granite du Lac blanc |
| | Gneiss | | Granite du Champ-du-feu |
| | Granito-gneiss | | Granite a biotite non différencié |
| | Migmatite indifférenciée | | Roche métamorphique basique |
| | Granite du Brezouard | | Roche métamorphique acide |
| | Granite du Valtin | | Roche magmatique neutre |
| | Granite de Gerardmer | | Roche volcanique neutre |
| | Granite du Tholy | | Roche volcanique basique |
| | Granite du Kaysersberg | | Tufs |
| | Granite fondamental | | lac, étang |
| | Granite du Hohrodberg | | Autres |
| | Granite de Remremont | | |
| | Granite syncinématique | | |

0 5 10 20 Kilometers

Ils contiennent 35% environ de gros quartz globuleux automorphes, parfois bipyramidés et corrodés. La plagioclase est généralement de l'oligoclase (An 20 à 35). Les minéraux clairs occupent souvent plus de 90% du volume de la roche. La biotite peut être partiellement transformée en chlorite. La muscovite apparaît en cristaux bien formés ou poeciloblastiques ou encore en amas, associée au chlorite, occupant la place de fantômes de cordiérite.

Ces deux substrats ont été donc regroupés dans un seul type géologique, basé sur leur ressemblance chimique et minéralogique.

- *Granite de Gérardmer et de Thieffosse* : Le granite de Gérardmer, appelé aussi granite de Noire goutte (Gagny, 1968), se trouve sur une bande de 14 km de longueur et 3-4 km de largeur sur la feuille Remiremont. Il se trouve sur la bordure nord du massif de la Bresse, coïncé entre le granite des Crêtes et le granite Fondamental à biotite. Le contact avec le granite des Crêtes est franc, tandis que le contact avec le granite Fondamental est plus flou et progressif.

C'est une roche claire, à texture grenue, non porphyroïde, à biotite en lattes, souvent altérée en chlorite et plagioclase rose. Les feldspaths sodi-potassiques se présentent sous forme de cristaux xénomorphes. Le quartz est globulaire ou interstitiel. Gagny (1968) définit ce granite comme subalcalin, leucocrate à biotite chloritisée, muscovite et cordiérite.

En bordure sud-est du granite de Gérardmer, le long du granite des Crêtes, Hameurt (1967) différencie une longue bande, large de 500-2000 m, et morcelée par des failles transversales, sous le nom de granite de Thieffosse, dont la composition modale de son échantillon de référence serait « le produit de la re-mobilisation rhéomorphique du granite fondamental ». Ce granite, selon l'auteur, passerait de façon progressive au granite de Gérardmer.

Les analyses minéralogiques et chimiques, ainsi que la similarité des analyses chimiques des eaux drainant ces substrats, nous ont permis de les regrouper pour le but de cette étude.

- *Granite de Remiremont* : Les affleurements du granite de Remiremont se répartissent selon une bande SW-NE, allant de la région de Remiremont à Gérardmer et Corcieux. Ce granite est assez fortement quartzique, peralumineux, subalcalin (sodi-potassique), légèrement plus sodique que potassique. Hamcort (1967) décrit la composition modale volumique d'un échantillon type : quartz : 26% ; orthose : 23% ; plagioclase (An 10) : 43% ; biotite : 5% ; muscovite : 3,5%.

Tableau 6: Composition chimique moyenne d'échantillons sélectionnés des faciès granitoïdiques des Vosges moyennes (Stussi, 1995)

	VALTIN		GÉRARDMER	THIEFOSSE	BRAMONT		VENTRON	L. BLANC	L. VERT	ODEREN	SCHLUCHT	CRETES	BALLONS
	Val.A	Val.B			Bra.2	Bra.3				Bra.1			
n*	4	7	7	11	13	7	14	4	2	9	2	29	7
SiO ₂	72.05	74.50	71.79	71.46	69.57	71.47	71.63	69.40	70.41	66.53	69.73	62.70	51.00
Al ₂ O ₃	14.26	13.66	14.74	14.61	14.98	14.91	14.76	16.07	15.73	14.58	15.14	13.55	18.12
Fe ₂ O ₃ T**	1.95	1.53	1.71	1.75	2.34	1.50	1.88	2.43	2.24	3.34	2.46	4.90	7.72
MnO	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	0.04	0.08	0.14
MgO	0.50	0.19	0.87	0.79	1.10	0.66	0.79	1.44	1.15	2.65	1.63	4.65	4.64
CaO	0.66	0.65	0.82	0.70	1.25	1.15	1.12	1.60	1.55	1.97	1.26	2.87	8.60
Na ₂ O	3.15	3.56	3.50	3.39	3.62	3.71	3.76	3.47	3.63	3.06	3.36	2.35	3.01
K ₂ O	5.26	4.80	5.53	5.83	5.00	4.74	4.53	4.58	4.62	5.68	5.10	6.58	2.77
TiO ₂	0.25	0.14	0.28	0.29	0.41	0.33	0.28	0.45	0.47	0.56	0.30	0.83	0.93
P ₂ O ₅	0.00	0.06	0.00	0.00	0.32	0.33	0.03	0.26	0.19	0.00	0.18	0.20	2.60
LOI	1.66	0.95	0.97	1.04	1.08	0.93	1.11	0.83	0.71	1.13	0.90	0.61	0.00
Total	100	100.05	100.24	99.90	99.70	99.79	99.93	100.05	100.74	99.57	100.09	99.33	99.54

*nombre d'échantillons

**Fe₂O₃T = (Fe₂O + Fe₂O₃)

1.4.3.1.2. GRANITES RICHES EN PLAGIOCLASES

• *Granites du Ventron* : le granite du Ventron affleure autour de Ventron et à l'est de Cornimont (feuille Munster). Hameurt (1967) souligne sa parenté minéralogique avec le granite du Bramont. Gagny (1959) indique que le passage entre ces deux granites est graduel. Les observations de terrain (notice carte Munster) ainsi que le travail de Mansui (1992), montrent des passages continus et répétés d'un faciès à l'autre, si bien que toute cartographie précise distinguant les deux variétés est illusoire voire impossible sur la feuille Munster. Néanmoins, les faciès type Ventron se révèlent plus siliceux et moins ferro-magnésien que le faciès Bramont (Mansui, 1992). Par endroits, les granites de Bramont – Ventron ont subi une altération (Munster) hydrothermale (désilification + albitisation) qui, en son pôle extrême, conduit à la formation de véritables épisyénites. Elle se traduit par : une exportation du SiO_2 , K_2O , MgO et CaO , un enrichissement important en Na_2O et une conservation ou un léger appauvrissement en Fe. Mansui (1992) révèle que les deux granites sont très proches sur le plan minéralogique et chimique et peuvent être regroupés. Les analyses chimiques des eaux et le comportement du pH avec la taille du bassin versant pour les deux substrats sont semblables, ce qui a suggéré leur regroupement dans un seul substrat « Bramont-Ventron ».

• *Granites du Bramont* : Selon les auteurs et les sources, les granites dits « Bramont » sont considérés comme un ensemble présentant des variantes à biotite plus hornblende, à biotite seule ou à biotite et muscovite. Sur la feuille du Munster, on trouvera un complément d'information et de répartition géographique des faciès à biotite et faciès à biotite et hornblende dans la carte à 1 : 100 000^{ème} des Vosges Moyennes Lorraine (Hameurt, 1967). Celle-ci distingue cartographiquement le faciès à biotite et hornblende et des faciès à biotite (\pm muscovite). Le faciès à biotite et hornblende occupe tout un secteur autour du Col d'Oderen, avec une extension probable vers le Hohneck et la Schlucht (Stussi, communications personnelles). Afin de mettre en évidence la différenciation des faciès chimiques on a adopté la présentation par la combinaison des variables $\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ti}$ et $\text{K}-(\text{Na}+\text{Ca})$ définie par Debon et Le Fort (1983) (**Figure 9**). Ainsi on distingue 3 faciès, se recoupant, à quelques exceptions près, avec les désignations pétrographiques ci-dessous.

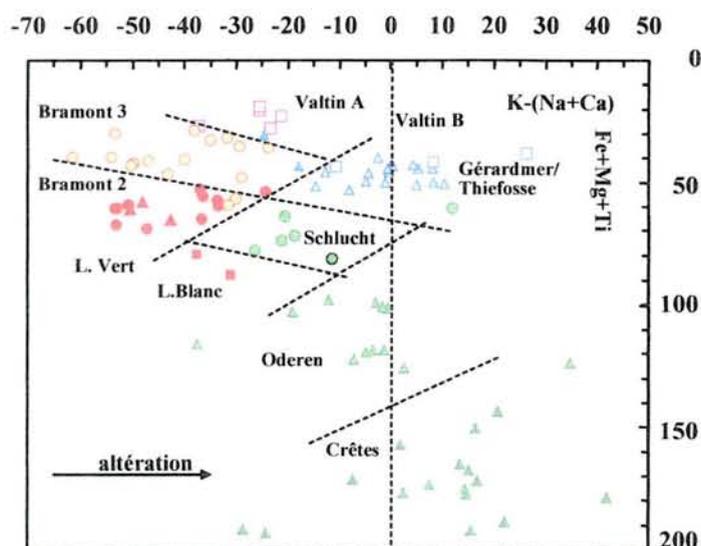


Figure 9: Définition des faciès chimiques par la combinaison des variables $Fe+Mg+Ti^*$ et

$K - (Na + Ca) **$

* $f(\% \text{ biotite} + \text{hornblende})$

** balance entre orthose (plus muscovite) et plagioclase

Granites à biotite et hornblende (Bra. 1) : ils se situent sur tout un secteur autour du col d'Oderen où ils sont bien individualisés sur la carte géologique synthétique à 1 : 100 000^{ème} de Hameurt (1967) (**Figure 9**). Intégrés à l'ensemble intitulé « Bramont », ils sont les représentants les plus riches en $Ca+Mg+Fe$. Leur composition est celle de monzogranites (Stussi, discussions personnelles). Ce faciès appartient au magmatisme calco-alcalin potassique à shoshonitique des Crêtes, dont il représente des manifestations plus différenciées. Les granites de ce faciès ont une composition analogue à celle des granites de Metzeral et moins différenciée que celle des granites de Rainkopf-Alternweiher, Hochneck-Schlucht, Hohrodberg, ces derniers représentant les termes les plus évolués de l'association des Crêtes (Stussi, 1995). Pour éviter des ambiguïtés sémantiques, le faciès Bramont Bra1 à biotite et amphibole, a été intitulé « granite d'Oderen », car il est largement réparti autour de ce lieu-dit.

Granites à biotite de Bramont (sans amphibole) (Bra.2) : Ce faciès est plus siliceux et appauvri en $Ca+Mg+Fe$ (entre 55 et 87 nombres de millications) que le faciès Bra.1. D'autre part, il n'appartient pas au magmatisme de l'association de Crêtes comme le faciès Bra1 à biotite et

amphibole. Il s'agit de granites peralumineux ou alumino-potassiques, dont ils représentent le pôle à l'échelle régionale le moins différencié (**Figure 9**).

Granites à biotite et rare muscovite du Bramont (Bra3) : ce sont des granites leucocrates (moins biotitiques) (**Figure 9**) et plus alcalins que les granites *Bra.2*. $Ca+Mg+Fe < 61$ (moyenne 55). La composition des granites *Bra.3* est comparable à celle des granites de Ventron, ce qui permet encore une fois de regrouper le granite du Bramont (pur) avec le granite du Ventron.

La discrimination des faciès *Bra.2* et *Bra.3* a été effectuée à partir de la variable $Fe+Mg+Ti$, la coupure entre les deux faciès se situant à $Fe+Mg+Ti = 50$ (soit 9% de biotite). De plus, ces deux faciès sont géographiquement séparés : le faciès *Bra.2* s'étend préférentiellement au Nord/Nord-Est du Grand Ventron (sommets), le faciès *Bra.3* au Sud-Ouest de la localité du Ventron. Ces deux zones sont séparées d'une part par les granites à biotite de Ventron, d'autre part par les granites à biotite-hornblende d'Oderen.

Granites du Lac Vert : Le substrat affleure largement dans le bassin versant situé en amont de Soultzeren, entre le col de la Schlucht et le Gazon de Faite (feuille Gérardmer).

Ce granite a été décrit par Zinglé (1967) comme un granite à grains moyens, à biotite et muscovite. La biotite est parfois disposée en structure cloisonnée et, est plus ou moins transformée en chlorite. La muscovite a plusieurs habitus : cristaux libres et bien cristallisés, cristaux liés par épitaxie aux plagioclases, nids de pinnite occupant la place de fantômes de cordiérite. Les principaux minéraux associés sont le sphène, le zircon et l'apatite. C'est un granite leucocrate, sub-alcalin et fortement sodique.

Le substrat qui affleure sur la carte Munster, a été décrit par Mansui (1992). En se basant sur sa minéralogie il a été associé au granite du Bramont dans ce secteur.

Le granite du Lac Vert, représenté sur les feuilles Munster et Gérardmer, a été différencié par des analyses chimiques de la roche, sur la base de la variabilité locale importante démontrée par les analyses de l'eau. Deux faciès sont distingués sur le secteur du Gazon de Faing :

- (i) le granite qui affleure autour le Lac Vert et forme les Chaumes du Gazon de Faing. Il s'agit de granites à biotite, muscovite (< 4%) et cordiérite (toujours altéré en pinnite). Ce sont donc des granites peralumineux, n'appartenant pas à l'association des Crêtes ;
- (ii) les granites du Lac Blanc (gazon de Faing).

Leur composition est comparable à celle des granites de la Roche des Fées et ils pourraient représenter une réapparition plus septentrionale des granites du Lac Vert dans la zone cartographiée en granites du Lac Blanc (gazon de Faing). Ce sont des granites à biotite seule. Les termes les moins

siliceux (faciès Lac Blan1 : $\text{SiO}_2 = 68.30\%$, $\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Ti} = 108$) représentent les manifestations les moins différenciées du magmatisme peralumineux (alumino-potassique), leur composition chimique les définissant comme plus biotitiques ou plus ferro-magnésiens que les granites du Lac Vert et du Bramont (*Bra.2*). Leur composition est peu différente de celle des granites de la Schlucht, mais l'absence d'amphibole sépare ces granitoïdes de ceux de l'association des Crêtes. Les termes les plus siliceux (faciès Lac Blan 2 : $\text{SiO}_2 = 70\%$; $\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Ti} = 82$), ont des compositions très voisines de celles des granites du Lac Vert. En s'appuyant sur ces précisions, on peut donc différencier ces deux granites, contrairement à ce que la carte géologique (feuille Gérardmer) indique.

Le granite du Lac Vert est similaire aux granites affleurant autour de col du Ventron et à l'est de Cornimont (feuille Munster). Mansui (1992) indique que sur les plans minéralogique et chimique il s'agit d'une même roche. Cette indication et les analyses chimiques de l'eau et de la roche nous ont permis d'associer les bassins versants drainant le substrat Lac Vert sur la feuille Munster, aux substrats Bramont-Ventron.

1.4.3.1.3. GRANITES A BIOTITE ± HORNBLÉNDE

- *Granites de la Schlucht-Hohneck* : Ce sont des granites à biotite et hornblende (peu développée), ce qui rend leur diagnostic macroscopique délicat par rapport aux granites de Bramont (*Bra.2*). Ils appartiennent à l'association des Crêtes. Ils sont recoupés par des intrusions mineures de granites à biotite et rare muscovite, type Bramont (*Bra.2-3*) et type Roche des Fées selon la notice de la carte. L'unité Schlucht-Hohneck n'est donc pas homogène. Une zone de granite de même type forme le versant ouest de la Chaume de Tanet, petite zone entourée de granite du Lac Vert.

La composition des granites de type Schlucht-Hohneck (limites cartographiques indéterminées avec les granites Rainkopf-Altenweiher) est plus différenciée ($\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Fe} = 93$) que celle des granites Oderen ($\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Fe} = 143$). Elle est voisine de celle des granites du Hohrodberg ($\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Fe} = 101$) et du Rainkopf-Altenweiher ($\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Fe} = 88$).

- *Granite des Ballons* : Dans le Sud de la feuille de Remiremont, en particulier au Sud de la Moselle et sur la bordure du plateau Haut de Saônois, affleure un ensemble complexe de monzogranites porphyroïdes ou non, auxquels sont associés des faciès monzonitiques et

monzodioritiques ainsi que des roches microgrenues. Ces granites sont bien développés sur les feuilles Giromagny et Thann. Ils ont une couleur grise à rougeâtre, caractérisés par un grain moyen à grossier, formé de plagioclases, d'amphiboles, de biotite et de quartz. Ils renferment de grands cristaux rectangulaires d'orthose rose ou blanche. Ces cristaux peuvent atteindre 6 cm de long.

- *Granites des Crêtes* : Les granites de Crêtes sont rencontrés dans deux massifs : le massif de Sainte Marie-aux-Mines et ceux de la Bresse (feuilles de Munster et de Gérardmer). Par leur aspect, leur minéralogie et leur géochimie, ces deux granites sont identiques (notice des cartes 1/50 000^{ème} de Munster et Gérardmer). Ce sont des granites calco-alkalins potassiques, riches en magnésium et hyper potassique avec des variations de composition entre un type clair (20 % de minéraux foncés) et un type sombre (40 %). Dans les granites de Crêtes proches du Col du Brabant, Mansuy (1992) distingue également la présence de faciès « intermédiaires » entre les variétés « noires » fortement ferro-magnésiennes et les variétés « bleues ». La notice de la carte géologique au 1/50 000^{ème} (feuille de Munster) de cette région montre cependant une extension importante de faciès « noirs ». Mais le faciès le plus répandu correspond au granite bleu. Le caractère ferro-magnésien et calcique du granite et de ses altérites est fortement accusé, et oriente la pédogenèse vers des sols bruns acides.

Le massif de la Bresse est plus au moins lardé de filons de microgranites et microsénites d'aspects variés dont la distribution et la fréquence sont encore très mal identifiées.

1.4.3.1.4. COMPOSITION CHIMIQUE ET MINÉRALOGIQUE DES GRANDS TYPES DE GRANITES

La synthèse de la composition chimique des différents types de granites est présentée dans le Tableau 7. Selon la composition chimique, on différencie trois types des granites :

Type I : Ce sont des granites riches en SiO₂ (72.3%) et K₂O (5.4%), et pauvres en CaO (0.8%) et MgO (0.6%).

Type II : Ces granites sont plus pauvres en SiO₂ (70.6%) et K₂O (4.8%), que le type I, mais plus riches en CaO (1.2%) et MgO (0.9%), et particulièrement en Na₂O (3.7%).

Type III : Sa composition est marquée par des teneurs basses en SiO₂ (63.6%) et des teneurs élevées en CaO (2.7%), MgO (3.5%) et K₂O (> 5%).

Tableau 7: Composition chimique (%) des différents types de granites (d'après Stussi, 1995)

	TYPE I (n = 25)				TYPE II (n = 33)				TYPE III (n = 37)			
	moyenne	min	max	std	moyenne	min	max	std	moyenne	min	max	std
SiO ₂	72.3	70.1	75.8	1.4	70.6	67.8	73.1	1.4	63.6	55.4	70.9	4.0
Al ₂ O ₃	14.4	12.8	15.1	0.6	14.9	14.2	15.6	0.3	14.7	11.6	18.0	1.6
Fe ₂ O ₃	1.7	1.2	2.4	0.3	2.0	0.2	2.6	0.5	4.4	1.7	6.7	1.2
MnO	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0
MgO	0.6	0.1	1.0	0.3	0.9	0.1	1.5	0.3	3.5	1.0	7.3	1.5
CaO	0.8	0.3	1.6	0.2	1.2	0.6	2.3	0.3	2.7	0.2	4.9	0.9
Na ₂ O	3.4	2.7	3.8	0.2	3.7	3.0	4.0	0.3	2.9	1.9	4.0	0.7
K ₂ O	5.4	4.4	6.1	0.5	4.8	4.2	6.0	0.4	5.9	0.0	8.1	1.0
TiO ₂	0.3	0.1	0.6	0.1	0.4	0.2	0.6	0.1	0.7	0.0	1.2	0.2
P ₂ O ₅	0.2	0.1	0.3	0.1	0.3	0.2	0.4	0.1	0.5	0.0	1.2	0.4

*std=écart type

Les compositions minéralogiques des roches (**Tableau 8**) sont déduites de l'analyse modale ou de l'analyse chimique, par un calcul de la mésonorme cationique.

Tableau 8: Composition minéralogique des différents types de granites (d'après Stussi, 1995)

	TYPE I (n = 25)				TYPE II (n = 33)				TYPE III (n = 37)			
	moyenne	std	min	max	moyenne	std.	min	max	moyenne	std.	min	max
Quartz	28.6	2.9	24.5	36.1	26.8	2.4	20.8	33.6	16.7	6.5	4.6	30.4
Orthose	25.5	3.4	15.7	31.0	21.5	3.3	16.4	30.7	24.4	6.2	6.4	34.4
Albite	31.2	2.0	25.1	34.8	33.5	2.3	27.5	36.7	25.8	6.1	17.1	36.0
Anorthite	3.5	1.1	1.1	6.5	5.5	1.6	2.8	10.2	8.5	4.3	0.0	17.2
Muscovite	4.2	2.9	0.5	13.8	3.4	2.5	0.0	9.2	1.1	2.9	0.0	12.7
Biotite	6.7	3.1	1.1	10.4	8.8	2.6	1.6	12.8	16.2	5.8	7.7	41.9
Hornblende	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.4	0.0	2.2	6.7	5.6	0.0	18.8
Apatite	0.1	0.2	0.0	0.5	0.1	0.3	0.0	0.9	0.3	0.6	0.0	2.6
Ilmenite	0.1	0.1	0.0	0.5	0.1	0.1	0.0	0.5	0.1	0.2	0.0	1.1
Hematite	0.3	0.3	0.0	0.9	0.1	0.2	0.0	1.0	0.3	0.6	0.0	2.1

*std=écart type

Selon leur composition minéralogique, les types se différencient de manière suivante :

Le *Type I* regroupe les substrats riches en feldspaths potassiques et muscovite. Ce type est présent dans différents faciès qui composent les granites de Valtin/Brézouard de Thiéfosse/Gérardmer et de Remiremont. Ils sont situés dans la partie Nord et Ouest du secteur d'étude. Des bassins de ce type couvrent des substrats purs (6 bassins sur granite de Remiremont et 12 bassins sur les granites de Valtin/Brézouard) ainsi que des mélanges, avec des surfaces minoritaires (<50% de la taille totale du bassin) des substrats des deux autres types (5 bassins sur l'ensemble Thiéfosse/Gérardmer-Crêtes et 2 bassins sur les substrats Valtin/Brézouard-Bramont) ;

Le *Type II* est constitué par des granites pour lesquels les plagioclases prédominent sur les feldspaths potassiques et la muscovite. Biotite et parfois la cordiérite sont des minéraux ferromagnésiens habituels. Ce type est composé par différentes lithologies des granites du Bramont et du Ventron. Ils sont localisés dans la partie sud du secteur d'étude. Dans ce type on différencie 20 bassins sur substrat pur (16 bassins sur granite de Bramont et 4 bassins sur granite du Ventron), 5 bassins couvrent des granites Bramont et Ventron dans des proportions différentes et, enfin, 8 bassins avec des surfaces minoritaires des substrats des deux autres types de bassins (6 bassins sur les granites Bramont/Ventron-Crêtes, 1 bassins sur granites Bramont/Ventron-Valtin et 1 bassin sur granites Bramont/Ventron-Gerardmer/Thiéfosse) ;

Le *Type III* regroupe les granites riches en biotite et hornblende des substrats d'Oderen, de la Schlucht, du Lac Vert, du Lac Blan, des Crêtes et des Ballons. Ils sont distribués du Nord à Sud dans les secteurs d'étude. La majorité de ces bassins couvrent des substrats purs (5 bassins sur granite de la Schlucht, 7 bassins sur granite d'Oderen, 2 bassins sur granite des Ballons, 5 bassins sur granite des Crêtes, 2 bassins sur granite de Lac Vert et 4 bassins sur granite de Lac Blan). Un tiers des bassins présentent des mélanges avec des substrats des deux autres types dans des proportions minoritaires vis-à-vis la surface totale du bassin (5 bassins sur les granites Crêtes-Gerardmer/Thiéfosse, 4 bassins sur les granites Lac vert-Bramont/Ventron, 1 bassin sur les granites Crêtes-Bramont/Ventron et 2 bassins sur les granites Crêtes-Valtin/Brézouard).

1.4.3.2. GRES

Les Vosges gréseuses correspondent à une épaisse couverture sédimentaire, formée par différents faciès du Trias inférieur. La chimie des roches et la minéralogie des substrats ont été extraites du travail de Perriaux (1961). La composition minéralogique de l'échantillon déterminé au microscope sur des lames minces. Les analyses chimiques sont réalisées par voie humide. Ces analyses portent sur échantillon unique.

De bas en haut de la séquence stratigraphique, on distingue : le grès de Senones, le grès Vosgien, le conglomérat et le grès Intermédiaire. Le grès de Sénones est une véritable arkose (plus de 25% de feldspaths) (**Tableau 9**). Il est riche en argile, feldspaths et micas ce qui explique que les produits de sa décomposition soient notablement plus argileux que ceux du grès vosgien et du conglomérat, ces derniers étant particulièrement pauvres en ces éléments.

Tableau 9: Composition minéralogique des différents types de grès (Perriaux, 1961)

SUBSTRAT	QUARTZ (en %)	FELDSPATHS (en %)	MICA (en %)
Grès Vosgien	89	10.5	0.5
Conglomérat	88	12	0
Grès Intermédiaire	78	21	1
Grès de Senones	71.5	26	2.5
Grès à Voltzia	73	25	2

Ils sont aussi caractérisés par leur richesse en éléments minéraux, notamment par un pourcentage de silice plus faible (80% en moyenne) et une teneur en potassium plus élevée (**Tableau 10**). De ce point de vue, le grès intermédiaire se situe en position intermédiaire puisqu'il est plus riche que le grès vosgien et le conglomérat mais plus pauvre que les grès de Sénones et à Voltzia.

Tableau 10: Composition chimique (%) des différents types de grès (Perriaux, 1961)

SUBSTRAT	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Grès Vosgien	92.7	3.18	0.46	0.36	0	0	0.37	0.10	1.55
Conglomérat	91.19	3.75	0.69	0.53	0.02	0.66	0	0.20	1.30
Grès Intermédiaire	88.31	5.38	0.97	0.31	0.11	0.32	0.19	0.20	2.85
Grès de Senones	81.46	8.45	1.46	0.11	0.06	0.33	0.47	0.25	5.30
Grès à Voltzia	78.61	10.77	1.27	0.73	0.01	0.90	traces	0.20	4.80

Le grès vosgien, se distingue, par la présence de grains de quartz grossiers (diamètre moyen = 0.5 mm), par d'abondants galets et par un « ciment » légèrement plus argileux et plus sec. Sur la base de sa composition chimique, le grès vosgien se distingue par une teneur en silice bien plus élevée (SiO₂ = 93%) et une teneur en potassium bien plus faible (K₂O = 2%).

Nous constatons également que le déficit en CaO et en Na₂O, confirmant l'absence de plagioclases. Le ciment siliceux confère à la masse une très grande dureté. La coloration brun-rouge claire résulte d'une plus faible quantité d'oxyde de fer (Fe₂O₃).

Le conglomérat principal est souvent associé au grès vosgien car sa pauvreté est équivalente. Le ciment est un grès en tout point semblable au grès vosgien sous-jacent ainsi, qu'en témoignent les analyses chimiques. Les galets sont de trois types : galets de quartzite rose, de quartz blanc et de lydienne, mais ces derniers sont peu abondants. La taille moyenne de ces galets est de 25 à 35 mm. Le conglomérat principal n'est donc pas autre chose qu'un grès vosgien chargé en galets.

Les couches de *grès intermédiaire* conservent certaines caractéristiques du niveau sous-jacent comme de nombreux galets et une certaine grossièreté du grain (diamètre moyen = 0.24 mm). Cependant, ces grès sont relativement plus riches en feldspaths principalement par de l'orthose ($K_2O=3\%$) alors que les plagioclases restent rarissimes. Ces grès sont le plus souvent de coloration brun-rouge malgré la faible teneur en Fe_2O_3 .

Le grès de Sénones est formé par une alternance de lits d'argile et de bancs sableux, où subsistent de nombreux nodules de dolomite cristalline. A côté des grains de quartz évidemment très nombreux, ces grès renferment d'abondants grains de feldspaths essentiellement potassiques ($K_2O = 5\%$) et quelques rares micas. De couleur rouge et brun-rouge, ces grès sont caractérisés par leur fine granulométrie (diamètre moyen = 0.15 mm).

Le grès à Voltzia occupe un faible pourcentage des surfaces des bassins versants étudiés. On le distingue du grès intermédiaire par la disparition des galets, la finesse de ses grains (diamètre moyen = 0.08 mm). Ce grès est formé par une alternance de bancs sableux et de lits d'argiles riches en micas. L'analyse chimique montre que les feldspaths sont représentés par de l'orthose ($K_2O = 5\%$) et que les micas sont exclusivement constitués par de la muscovite ($MgO \approx 1\%$).

Ajoutons enfin que, s'il est probable que des dépôts limoneux d'origine éolienne aient recouvert l'ensemble des Vosges gréseuses, ces limons ne subsistent plus aujourd'hui qu'à l'état de rares lambeaux largement disséminés, en particulier sur les parties orientales du massif

Au pied des pentes, il est souvent possible d'observer de grandes nappes de colluvions. Les phénomènes de colluvionnement actuels sont cependant dans l'ensemble peu actifs en raison du couvert végétal plus ancien et stabilisé. Ils ont donc des effets susceptibles de se manifester au niveau des sols.

Selon leur composition chimique (Perriaux, 1961) et la position du substrat riche dans le bassin (Thomas et al., 1999), on a distingué trois types de bassins (**Figure 10**):

Type I : Bassins versants situés entièrement sur grès Vosgien et Conglomérat

Type II : Bassins versants dont la partie amont est composée du grès intermédiaire, et dont la partie aval est composée du grès Vosgien et Conglomérat.

Type III : Bassins dont la partie amont est composée du Conglomérat et/ou du grès Vosgien, et dont la partie aval est composée des grès de Sénones.

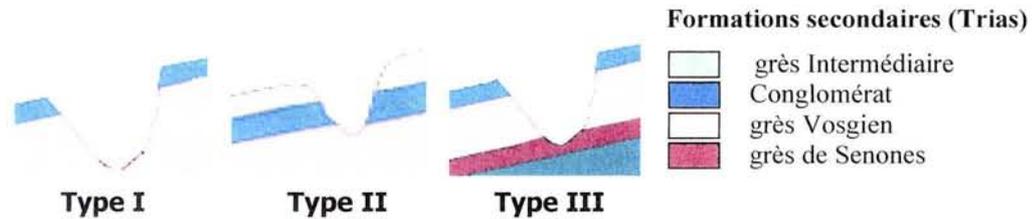


Figure 10 : Typologie des bassins sur grès, réalisée à la base de la composition chimique et minéralogique des roches (Perriaux, 1961) et la position des substrats dans le bassin versant (Thomas, 1998).

1.4.4.SOLS

L'évolution des sols sur grès (Bonneau et al., 1978 ; Guillet, 1972 ; Le Tacon, 1966) ainsi que sur les roches cristallines dans les Vosges (Fichter et al., 1998b ; Lelong and Souchier, 1970a ; Meilhac, 1970 ; Souchier, 1971), est bien détaillée par des nombreuses études et par la carte des sols à l'échelle de 1:100.000^{ème} de St-Dié (Bonneau et al., 1978). Les sols les plus développés dans le secteur d'étude appartiennent à la classe des Brunisols et des Podzosols (Baize and Girard, 1995).

1.4.4.1. SOLS SUR GRANITES

Les processus pédologiques dominants sur les substrats granitiques sont l'hydrolyse acide ménagée dans les horizons profonds et l'oxido-complexolyse en surface, surtout en altitude, où la décomposition de la matière organique est lente et favorise la formation d'humus acides. Ainsi, les deux principaux processus d'évolution des sols sont en conséquence, la brunification en milieu acide et la podzolisation.

Le relief, en favorisant un climat frais et humide et en accentuant les pentes, contribue également à la distribution des sols dans les Vosges cristallines : les fonds de vallons de l'étage montagnard supérieur sont occupés par des Brunisols. Les Alocrisols typiques se trouvent surtout en bas de versant avec une association végétale - sapinière à *Festuca silvatica*. A des surfaces relativement étendues sur les hauts de versants et les zones de crêtes, une sapinière à *Vaccinium Myrtillus* est souvent établie sur ces sols. Les Podzosols ocriques sont fréquents, mais occupent des surfaces beaucoup moins étendues que les Brunisols. Il est surtout présent sur les hautes crêtes, où ils sont généralement humifères. La hêtre-sapinière à *Luzula albida*, *Vaccinium myrtillus* et *Deschampsia flexuosa* s'accommode de ces sols.

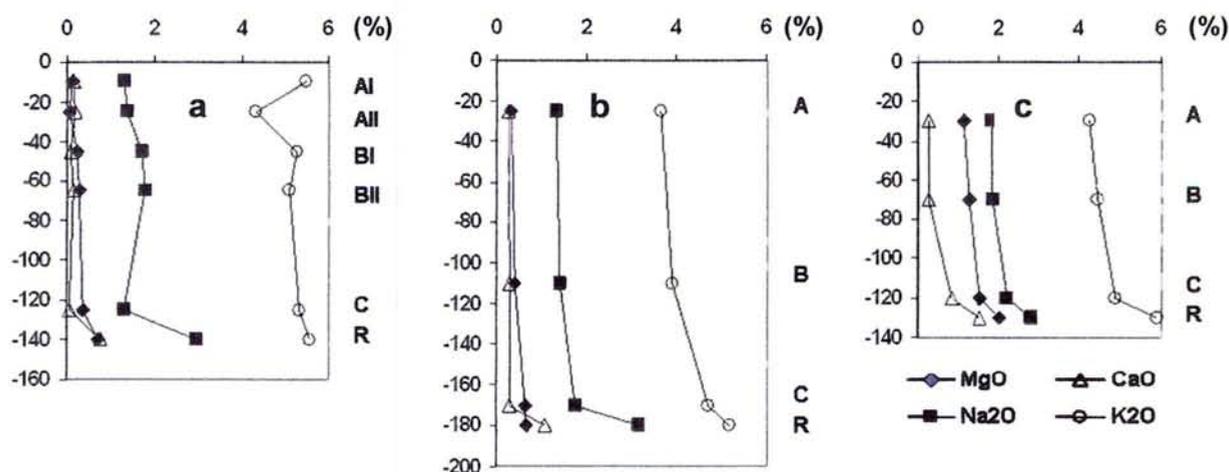


Figure 11: Bilan minéral (isoquartz) pour les trois grandes catégories de sols (Lelong et Souchier, 1970) : a) sols fortement podzoliques et podzols (granites de type I) ; b) sols à podzolation faible et modérée (granites de type II) ; et c) sols bruns acides (granites de type III)

Les Brunisols et les Alocrisols se trouvent à une altitude basse sur tous les substrats granitiques et à plus haute altitude sur les substrats riches. La podzolation se développe à haute altitude sur des substrats pauvres (granites types I et II), mais les Podzosols sont limités à de petites surfaces sur les substrats les plus pauvres (granites type I). De la roche vers l'horizon C, les bilans isoquartz (Lelong and Souchier, 1970a) montrent une perte importante du calcium des plagioclases et de l'hornblende (**Figure 8**).

Sur les granites types I et II, la perte en calcium est quasiment totale sur le profil, tandis que pour les granites type III, à peu près 50% sont perdus. Les pertes en sodium sont aussi observées, mais à un moindre degré. En comparaison, le magnésium et le potassium des minéraux ferro-magnésienne, comme par exemple la biotite, diminuent beaucoup moins sur le profil. Le contenu en feldspaths potassiques diminue faiblement dans le profil. La fraction argileuse est constituée de sericite, de smectite, de vermiculite, des minéraux inter-stratifiés (10-14 Å), ainsi que des minéraux de la famille de la kaolinite (Lelong and Souchier, 1970a). La vermiculite et la smectite dominent la kaolinite pour les granites pauvres (types I et II), tandis que la kaolinite est la fraction prédominante sur les substrats riches (type III). La smectite et la kaolinite sont présentes dans les plagioclases de l'horizon C vers la surface. De l'horizon C vers l'horizon A, le calcium diminue seulement si le granite est riche en cet élément, c'est à dire, riche en hornblende. Le sodium diminue faiblement, lorsque la perte majeure

affecte les minéraux ferro-magnésiens. Les minéraux les plus abondants sont les minéraux interstratifiés et Al-OH-interfoliaire de la vermiculite. Cette évolution est typique des sols développés sur granites hercyniens (Dejou, 1967 ; Robert, 1970).

Les roches granitiques sont souvent altérées sur quelques mètres de profondeur. Une altération profonde pourrait être favorisée par l'hydrothermalisme local (Dahire, 1988 ; El Gh'Mari, 1995 ; Fichter et al., 1998b). L'horizon C est en général autochtone, même si les décapages glaciaires et postglaciaires des sols sur les pentes, ont pu influencer sa composition.

1.4.4.2. SOLS SUR GRÈS

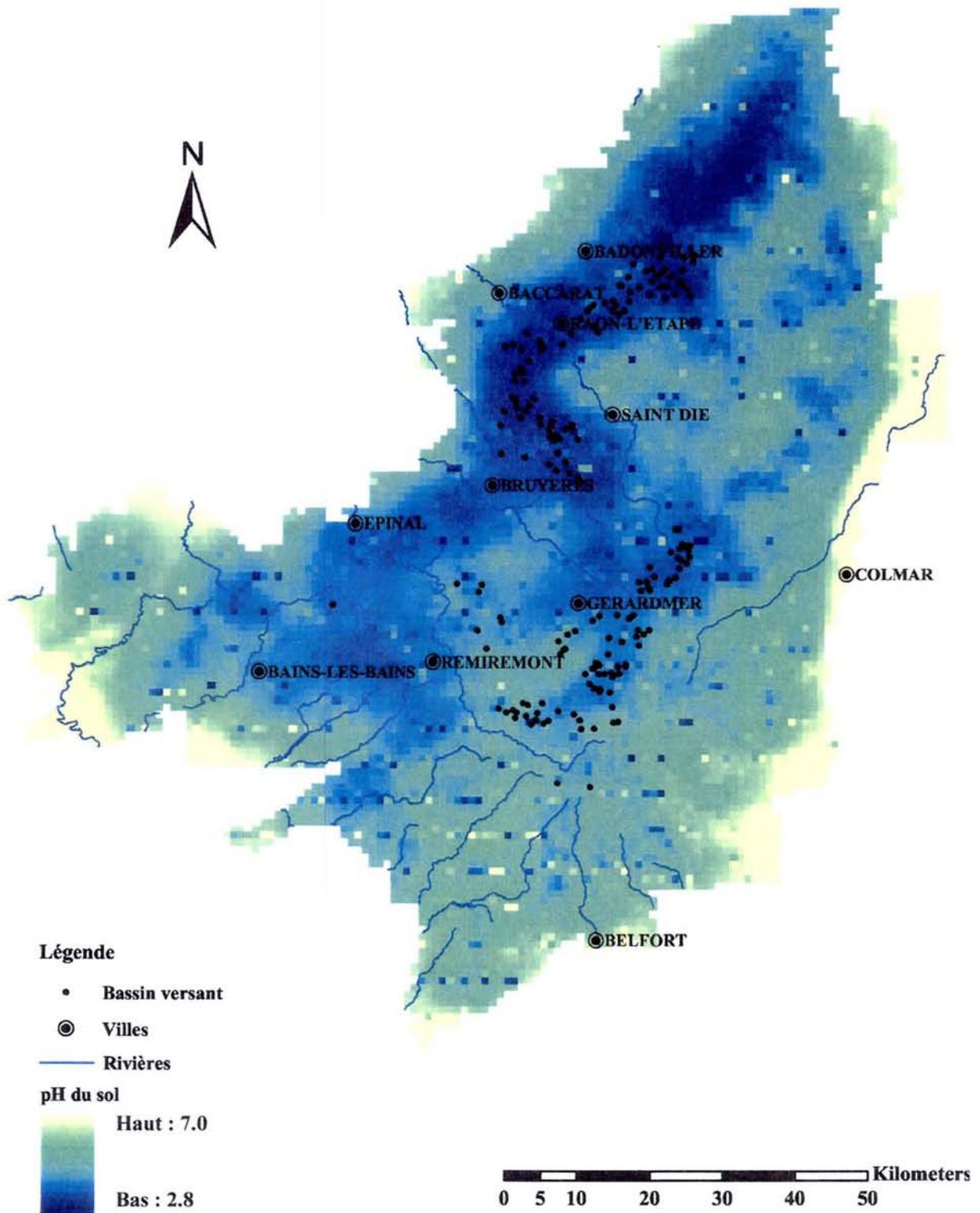
Une caractéristique commune de ces sols est leur très faible taux de saturation ($S/T < 20\%$) lié à la relative pauvreté des différents types de grès en éléments minéraux altérables. L'évolution podzolique du profil est favorisée par des propriétés de la roche mère et par le climat froid et très humide des sommets. La texture grossière du sol est souvent en étroite relation avec celle de la roche mère, et favorise la migration des solutions le long du profil. La faible teneur en fer libre et en argile fine empêche la formation de complexes argilo-humiques. La migration dans le profil de composés organiques acides et agressifs, et la formation d'un humus de type moder, sont favorisées par des faibles teneurs en Ca et Mg. La migration de l'aluminium, du fer et de la matière organique est une caractéristique de ces sols, qui augmente du Podzosol ocrique vers Podzosol durique, et se traduit par la formation d'horizon E (éluvial) et B_s .

Les sols à tendance podzolique dominant donc sur le grès vosgien et le conglomérat qui sont pauvres en minéraux altérables, en argile et de texture grossière et en position topographiques de haut de pente.

Les sols brunifiés sont au contraire, surtout localisés sur les limons et sur les grès arkosiques (de Sénones, intermédiaires et à Voltzia) ou en position topographique de bas de pente (Thomas et al., 1999).

Pour le cadre de cette étude, on ne disposait pas d'une carte des sols qui couvre l'ensemble du massif. En revanche, une carte du pH du sol, déduit des valeurs indicatrices des relevés floristiques (Gégout and Piedallu, 2002) a été mis à notre disposition (**Carte 5**). D'après cette carte, les pH du sols les plus bas, se situent principalement au Nord et Nord-West sur les grès et sur les granites du Nord.

CARTE 5 : pH DU SOL AU PAS DE 1 km², DÉDUIT DES VALEURS INDICATRICES DES RELEVÉS FLORISTIQUES PAR LES TECHNIQUES DU KRIGEAGE (GÉGOUT ET PIEDALLU, 2002)



1.4.5. VÉGÉTATION

La végétation est caractérisée par un étagement altitudinal classique, avec plusieurs grands types de climax climatiques forestiers successifs. Trois grands étages bioclimatiques sont distingués (Dion, 1970 ; 1979 ; Rameau, 1985 ; Timbal, 1979) :

- L'étage collinéen : il occupe toute la partie basse du massif jusqu'à 600 m d'altitude environ. C'est le domaine des hêtraies chênaies ;
- L'étage montagnard : il s'étend de 600 à 1100 m. Il est occupé essentiellement par de la sapinière hêtraie ou la pessière plantée. Cependant, le sapin subsiste souvent seul. La considération économique a amené les forestiers vers l'aménagement des forêts au profit des sapinières pures productives. Sur les versants chauds et sur les sols plus fortement podzolisés, le sapin (*Abies alba*) est parfois remplacé par le pin (*Pinus sylvestris*). L'épicéa (*Picea abies* Karst.) a été largement introduit dans toute la région par des reboisements depuis un siècle (Bonneau et al., 1978) ;
- L'étage subalpin commence par la hêtraie à érable et se termine par des landes et des pelouses. Cet étage est atteint surtout sur des substrats granitiques. La strate herbacée est formée par une flore acidiphile : Myrtille, Fougère aigle, Luzule, Canche, Polytric et Hypnum (Gégout and Piedallu, 2002).

Selon la répartition des principaux types de végétation dans le massif vosgien (**Carte 6**), les peuplements de résineux se situent sur les grès et les granites du Nord. Les forêts de feuillus, ainsi que les forêts mélangées se localisent principalement dans la partie Est et Sud-Est du massif.

Certaines zones largement déboisées de la partie nord du massif résultent des problèmes de santé des forêts, observés depuis 1985 (Thomas et al., 2002). Néanmoins le pourcentage des surfaces déboisées dans ce secteur du massif reste modéré. Dans la partie sud du massif (secteur granitique), les surfaces déboisées sont occupées par des pâturages et leur pourcentage augmente avec l'altitude

Les tourbières sont recensées surtout dans les espaces forestiers en haute altitude et surtout vers la partie sud du massif, qui est la plus humide et qui correspond aux Vosges granitiques (**Figure 12**). Enfin, la surface des tourbières augmente du type I au type III des bassins sur granite (type I : moyenne = 1%, médiane = 0%, varie entre 0 et 22% ; type II : moyenne = 4.5%, médiane = 0%, varie entre 0 et 54% ; type III -moyenne = 6%, médiane = 1.5%, varie entre 0 et 72%).



Figure 12: La tourbière de Mâchais, située à l'est de la Brest (coordonnées en Lambert II : X=944 714, Y=2 344 588)

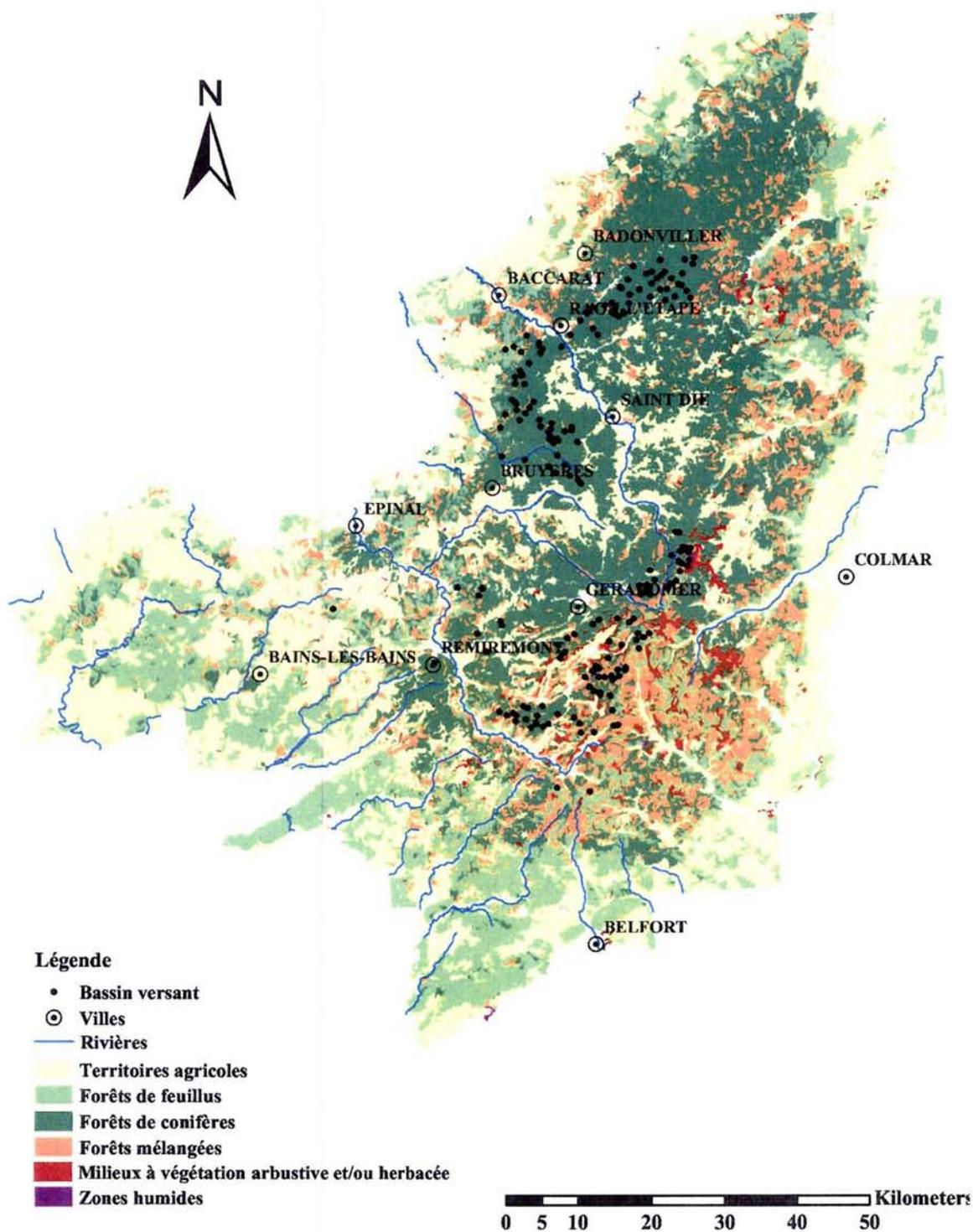
Une baisse de vitalité du sapin et de l'épicéa est observée au début des années 80 dans les Vosges, mais également dans la plupart des massifs montagneux en Europe Centrale. Les symptômes visibles sont la défoliation et le jaunissement des feuillages (Landmann et al., 1993). Le jaunissement, dû à une carence magnésienne, est bien présent dans les Vosges et les Ardennes en altitudes élevées ainsi qu'en plaine (D.E.R.F., 1993).

L'état sanitaire du sapin a été évalué en 1992 par l'Office National des Forêts sur près de 3000 parcelles forestières. La défoliation et le jaunissement ont été estimés en distinguant trois classes de dommages : faibles (moins de 25% de feuillage affecté), moyen (entre 25 et 60% des feuillages affectés) et fort (plus de 60% du feuillage affecté). Les forêts particulièrement marquées par le jaunissement dans les Vosges se situent principalement sur les granites du Nord et, dans un moindre degré, sur les grès (Carte 7).

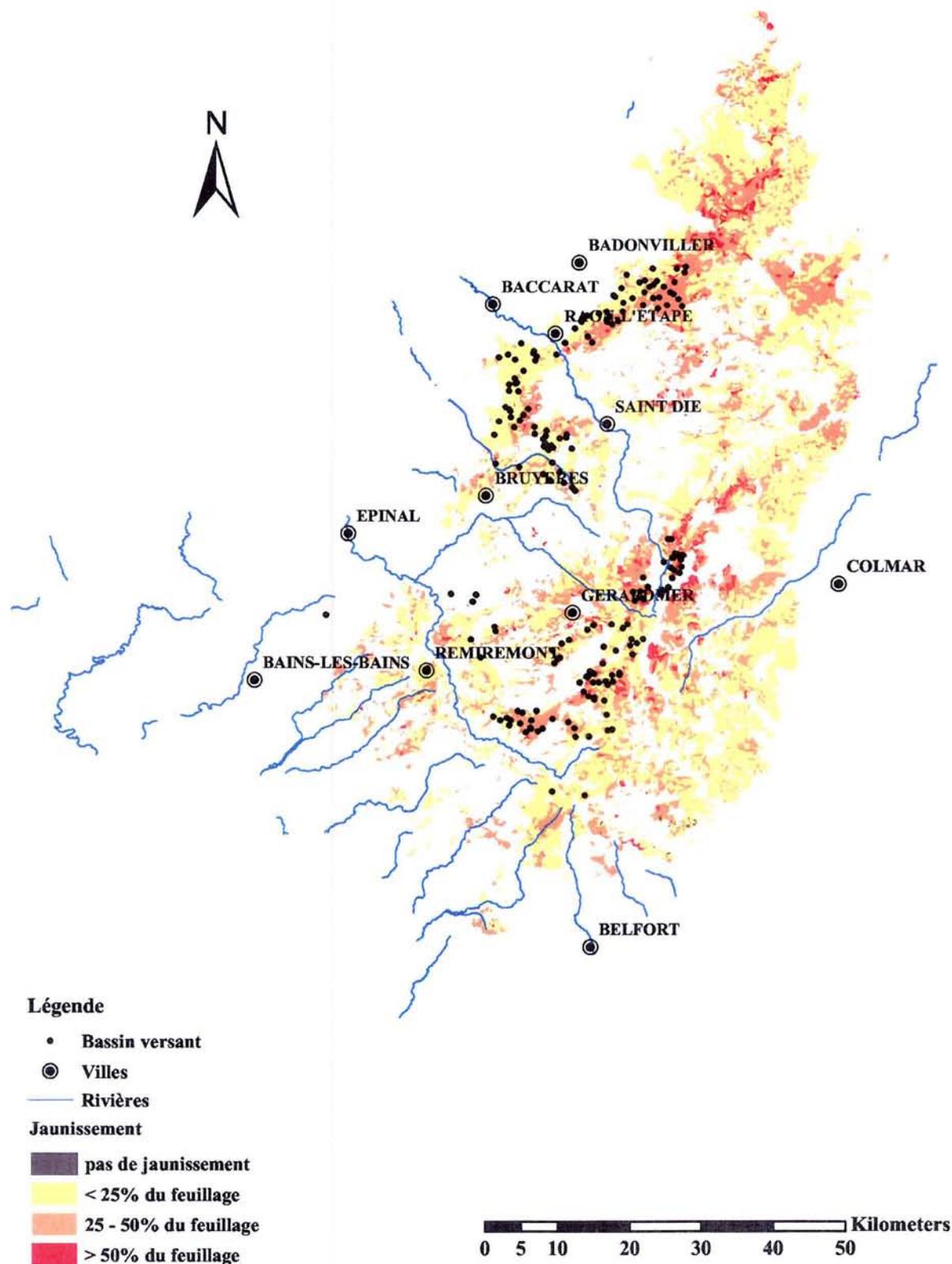
Les études approfondies menées dans le cadre du programme DEFOPRA révèlent plusieurs causes possibles au dépérissement :

- i) les conditions climatiques avec effets et arrières effets de sécheresses répétées (Becker et al., 1995);
- ii) les caractères de station (relief, substrat, sol...) et de peuplement (âge, densité...) (Landmann et al., 1995b) ;

CARTE 6 : PRINCIPAUX TYPES DE VÉGÉTATION DANS LE MASSIF VOSGIEN ÉVALUÉS AU NIVEAU DE PARCELLE FORESTIÈRE (CORINE LAND COVER, IFEN 2000)



CARTE 7 : SYMPTOMES DE JAUNISSEMENT DES AIGUILLES DE RÉSINEUX NOTÉS EN 1992 DANS LES FORÊTS DU MASSIF VOSGIEN SUR CHAQUE PARCELLE FORESTIÈRE (ONF 1992)



iii) les polluants acides, sur des roches et des sols à l'origine déjà pauvres, augmentent aussi les difficultés d'alimentation en éléments minéraux (Landmann et al., 1995a).

Ces facteurs interagissent les uns avec les autres et leur importance varie selon la localisation géographique.

Le rôle largement prépondérant de l'altitude sur le dépérissement masque en réalité l'influence d'autres variables qui lui sont liées et qui sont déterminantes vis-à-vis du fonctionnement biologique de l'arbre (Thomas, 1998). Il s'agit principalement de deux types de facteurs : des facteurs liés au climat et à l'alimentation hydrique des arbres et des facteurs liés à l'alimentation nutritionnelle des arbres.

1.5. SYNTHÈSE DES DONNÉES :

Sans le cadre de ce travail on a étudié la composition chimique des eaux en étiage de 190 bassins versant dans les Vosges. La moitié de ces bassins couvre des substrats granitiques et l'autre moitié respectivement des substrats gréseux. Les informations sur ces bassins sont présentées dans les Annexes 3-23. Les bassins sur chaque substrat géologique ont été regroupés dans trois types, décrits précédemment, selon la composition chimique et minéralogique de la roche (grès et granite) et la position du substrat riche dans le bassin (grès).

La répartition de la surface moyenne, la médiane, les valeurs minimales, maximales et la déviation standard pour chaque type de bassins sur granite sont présentées dans le Tableau 11. Les valeurs médianes pour les trois types de bassins sont inférieures (Type I) ou autour de 50 ha (Types II et III). La présence de quelques bassins de grande taille (>100 ha) dans chaque type de bassin exerce un effet sur les valeurs moyennes qui sont beaucoup plus élevées par rapport à la médiane. La taille moyenne et maximale les plus élevées sont observées sur les bassins de Type III.

Tableau 11 : Valeurs médianes, moyennes, maximales, minimales et déviation standard de la surface pour chaque type de granite

SUBSTRAT	SURFACE (ha)				
	moyenne	médiane	min	max	std
Type I (n=25)	56	34	15	223	52
Type II (n=33)	65	48	11	197	53
Type III (n=37)	99	52	11	498	103

La répartition de la surface moyenne, la médiane, les valeurs minimales, maximales et la déviation standard pour chaque type de bassins sur grès sont présentées dans le Tableau 12. La valeur moyenne est supérieure à 100 ha pour l'ensemble des bassins. Les bassins de Type III sont caractérisés par des valeurs moyenne, minimale et médiane les plus élevées.

Tableau 12 : Valeurs médianes, moyennes, maximales, minimales et déviation standard de la surface pour chaque type de substrat

SUBSTRAT	SURFACE (ha)				
	moyenne	médiane	min	max	std
Type I (n=48)	114	69	16	673	128
Type II (n=29)	163	97	15	772	182
Type III (n=18)	220	144	28	775	198

La distribution des bassins versant et des types de bassins sur granite et grès en fonction des classes de surface et des classes de précipitations moyennes annuelles est présentée dans les Tableaux 13 et 14.

Pour tous les types, la majorité des bassins sur granite sont dans la première classe de surface (<80 ha). Les bassins de type I ont l'effectif le plus élevé dans les classes de précipitations 1 et 4. La distribution de la surface des bassins en fonction de la quantité des précipitations est du type normale pour les bassins de type II, avec les valeurs maximales dans la classe 4. Enfin, l'effectif des bassins présenté principalement dans les classes 4 et 5 de précipitations pour une surface inférieure à 80 ha est de même ordre. L'effectif dans les autres classes de surface de bassins est négligeable. Les bassins de type III sont principalement représentés dans les classes 3-5 avec l'égalité d'effectif, pour une taille des bassins inférieure à 80 ha.

Tableau 13 : Distribution des bassins versant et des types de bassins sur granite en fonction des classes de surface et des classes de précipitations moyennes annuelles

SURFACE (ha)	PRÉCIPITATIONS (mm)																				
	<1620			1620-1740			1740-1860			1860-1980			1980-2100			2100-2200			>2200		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
<80	6	0	0	2	0	2	4	0	5	5	9	5	4	13	5	0	1	3	0	0	2
80-160	0	0	0	0	0	1	1	0	2	1	3	1	0	4	1	0	2	1	0	0	0
>160	1	0	0	0	0	3	0	0	3	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0	0

Sur grès, la majorité des bassins de type I ont une surface inférieure à 180 ha (Tableau 14). Les bassins de type II sont représentés par un effectif équilibré dans les classes de surface du bassin 1, 2 et 4. Autour de la moitié des bassins de type III ont une taille supérieure de 300 ha. D'autre part, la majorité des bassins de type I et type II se situent dans les premiers trois classes de précipitations (<1300 mm), tandis que les bassins de type III sont caractérisé par des précipitations principalement au dessus de 1300 mm.

Tableau 14 : Distribution des bassins versant et types de bassins sur grès en fonction des classes de surface et des classes de précipitations moyennes annuelles

SURFACE (ha)	PRÉCIPITATIONS (mm)																	
	<1100			1100-1200			1200-1300			1300-1400			1400-1500			>1500		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
<60	7	0	0	3	6	0	4	3	1	1	0	2	3	0	1	1	0	1
60-180	3	4	0	3	4	0	4	1	1	0	0	1	3	0	1	5	0	1
180-300	1	1	0	1	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	3	0	0
>300	1	5	1	0	3	1	2	1	2	0	0	2	0	0	1	0	0	1

Une comparaison multiple des moyennes des concentrations en éléments dans les ruisseaux pour chaque type de bassin versant sur granite et sur grès est présentée dans le Tableau 15 et respectivement dans le Tableau 16.

Tableau 15 : Caractéristiques du bassin et concentrations moyennes et pH selon le type du bassin sur granite.

TYPE	PLUIE*	ALTITUDE	CONIFERES	ANC	pH	Ca	Mg	K	Na	Si	SO ₄	NO ₃	Cl	DOC	
	(mm)	MOYENNE													(m)
	(%)	(µeq.l ⁻¹)													(µmol.l ⁻¹)
I (n=25)	1776 ^a	907 ^a	88 ^a	6 ^a	5.51 ^a	33 ^a	20 ^a	8 ^a	71 ^a	116 ^a	46 ^a	33 ^a	47 ^a	71 ^a	
II (n=33)	2007 ^b	938 ^a	72 ^b	-14 ^b	5.28 ^b	20 ^b	12 ^b	4 ^b	55 ^b	102 ^b	40 ^a	24 ^b	35 ^b	53 ^a	
III (n=37)	1934 ^b	1081 ^b	42 ^c	73 ^c	6.43 ^c	44 ^c	29 ^c	9 ^a	66 ^a	109 ^b	35 ^b	31 ^a	39 ^b	83 ^a	

* précipitations moyennes annuelles

Les lettres en indice montrent des différences significatives entre les différents types de bassins selon le test de Tukey ($p < 0.05$) appliqué aux données transformées en log.

Tableau 16 : Caractéristiques du bassin, concentrations moyennes et pH selon le type du bassin sur grès.

TYPE	PLUIE*	ALTITUDE			pH	Ca	Mg	K	Na	Si	SO ₄	NO ₃	Cl	DOC
	(mm)	MOYENNE (m)	CONIFERES (%)	ANC (µeq.l ⁻¹)										
I (n=49)	1281 ^b	596 ^b	98 ^b	4 ^a	5.04 ^a	54 ^a	42 ^a	39 ^a	57 ^a	104 ^a	94 ^a	55 ^a	61 ^a	107 ^a
II (n=28)	1124 ^a	491 ^a	82 ^a	32 ^b	5.59 ^b	58 ^a	40 ^a	44 ^a	64 ^a	124 ^b	84 ^a	38 ^b	69 ^a	56 ^a
III (n=19)	1365 ^b	632 ^b	94 ^b	205 ^c	6.23 ^c	106 ^b	87 ^b	43 ^a	56 ^a	110 ^a	86 ^a	56 ^a	60 ^a	69 ^a

* précipitations moyennes annuelles

Les lettres en indice montrent des différences significatives entre les différents types de bassins selon le test de Tukey ($p < 0.05$) appliqué aux données transformées en log.

A l'intérieur de chaque substrat (grès ou granite), les intervalles de confiance de la moyenne (au risque $\alpha = 5\%$) indiquent des différences significatives pour le pH et l'ANC sur grès ainsi que sur granite.

De la même manière les concentrations en calcium et magnésium sont significativement plus élevées sur les bassins de type III, sur les deux substrats géologiques. D'autre part, on observe une différence significative entre les différents types du bassin sur granites vis-à-vis les concentrations en calcium et magnésium.

Les concentrations en Si et Cl sont significativement plus élevés dans les bassins de type I sur granites et sur les bassins de type II sur grès.

Les précipitations moyennes annuelles et le pourcentage des résineux sont plus élevés pour les bassins de type I sur granites et significativement plus bas pour les bassins de type II sur grès.

2. MÉTHODES

2.1. COMBINAISON GÉOGRAPHIQUE DES DONNÉES À L'AIDE D'UN SIG

L'ensemble des informations est structuré en une base de données, organisée et enrichie pour les objectifs de cette étude au sein d'un Système d'Information Géographique (SIG, ArcInfo8.3). Cette base de données géographiques est composée d'informations « brutes » (pluviométrie, altitude...) et de données « dérivées » (pente, exposition...) calculées par analyse spatiale. Ces données sont d'origine, de résolution et de format différents (Figure 13).

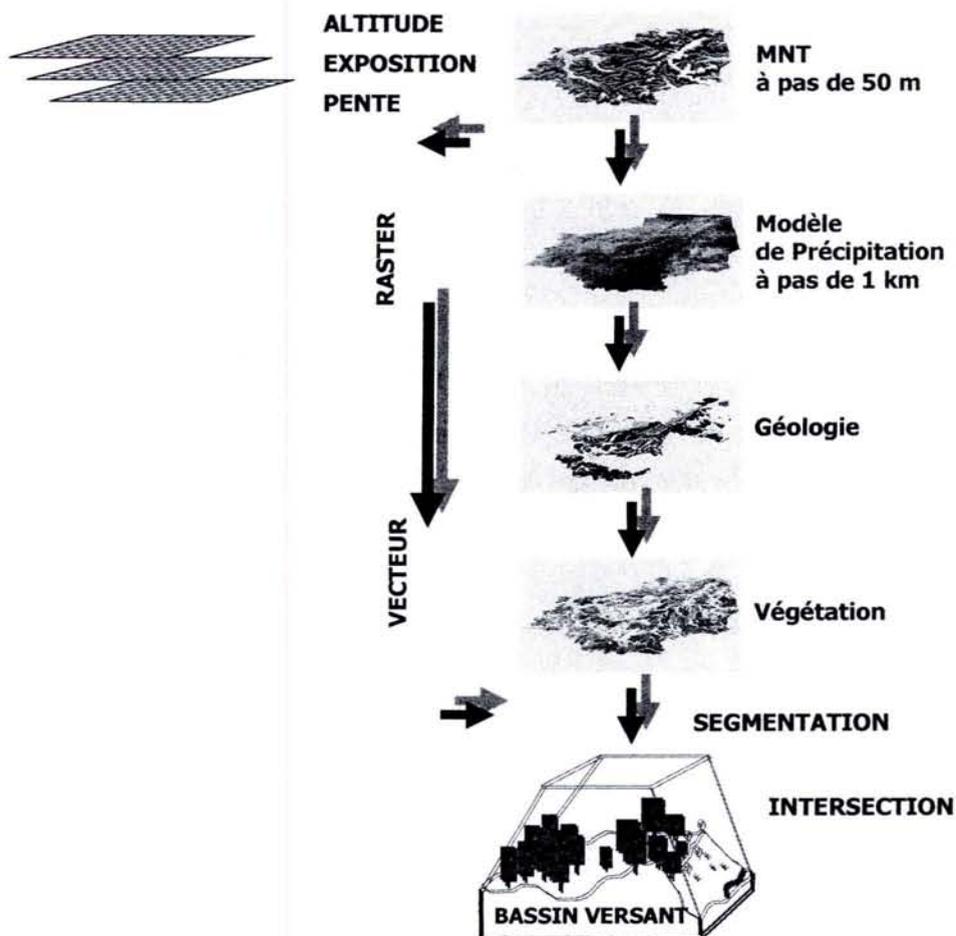


Figure 13 : Schéma d'organisation et traitement des données sous SIG

- Les cartes géologiques numérisées à l'échelle de 1 : 50 000^{ème} ont tout d'abord été corrigées afin d'harmoniser le contenu et les limites de chaque substrat. Trois types de problèmes ont été rencontrés :

- i) des problèmes de nomenclature des substrats sur les différentes feuilles des cartes papiers. Ainsi par exemple les substrats Bramont et Goldbach et les substrats Lac vert et Ventron regroupés sur la carte géologique de BRGM feuille Munster sont répertoriés séparément sur les autres feuilles (**Figure 14**) :
- ii) des problèmes de limites des substrats Bramont-Goldbach sur les cartes de BRGM feuille Munster (1976) et la carte de Hameurt (1967) sur le même secteur. Ainsi sur la carte de Hameurt pour le même secteur on différencie de deux autres substrats – granite d'Oderen et granite de la Schlucht, les limites du granite du Bramont étant clairement définies.
- iii) des problèmes d'échelle entre les deux cartes : la carte géologique du BRGM feuille Munster étant en 1 : 50 000^{ème}, tandis que la carte de Hameurt est en 1 : 100 000^{ème}.

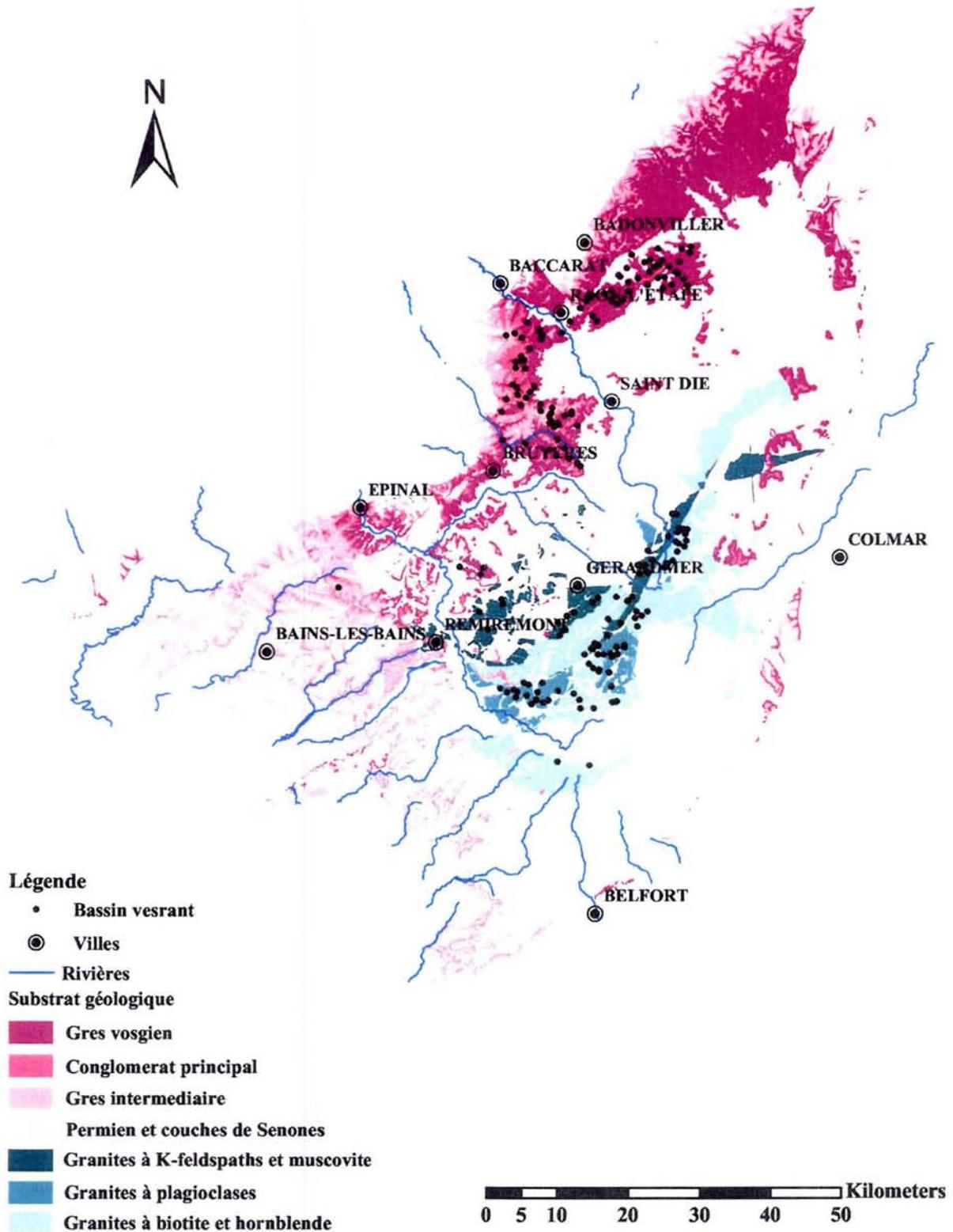
Une classification des roches est établie sur la base de leur composition minéralogique (granites) et de leur richesse relative en minéraux altérables (grès). Les formations glaciaires ont été considérées comme des substrats géologiques à part entière. Cette classification nous a permis d'effectuer un regroupement d'unités cartographiques et une simplification de la carte géologique (**Carte 8**). Ainsi, pour la roche mère des substrats granitiques, on retient 3 type de roches : granites riches en feldspaths potassiques et muscovite, granites riches en plagioclases, granites riches en biotite et hornblende. Pour la roche mère des substrats gréseux on a retenu : les grès de Sénones, le grès vosgien, le grès intermédiaire et le conglomérat ;

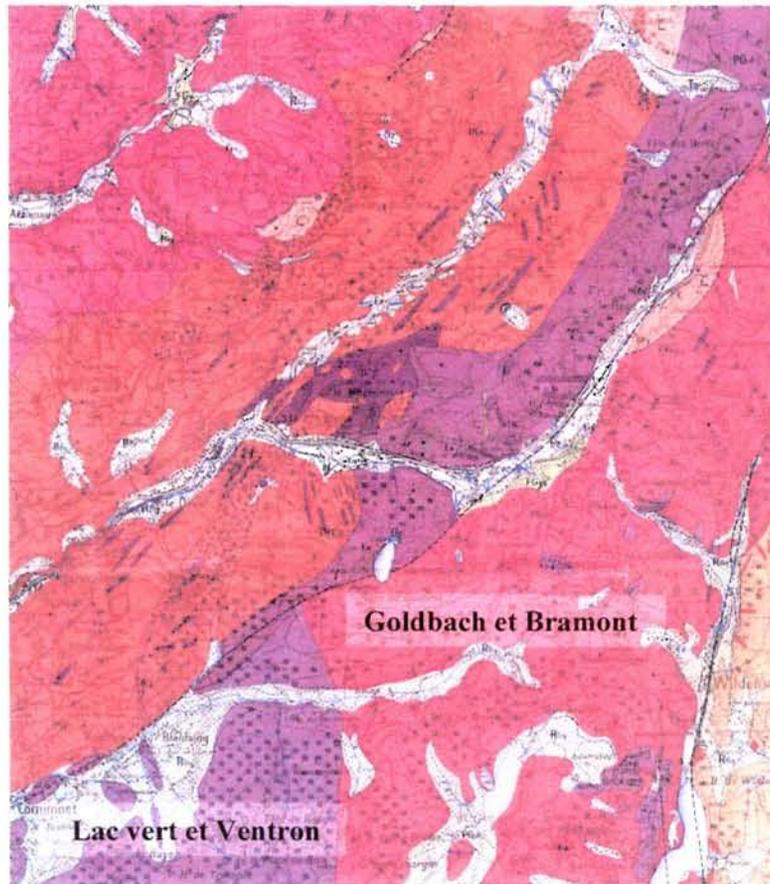
- Les points de prélèvement d'eau des ruisseaux et les analyses chimiques et minéralogiques des roches sont numérisés ;

- Les paramètres du relief, les données climatiques et les informations concernant la végétation forestière existent déjà sous une forme numérique.

Chacun des thèmes ainsi recueillis constitue une couverture thématique spécifique au sein du Système d'Information Géographique Arc Info.

CARTE 8 : CARTE GÉOLOGIQUE SIMPLIFIÉE DU MASSIF VOSGIEN ISSUE DU REGROUPEMENT DES SUBSTRATS DANS CE TRAVAIL ET DES CARTES GÉOLOGIQUES AU 1: 50 000^{ème}





BRGM, 1976, feuille Munster 1/50 000^{ème}



Hameurt, 1967, 1/100 000^{ème}

Figure 14 : Correction et uniformisation des cartes géologiques

La nature géométrique des informations contenues dans chaque couverture est différente d'un thème à l'autre :

- Données ponctuelles pour les points d'exutoire des bassins versants, et des analyses minéralogiques et chimiques de la roche ;
- Données surfaciques pour les données géologiques et forestières ;
- Données pixelisées pour le relief et le climat.

Ces données sont projetées dans un même système de coordonnées géographiques de référence, le système Lambert II. Pour pouvoir croiser ces informations, il nous faut les ramener à un même niveau de résolution spatiale. La méthode utilisée est la combinaison géographique des couvertures thématiques par Unité Spatiale d'Intégration (USI). La méthode comprend : (i) une définition et un découpage de l'espace en USI et (ii) a posteriori, une combinaison spatiale des données.

2.1.1. DÉFINITION DES UNITÉS SPATIALES D'INTÉGRATION (USI)

Les analyses chimiques, mesurées à l'exutoire d'un bassin versant présentent des données ponctuelles. Les concentrations des éléments à l'exutoire sont considérées comme des variables intégratrices d'un espace géographique, puisqu'elles sont un résultat des mécanismes qui se sont produits à l'amont du prélèvement sur l'ensemble du bassin versant (Hornung et al., 1995 ; Phillips, 1987 ; Probst et al., 1990a).

Un algorithme topographique appliqué au Modèle Numérique du Terrain (MNT) permet de générer automatiquement le contour des bassins versants à partir des points d'exutoire (Arc Info routines). Le MNT se présente sous la forme d'une grille dont chaque cellule est renseignée par une valeur altitudinale. En comparant la valeur de chaque cellule avec celle de ses plus proches huit voisines, il est possible de définir le sens de l'écoulement des eaux. On détermine alors l'ensemble des cellules dont les eaux se concentrent précisément au point d'exutoire et qui composent le bassin versant. Ceci permet d'obtenir le dessin de contour du bassin versant, le calcul de sa surface et du son périmètre.

L'Unité Spatial d'Intégration est utilisée pour définir une surface représentative d'un processus spatial et pour tenir compte des interactions entre les éléments et le milieu physique. Dans le cas des analyses portant sur l'acidité des eaux, l'USI correspond à l'unité élémentaire de fonctionnement, le bassin versant (Girard et al., 1989 ; Hugget, 1975 ; King et al., 1992). L'USI peut être définie a priori.

Il s'agit par exemple d'une maille carrée au sein de laquelle on calcule la valeur moyenne de chacune des variables concernées provenant des différentes couches.

Dans l'analyse sur le dépérissement des forêts, la forme de l'USI est déterminée par la résolution des données relatives à la végétation, c'est à dire la parcelle forestière.

2.1.2. COMBINAISON SPATIALE DES DONNÉES

En croisant la couverture des USI ainsi définies avec les différentes couvertures thématiques, on calcule le pourcentage de surface des différents caractères des couvertures thématiques au sein de chaque USI.

Le croisement de la couverture des USI avec les cartes géologiques et celle des peuplements permet d'estimer le pourcentage de surface concerné par chaque type substrat, par chaque type de végétation au sein de l'USI (Chery, 1990).

Les valeurs pluviométriques pixellisées sont obtenues après croisement de la couverture thématique avec les couvertures des barycentres correspondant à chaque bassin versant.

Le croisement de la couverture des USI avec l'ensemble des variables topographiques pixellisées, permet de calculer les valeurs minimales, maximales et moyennes pour l'altitude, la pente et l'orientation.

Le cas de calcul de la valeur moyenne de l'orientation est particulier. L'orientation de la pente est une variable continue dont les valeurs varient de 0 à 360 degrés. Ce fait impose une transformation en deux variables de la pente en radians ($\sin\phi$ et $\cos\phi$) et la moyenne angulaire se calcule comme suit (Batschelet, 1981 ; Jammalamadaka and Sengupta, 2001 ; Mardia, 1972):

$$\begin{aligned} \Phi &= \arctan (Y/X) \text{ si } X > 0 \\ &180^\circ + \arctan (Y/X) \text{ si } X < 0 \end{aligned} \quad (27)$$

Soit Φ est l'angle moyen en degrés et

$$X = 1/n (\cos\phi_1 + \cos\phi_2 + \dots + \cos\phi_n) \quad (28)$$

$$Y = 1/n (\sin\phi_1 + \sin\phi_2 + \dots + \sin\phi_n) \quad (29)$$

La méthode de combinaison géographique des couvertures thématiques par USI présente plusieurs avantages (Thomas et al., 1996 ; Thomas, 1998). Elle permet :

- de combiner des informations d'origine et de résolution diverses ;
- de ramener toutes les données à un même niveau de résolution spatiale qui pour nous est le bassin versant élémentaire ;
- de transformer certaines variables qualitatives comme la géologie, en variables quantitatives se présentant sous la forme d'un pourcentage de surface au sein de l'USI.

2.2. ANALYSES STATISTIQUES

Si le SIG est très performant dans les domaines de gestion et d'analyse spatiale de plusieurs sources de données, il ne permet que très peu d'analyses statistiques. Elles ont donc été réalisées à l'aide d'un logiciel spécialisé plus performant - SAS (Statistique Analyses System) (SAS Institute Inc., 1987).

L'étude de la composition chimique (concentration molaire mesurée en étiage) des eaux a porté sur l'analyse du pH, de l'ANC, du Ca, du Mg, du K, de Na, des SO₄, des NO₃, du Cl, de la Si en fonction des variables du milieu, telles que, la minéralogie, la couverture forestière, le climat, les variables topographiques, la taille du bassin versant etc.

Le choix de l'analyse statistique est bien entendu, guidé par le type d'information dont on dispose et par le caractère quantitatif ou qualitatif des variables explicatives et à expliquer. Cette analyse, réalisée en utilisant les procédures SAS (SAS Institute Inc., 1987), repose sur :

- (i) Une analyse de variance (ANOVA) et des testes de comparaison multiple (test de Tukey) des concentrations dans les ruisseaux, pour les trois types de bassins versants dans les deux groupes de substrats (grès et granites) ;
- (ii) Une Analyse des Composantes Principales (ACP) des variables du milieu et des concentrations dans les ruisseaux, utilisée pour tester la colinéarité des variables ;
- (iii) Une utilisation du modèle linéaire pour expliquer la composition chimique de l'eau en fonction des caractéristiques du milieu. La procédure PROC REG du SAS a été utilisée pour ce but.

Pour la modélisation de la concentration d'un élément donné dans les ruisseaux sur granites, seuls les minéraux contenant cet élément ont été utilisés (par exemple anorthite, hornblende et apatite pour le calcium).

Le test-t a été utilisé pour tester les coefficients de régression. Le test-F peut aussi être utilisé dans ce but, car pour le calcul des sommes des carrés de Type II (partiales) associés aux coefficients estimés dans le modèle, le teste-F est égale au teste-t au carré. Le coefficient de détermination (R^2) est utilisé comme un critère standard de succès prédictif du modèle, qui est une conception largement utilisée dans la modélisation des écosystèmes. Seuls les régresseurs avec un effet significatif ($p < 0.05$) ont été sélectionnés. Le nombre des régresseurs dans les modèles établies est restreint à 3, vu le faible nombre des bassins, pour chaque type de bassins sur les deux substrats. Bien plus, une augmentation de nombre des régresseurs n'augmente qu'avec quelques pourcents la variabilité expliquée par le modèle.

Le QQ-plot (Quantile to Quantile Plot) est utilisé avec l'objectif de tester la conformité entre la distribution empirique des variables et leurs distributions théoriques données. Nous l'avons appliqué au test de conformité à la distribution normale.

L'étude de la homogénéité de la variance des résidus par voie graphique a fourni une estimation de la validité de l'analyse statistique réalisée. Le moyen traditionnel pour détection des « outliers » consiste en étude des résidés. Cette étude est réalisée par voie graphique en utilisant le plot des résidus contre les valeurs prédites par le modèle. La difficulté vient du fait que les résidus ne sont pas toujours estimés avec la même précision. Pour cela on a utilisé les résidus studentisés, obtenus des valeurs des résidus divisées par leurs erreurs standarts. Les bassins versants apparus comme outliers dans les différents modèles ont été examinés en particulier. Lorsque on n'a pas trouvé une explication de ce fait, on a soustrait ces bassins du modèle.

2.3. GÉNÉRALISATION SPATIALE DES MODÈLES STATISTIQUES

Des relations entre la composition chimique des eaux et les variables de milieu, avec des taux de validité acceptables étant établies pour chaque type de bassin versant ou de roche, il est tentant de les généraliser spatialement sur un plus large secteur. Il convient donc de vérifier que le modèle établi localement se vérifie lorsqu'on l'applique à l'ensemble d'une région. Si ce n'est pas le cas, l'identification des causes est nécessaire (Lagacherie, 1992).

La généralisation des modèles statistiques est tentée sur l'ensemble des substrats granitiques ou gréseux, ainsi que sur l'ensemble du massif Vosgien. La généralisation est basée sur la transposition directe à l'ensemble des bassins versants d'une région, de la méthode utilisée pour les différents types de substrats étudiés (Bloschl and Sivapalan, 1995 ; Pilgrim, 1983). Cette généralisation est permise puisque l'acquisition des données est de même précisions et de même résolution entre les modèles établis par type de substrat et les modèles généraux.

RELATION ENTRE LA COMPOSITION
CHIMIQUE DES EAUX SUR SUBSTRATS
GRANITIKUES ET LES VARIABLES DU MILIEU

Annexe 1 : Nédeltcheva, Th., Piedallu, C., Gégout, J.C., Stussi, J.M., Boudot, J.P., Angeli, N., Dambrine, E., 2005. Influence of granite mineralogy, rainfall, vegetation and relief on streamwater chemistry (Vosges Mountains, north-eastern France), *Chemical Geology* (in press)(p. 170).

INTRODUCTION

L'objectif de cette étude a été de décrire la variabilité de la chimie des eaux drainant différents substrats granitiques dans la partie sud-ouest des Vosges. Pour cela, la chimie des eaux a été mesurée à l'exutoire de quatre-vingts quinze ruisseaux en période d'étiage. Les ruisseaux étudiés couvrent une surface totale de 7300 ha et drainent principalement des bassins forestiers.

L'origine des informations concernant la composition minéralogique des granites, la végétation, le climat (les précipitations) et le relief a été déjà commentée dans la deuxième partie de ce travail (p.30). Ces informations ont été spatialisées et intégrées par un Système d'Information Géographiques (SIG). Une analyse de régression multiple a été ensuite menée, dans le but de mieux identifier, les facteurs environnementaux les plus fortement liés à la composition chimique des ruisseaux.

1. RESULTATS

Les eaux drainent une large gamme de compositions minéralogiques dans une même lithologie granitique. Ces eaux sont collectées dans une surface géographique limitée, mais avec un fort gradient de précipitations.

D'une façon générale, ce sont des eaux diluées, oligotrophes, mais qui couvrent une vaste gamme de concentrations pour chaque élément (e.g. Ca varie entre 6 et 83 $\mu\text{mol.l}^{-1}$; pH varie entre 4.3 et 7 unités). Enfin, les concentrations en carbone organique dissous (COD) sont en dessous de 1 mg.l^{-1} pour 77% des bassins, mais peuvent atteindre une valeur extrême de 7.47 mg.l^{-1} . On n'a pas observé un effet de présence ou un effet de la surface occupée par des tourbières dans le bassin sur ces concentrations.

Le diagramme de stabilité pour les ruisseaux étudiés est présenté sur la Figure 15.

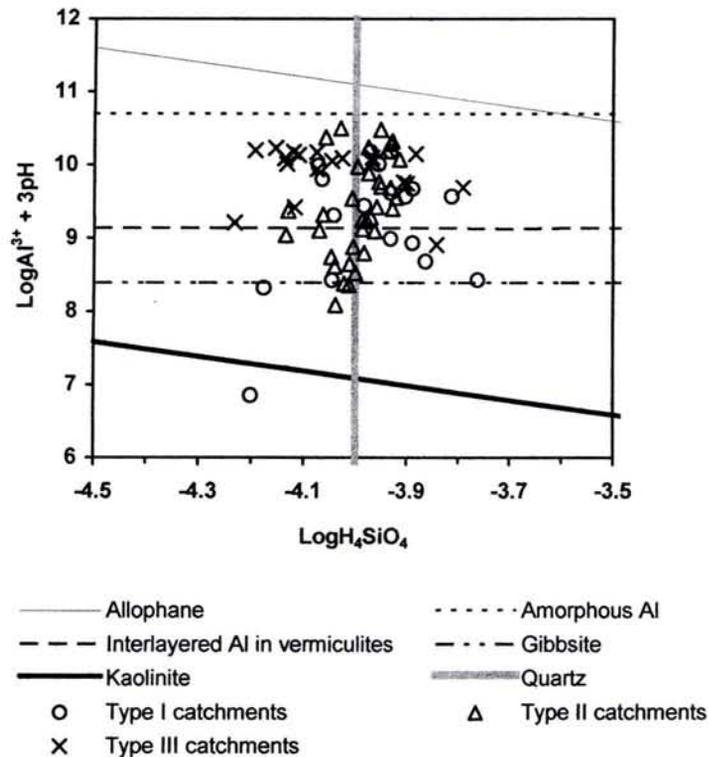


Figure 15: Diagramme de stabilité de la composition chimique des eaux. Les constantes d'activité ionique sont calculées à 25 °C (Bilinski et al., 1990 ; Gustafsson, 2005 ; Su et al., 1995 ; Tagirov and Schott, 2001)

Dans ce diagramme, les eaux se trouvent dans le champ de stabilité de la kaolinite, mais l'activité de H_4SiO_4 n'est pas liée au pH ni à l'activité d'aluminium (**Figure 15**). Ce résultat n'est pas en accord avec un contrôle simple de la chimie des eaux par une phase aluminosilicatée.

Les concentrations en cations des ruisseaux sont corrigées par les apports dûs aux pluies (Meybeck, 1986). On a utilisé des concentrations moyennées des pluies sur quatre ans, mesurées dans quatre sites dans les Vosges (Dambrine et al., 1995a). Suite à cette correction, la contribution des pluies est estimée de 3 à 50% des concentrations en Ca dans les ruisseaux (35% en moyenne), de 2 à 40% des concentrations en Mg (26% en moyenne) et de 8 à 94% des concentrations en Na (49% en moyenne).

Le tableau 13 présente la matrice de corrélation des éléments chimiques de l'eau entre eux et avec les variables du milieu. Plusieurs groupes d'ions sont corrélés, (Bourrié, 1978, Probst et al., 1987). Ainsi, le chlorure est positivement corrélé au sodium, magnésium et calcium. Calcium et potassium sont positivement corrélés. La silice est positivement corrélée avec le sodium. DOC est faiblement négativement corrélé avec les sulfates et les nitrates.

Ces eaux, prélevées en étiage, ont percolé dans les sols et ont subi un long contact avec l'altérite, essentiellement dans la partie basse du bassin.

Ainsi, on peut s'attendre à ce qu'elles expriment le potentiel d'altération de l'altérite dans le bassin. Bien que les Vosges aient été exposées aux dépôts atmosphériques acides depuis longtemps, ces dépôts ont progressivement baissés depuis les années 80 (Ulrich and Williot, 1993). De ce fait, le pH et l'ANC des ruisseaux, sont surtout liés aux cations alcalins et alcalino-terreux (K, Na, Ca, Mg) issus d'altération et peu aux SO_4 ou à la somme SO_4+NO_3 .

Plusieurs variables environnementales sont corrélées (**Tableau 17**).

Les précipitations moyennes annuelles sont positivement corrélées à l'altitude moyenne du bassin versant négativement corrélées au pH et aux concentrations en Si, Na et SO_4 .

Les concentrations en SO_4 sont négativement corrélées à l'altitude moyenne du bassin et positivement corrélées avec le pourcentage relatif des résineux.

Aucune de ces variables n'est corrélée avec la taille du bassin.

Tableau 17: Matrice de corrélation pour la composition chimique des eaux et les caractéristiques des bassins. Les valeurs présentent le coefficient de corrélation de Pearson (r), n = 95 et p < 0.05.

CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES DES EAUX													CARACTÉRISTIQUES DU BASSIN VERSANT				
													Surface	Altitude	Pente	Pluie	Conifères
													(ha)	(m)	(°)	(mm)	(%)
Al	Cl	Ca	K	Mg	Na	NO3	Si	SO4	pH	ANC	Corg						
Al	1.00	-.24	-.64	-.42	-.62	.01	-.12	.05	.08	-.79	-.56	.09	-.17	-.17	-.23	-.06	0.29
Cl		1.00	.41	.23	.52	.43	.23	.16	.33	.23	.22	-.02	.15	-.18	.04	-.18	0.12
Ca			1.00	.44	.80	.23	.28	.09	.14	.81	.80	-.11	.25	-.03	.30	-.03	-0.17
K				1.00	.49	.15	.21	.11	.04	.49	.45	-.04	.15	.04	.00	-.03	0.12
Mg					1.00	.07	.18	-.09	.11	.70	.70	-.02	.25	-.02	.15	-.02	-0.12
Na						1.00	.05	.85	.17	.38	.36	-.03	.20	.09	-.22	-.69	-0.15
NO3							1.00	-.08	.28	.07	-.02	-.28	-.14	-.06	.41	-.06	0.11
Si								1.00	.19	.22	.23	-.04	.20	.04	-.35	-.64	-0.05
SO4									1.00	-.16	-.26	-.32	-.25	-.76	.25	-.36	0.54
pH										1.00	.85	-.04	.34	.24	.09	-.15	-0.39
ANC											1.00	.00	.41	.33	-.03	-.23	-0.43
Corg												1.00	.01	.34	-.41	.04	-.28
Surface													1.00	.12	.11	-.08	-0.09
Altitude*														1.00	-.30	.17	-0.69
Pente**															1.00	.30	0.19
Pluie***																1.00	-0.03

* Altitude moyenne du bassin (m) ; ** Pente moyen (°) et ***Précipitations moyennes annuelles (mm)

COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX SUR SUBSTRATS GRANITIQUES

**1.1. COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX ET DES VARIABLES ENVIRONNEMENTALES
CORRESPONDANT AUX TYPES DE GRANITE**

Une comparaison multiple des moyennes des concentrations en éléments dans les ruisseaux pour chaque type de bassin versant est présentée dans le Tableau 14.

Les concentrations en Na, K et NO₃ sont significativement plus basses pour les bassins de type II (Tableau 18).

Tableau 18 : Caractéristiques du bassin et concentrations moyennes et pH selon le type du bassin.

TYPE	ALTITUDE		CONIFERES (%)	ANC		Ca	Mg	K	Na	Si	SO ₄	NO ₃	Cl	DOC
	PLUIE* (mm)	MOYENNE (m)		($\mu\text{eq}\cdot\text{l}^{-1}$)	pH									
I	1776 ^a	907 ^a	88 ^a	6 ^a	5.51 ^a	33 ^a	20 ^a	8 ^a	71 ^a	116 ^a	46 ^a	33 ^a	47 ^a	71 ^a
II	2007 ^b	938 ^a	72 ^b	-14 ^b	5.28 ^b	20 ^b	12 ^b	4 ^b	55 ^b	102 ^b	40 ^a	24 ^b	35 ^b	53 ^a
III	1934 ^b	1081 ^b	42 ^c	73 ^c	6.43 ^c	44 ^c	29 ^c	9 ^a	66 ^a	109 ^b	35 ^b	31 ^a	39 ^b	83 ^a

* précipitations moyennes annuelles

Les lettres en indice montrent des différences significatives entre les différents types de bassins selon le test de Tukey ($p < 0.05$) appliqué aux données transformées en log.

Les intervalles de confiance de la moyenne (au risque $\alpha = 5\%$) indiquent des différences significatives pour le pH, l'ANC et les concentrations en Ca et Mg pour les trois types de bassins. Les valeurs les plus élevées sont observées pour les bassins de type III (Tableau 18 et Figure 16). En revanche une différence pour les concentrations en K est observée entre le type II et les types I et III (Figure 16).

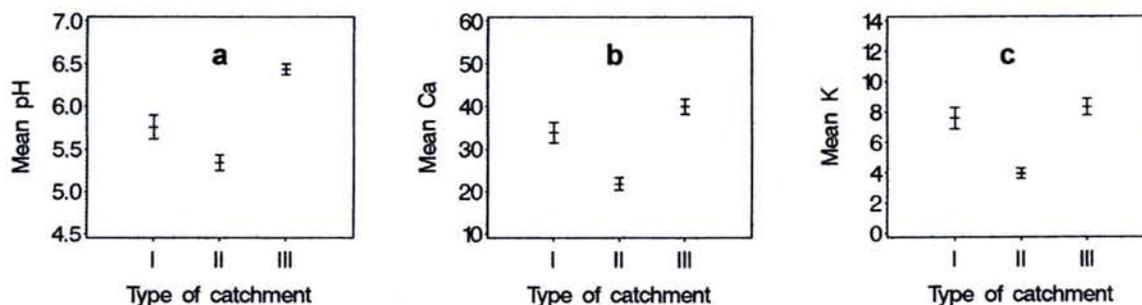


Figure 16: Comparaisons multiples des moyennes des pH et des concentrations en ions pour chaque type de bassin versant (Tukey test) : a) pH ; b) Ca ; c) K.

Les concentrations en Si et Cl sont significativement plus élevés dans les bassins de type I. Les précipitations moyennes annuelles et le pourcentage des résineux sont plus élevés pour les bassins de type I.

1.2. COMPOSITION CHIMIQUE DES RUISSEAUX SELON LA MINÉRALOGIE DES GRANITES ET LES VARIABLES DU MILIEU

En considérant l'ensemble des données ainsi que individuellement chaque type de bassin versant, la distribution des concentrations a été reliée à celle de quelques grands facteurs de l'environnement mis en évidence par l'analyse de régression multiple.

On n'a pas trouvé de variables environnementales qui pouvaient expliquer les concentrations de NO_3 dans les ruisseaux.

Les concentrations des sulfates varient négativement avec l'altitude moyenne, ce qui explique 58% de la variabilité. L'altitude moyenne du bassin versant et les précipitations moyennes annuelles expliquent ensemble 63% de la variabilité (**Figure 17a**). Ce modèle surestime les concentrations en sulfates pour les granites de type II. Une combinaison des précipitations avec le pourcentage des résineux explique 41% de la variabilité. Néanmoins, la composition des granites ne semble pas d'avoir un effet spécifique sur les concentrations de SO_4 .

Les concentrations en chlorure sont mieux expliquées par les précipitations moyennes ($R^2 = 0.20$). En utilisant la variable « précipitation moins l'évapotranspiration », pour tenir compte des effets de concentration par évaporation, on n'arrive pas à améliorer le modèle sur le chlorure.

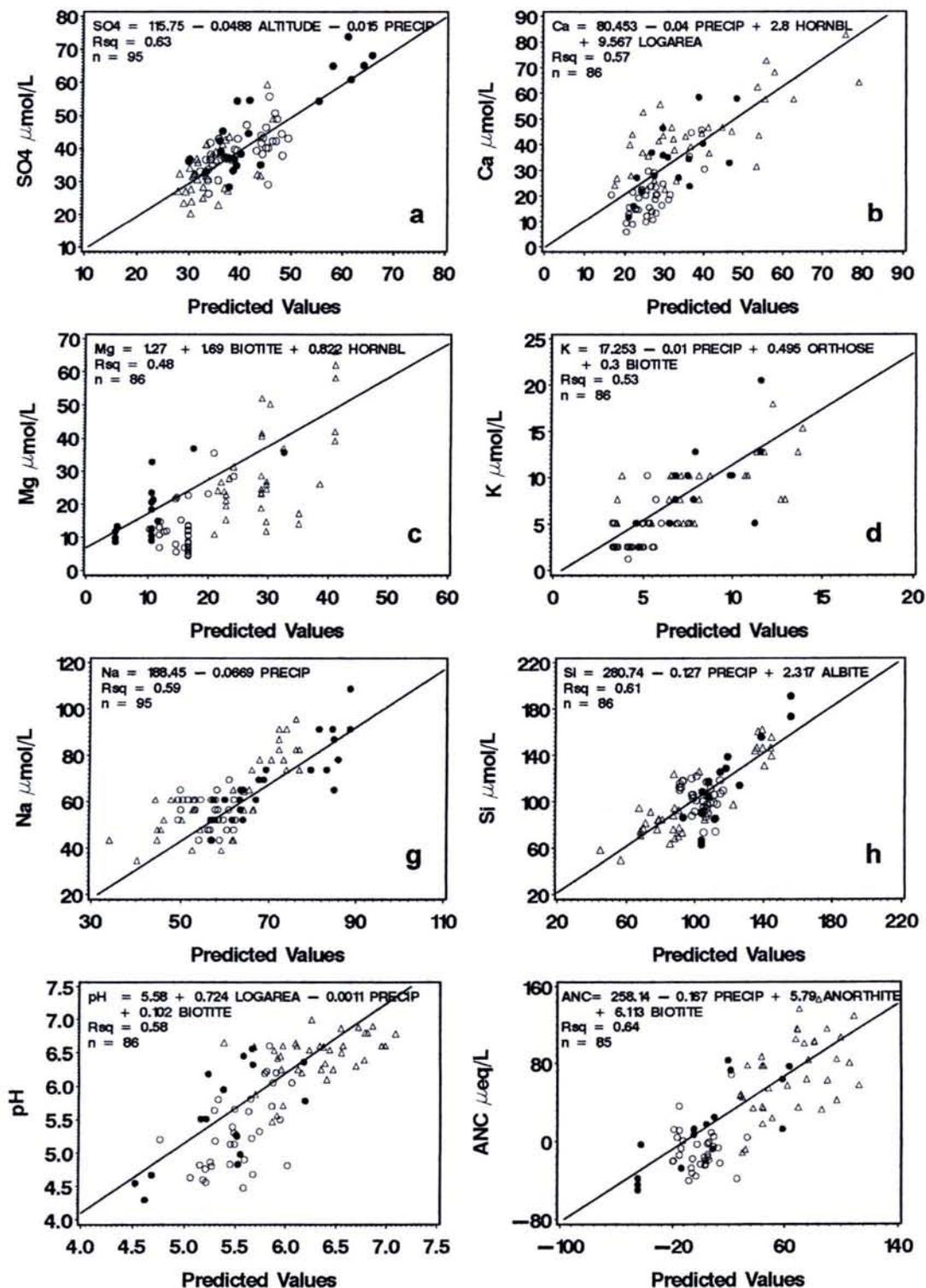


Figure 17: Relation entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites des modèles, obtenus en utilisant une régression linéaire : a) SO_4^{2-} ; b) Ca ; c) Mg ; d) K ; e) Na ; f) Si ; g) pH et h) ANC pour l'ensemble des bassins. Symboles : points noirs : bassins de type I ; points vides : bassins de type II ; triangles : bassins de type III.

Calcium: pour les granites de type I, qui sont très pauvres en calcium, les précipitations moyennes annuelles sont le seul facteur explicatif, négativement corrélées avec les concentrations en calcium dans les ruisseaux (**Figure 18a**). Dans les bassins de types II et III, les concentrations en Ca sont positivement corrélées avec le contenu d' hornblende dans la roche et le logarithme de la taille du bassin (**Figures 18c et 18e**). Néanmoins, dans la base de données des bassins de type II, si on considère uniquement des bassins purs sur les substrats de type II (cherchant à éviter l'effet des mélanges des substrats des différents types), les concentrations en calcium sont mieux prédites par le logarithme de la taille du bassin ($R^2 = 0.56$). En utilisant toute la base, les concentrations en Ca sont premièrement liées au pourcentage d'hornblende dans la roche et secondairement au logarithme de la taille du bassin et à la quantité des précipitations. Toutefois, les concentrations du calcium pour les bassins de type II et de type III sont surestimées par le modèle global (**Figure 17b**).

Magnésium : Les concentrations en magnésium sont positivement corrélées avec le contenu en biotite pour les types I et III et en hornblende pour les types II et III. Si dans la base des bassins de type I on n'utilise que les bassins « purs », en évitant les mélanges avec les substrats des autres types, les concentrations en magnésium sont mieux prédites par la quantité de la pluie ($R^2 = 0.62$). Les concentrations en magnésium dans les ruisseaux sont négativement corrélées à la quantité de la pluie (type I) (**Figures 18b**), et positivement corrélé avec le logarithme de la taille du bassin et le pourcentage de minéraux altérables tels que la biotite et l'hornblende (type II et III) (**Figure 18d et 18f**). En utilisant toute la base de données (**Figure 17c**), les concentrations en magnésium sont liées aux teneurs en biotite et hornblende dans la roche. Ici aussi, on revient au cas précédent, ce modèle global surestime les concentrations en magnésium pour les bassins de type II. Le fait d'utiliser les concentrations en calcium et magnésium corrigées par les apports atmosphériques, ne change pas les variables explicatives du modèle et n'améliore pas les modèles établis précédemment.

Sodium : Le sodium dans les ruisseaux est lié à la quantité des précipitations (type I et III) et à la teneur en albite de la roche (type III) ou à la taille du bassin (type II) (**Figures 19a, 19c et 19e**). En utilisant toute la base, Na est fortement lié aux précipitations mais les concentrations en Na dans les bassins de type III sont sous estimées (**Figure 17g**). Après correction des apports atmosphériques de sodium, les quantités de pluie reste le facteur majeur dans le modèle pour les bassins de type I. Le contenu en sodium du granite explique respectivement 13 et 67 % de la variabilité de la concentration de sodium corrigée par la pluie pour les types I et III.

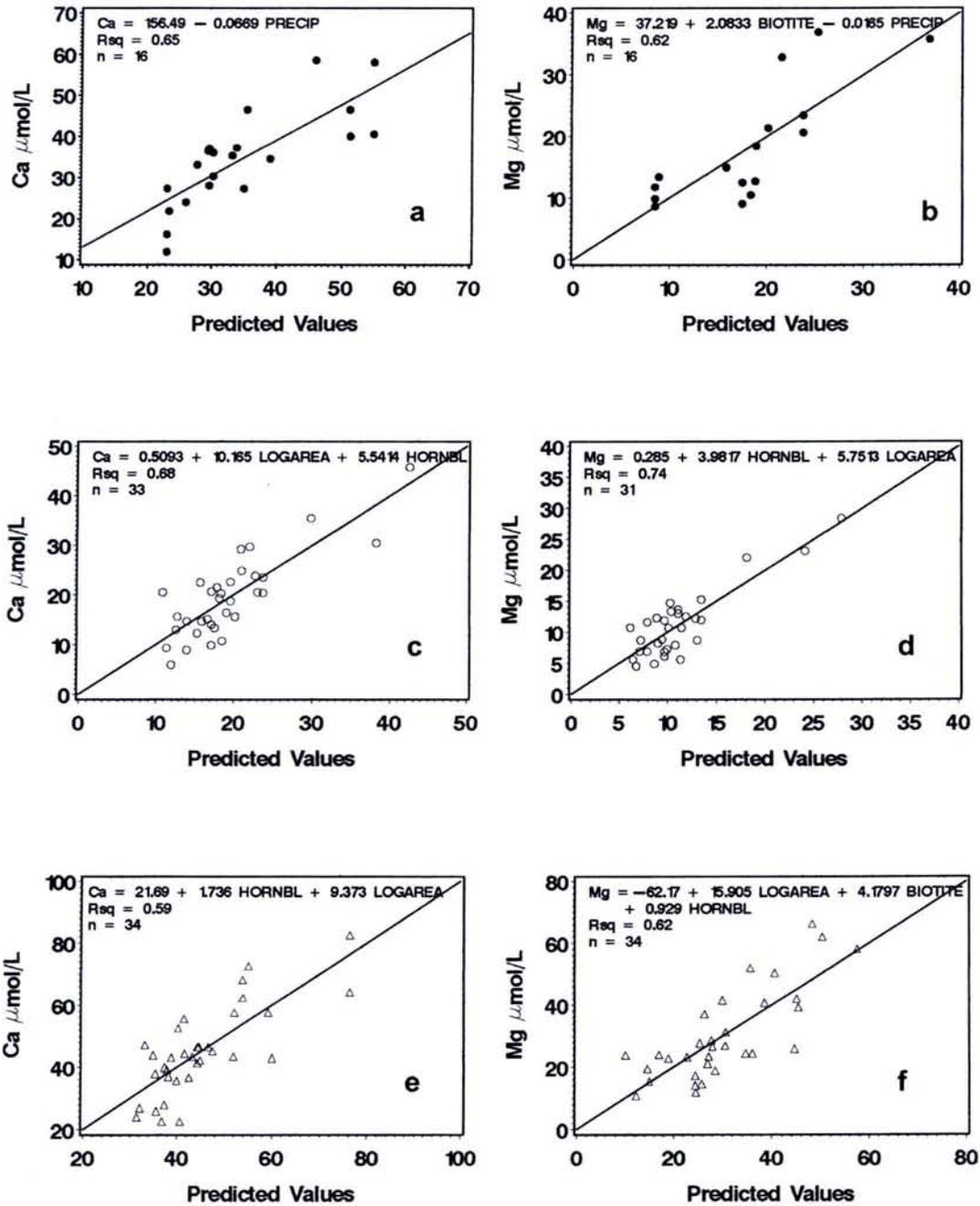


Figure 18: Relation entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites des modèles du calcium et du magnésium, obtenus en utilisant une régression linéaire (précipitations en mm ; teneur en minéraux en % ; altitude en m ; surface en ha. Symboles : points noirs : bassins de type I ; points vides : bassins de type II ; triangles : bassins de type III.

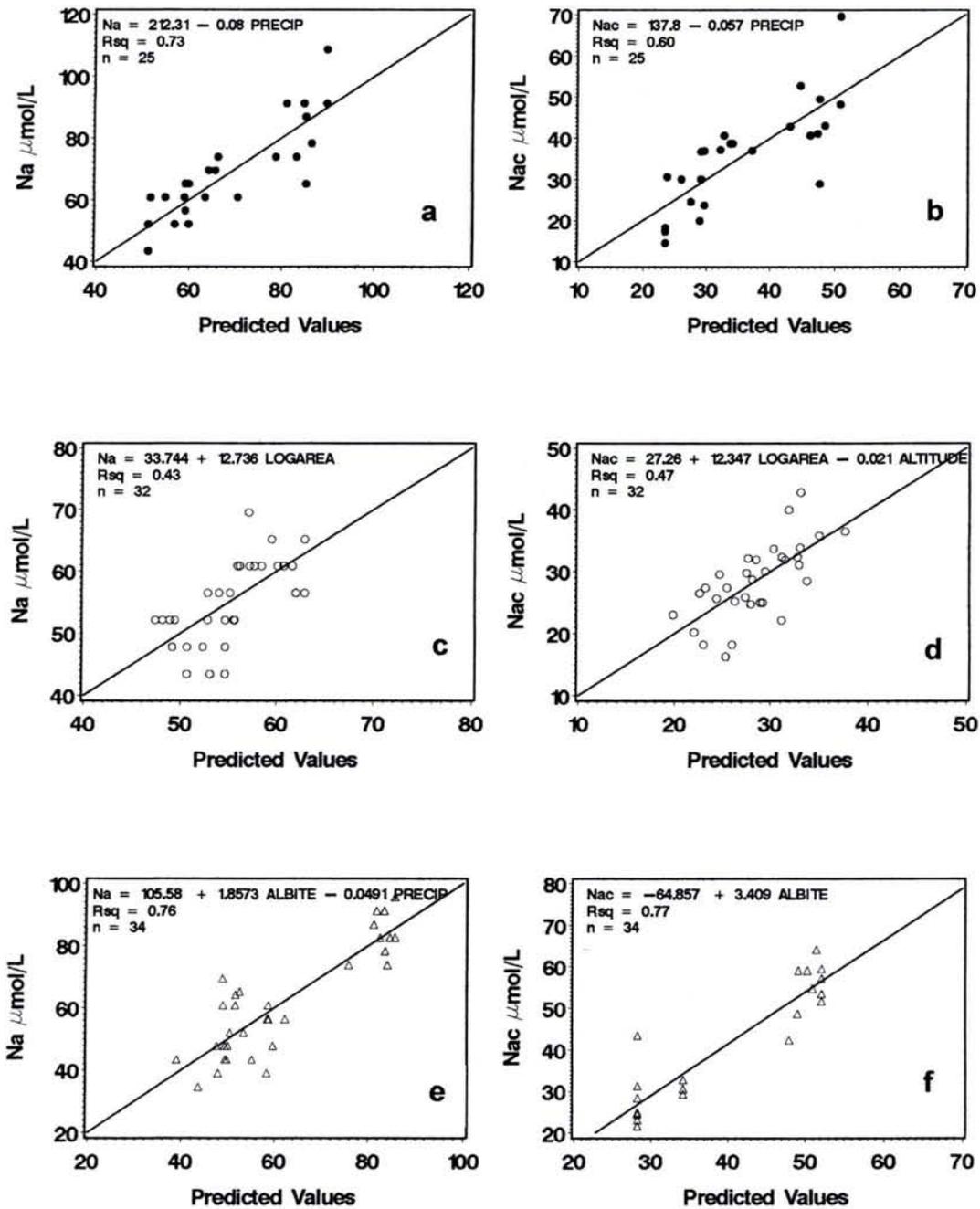


Figure 19: Relation entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites des modèles du sodium et du sodium corrigé par la pluie, obtenus en utilisant une régression linéaire (précipitations en mm ; teneur en minéraux en % ; altitude en m ; surface en ha. Symboles : points noirs : bassins de type I ; points vides : bassins de type II ; triangles : bassins de type III.

Potassium : Les concentrations en potassium dans les ruisseaux sont toujours fortement positivement corrélées aux teneurs en feldspath potassique des granites (**Figures 20a, 20c et 20e**). En plus de ce qui a été dit précédemment, le contenu de muscovite explique 21% de la variabilité pour les bassins de type I. On note également, que les ruisseaux drainant les substrats complexes, couvrant les granites de type I, mais aussi une proportion faible des granites de type III, sont caractérisés par un pourcentage plus élevé de biotite et ont des concentrations du potassium plus basses que celles qui drainent les substrats « pur ». En utilisant toute la base de données (**Figure 17d**), la concentration en potassium dans les ruisseaux est négativement liée à la quantité de pluie et positivement liée au contenu en feldspath potassique et en biotite dans la roche. Néanmoins, sur l'ensemble des modèles, la présentation graphique montre une distribution des concentrations en potassium par tranches de classes, qui soulève la question de la précision des analyses chimiques de potassium dans les ruisseaux.

Silice : La silice dans les ruisseaux est d'abord liée aux quantités de pluie (type I et type III) (**Figure 20b**) au contenu d' hornblende (type II) (**Figure 20d**) ou d'albite (type III) (**Figure 20f**) dans la roche, mais aussi à la taille du bassin (type II). En combinant toute la base de données, la quantité de pluie et le contenu d'albite expliquent respectivement 49% et 12% de la variabilité (**Figure 17f**).

pH : La quantité de la pluie et de la biotite ensemble expliquent 68% de la variabilité du pH des ruisseaux drainant les granites de type I (**Figure 21a**). Pour les granites de types II et III (**Figure 21c et 21e**), le pH est expliqué principalement par la taille du bassin (53% et 40% de la variabilité expliquée), et deuxièmement, par le contenu en hornblende (13 et 9% de la variabilité expliquée). En utilisant toute la base, environ 59% de la variabilité de pH est expliquée par trois variables : les précipitations moyennes annuelles, le logarithme de la surface du bassin et le contenu en biotite du granite (**Figure 17g**). Biotite et anorthite sont interchangeable puisque en remplaçant le contenu de la biotite par l' anorthite dans ce modèle, 57% de la variabilité est expliquée. Ce modèle, néanmoins, surestime les valeurs du pH pour les bassins de type II.

ANC : La quantité de la pluie et de la biotite ensemble expliquent 69% de la variabilité du ANC dans les ruisseaux pour les bassins de type I (**Figure 21b**). Pour les bassins de type II et III, l'ANC est expliqué principalement par la taille du bassin et aussi par la quantité de la pluie et le contenu en hornblende dans la roche (**Figure 21d et 21f**). En utilisant toute la base (**Figure 17h**) autour de 65% de l'ANC des ruisseaux est expliqué par trois variables : les précipitations moyennes annuelles et le

contenu en biotite et en anorthite du granite. Ce modèle une fois de plus surestime les valeurs de l'ANC pour les bassins de type II.

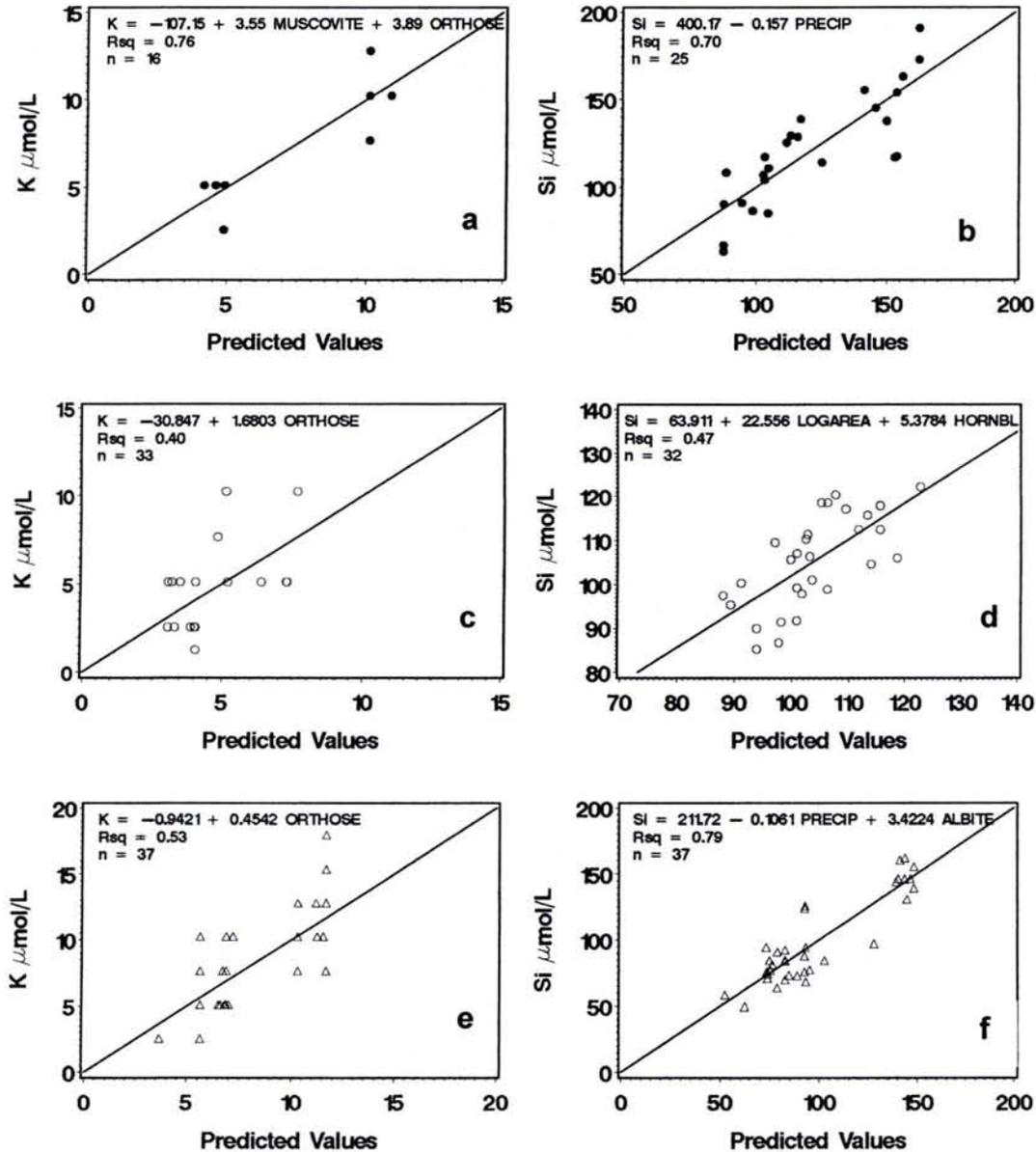


Figure 20: Relation entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites des modèles du potassium et de la silice, obtenus en utilisant une régression linéaire (précipitations en mm ; teneur en minéraux en % ; altitude en m ; surface en ha. Symboles : points noirs : bassins de type I ; points vides : bassins de type II ; triangles : bassins de type III.

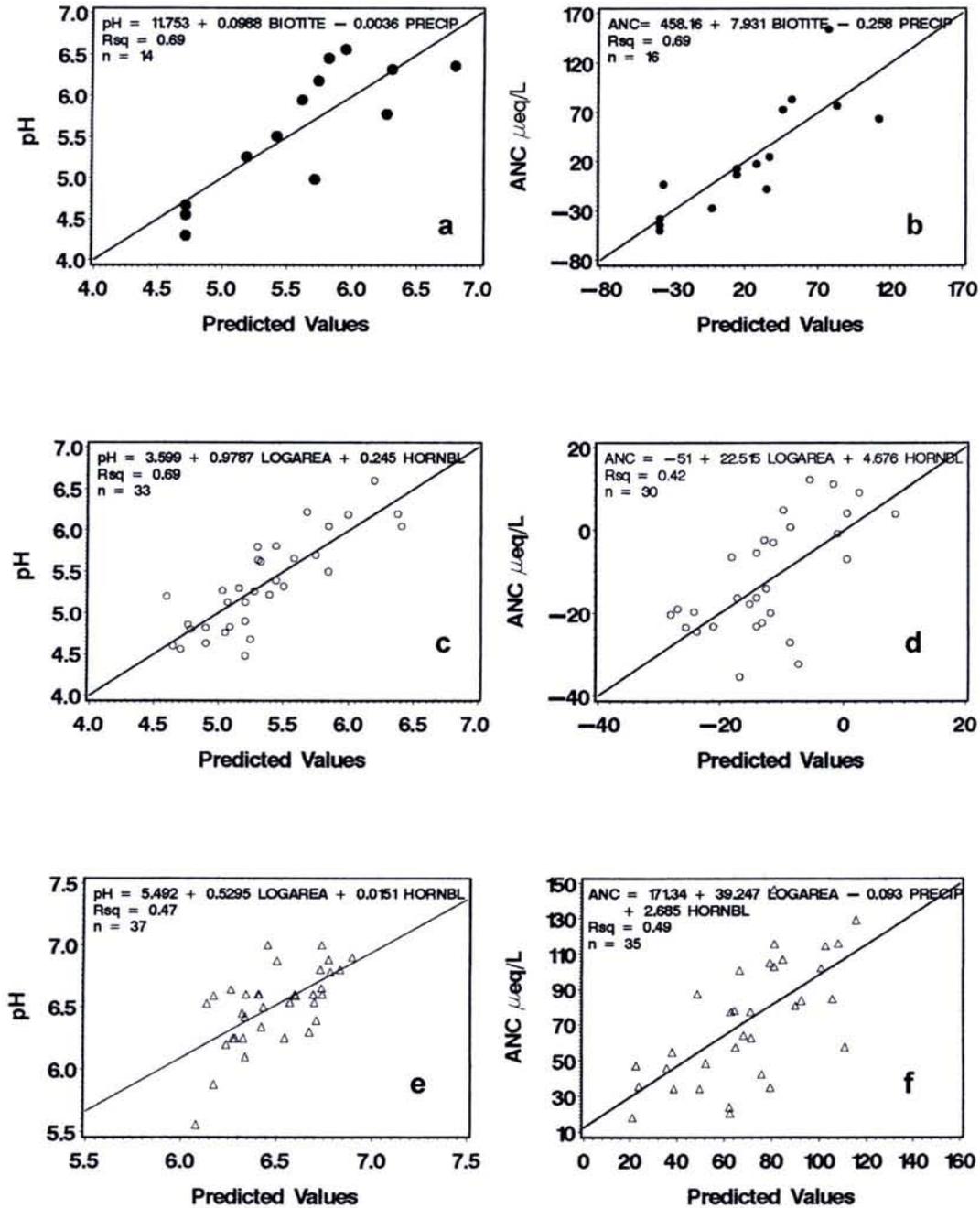


Figure 21: Relation entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites des modèles du pH et de l'ANC, obtenus en utilisant une régression linéaire (précipitations en mm ; teneur en minéraux en % ; altitude en m ; surface en ha. Symboles : points noirs : bassins de type I ; points vides : bassins de type II ; triangles : bassins de type III.

2. DISCUSSION

Les bassins étudiés drainent une vaste gamme de composition minéralogique dans une même lithologie des granites. De manière générale, la minéralisation des ruisseaux est négativement corrélée aux précipitations moyennes annuelles tandis qu'avec l'altitude cette corrélation est faible. Quatre raisons peuvent expliquer ce fait :

- Les concentrations en sulfates et calcium dans les pluies diminuent lorsque la quantité de la pluie augmente. Cela est lié au fait que les précipitations augmentent, mais la pollution atmosphérique diminue vers le Sud du massif car les principales sources de pollution restent au nord des Vosges ;

- La réserve en minéraux altérables du sol et de l'altérite est épuisée par l'effet cumulé des fortes précipitations, c'est pourquoi le dégagement relatif des éléments minéraux est proportionnellement limité. Lorsque la disponibilité des minéraux est limitée, les concentrations sont diluées par la quantité d'eau filtrante, qui à son tour, varie en fonction de la quantité de pluie. Cela explique la relation forte observée entre la concentration des éléments et les précipitations moyennes annuelles sur les granites les plus pauvres (type I), pour lesquelles la quantité de minéraux altérables est déjà naturellement basse dans la roche. En revanche, cette relation est beaucoup moins forte pour les ruisseaux drainant les granites les plus riches (type III) ;

- Le temps de résidence de l'eau dans l'altérite diminue lorsque la quantité des précipitations annuelles augmente. Plusieurs auteurs (Soulsby et al., 1999 ; Wolock et al., 1997) suggèrent que le temps moyen de résidence peut réagir comme un contrôle de premier ordre sur les concentrations des eaux des ruisseaux. Le fait que les concentrations des ruisseaux, augmentent avec la taille du bassin versant est aussi en accord avec un effet du temps de résidence. Cela est valable pour les bassins monolithologiques dans chaque type, mais aussi pour les bassins couvrant plusieurs lithologies dans le même type.

Si on ignore les surfaces touchées par les failles géologiques, l'épaisseur du sol et respectivement le temps de résidence de l'eau doivent généralement augmenter avec la taille du bassin (Burgman et al., 1987 ; Phillips and Stewart, 1990). Néanmoins, les eaux ont été prélevées en étiage. Ainsi, pour une même lithologie, l'effet de la taille du bassin sera plutôt lié au drainage d'eau prévenant des altérites profondes, moins épuisées en minéraux altérables ;

• Les concentrations des solutions du sol contribuent à un certain degré aux concentrations des eaux. L'évapotranspiration, qui est négativement corrélée à la quantité de la pluie, concentre les solutions du sol mais n'affecte pas les réservoirs profonds. Les solutions du sol et des eaux ont été mesurées et des bilans ont été calculés pour trois sites sur granite : les deux premiers (bassin de Strengbach et le bassin de Louhbach) situés sur le granite de type I (Ahmed et al., 1993b ; Dambrine et al., 1995a ; Dambrine et al., 1995b ; Probst et al., 1990a) et le troisième, le bassin de Gemaingoutte, situé sur granite de type III (granite des Crêtes et gneiss) (Ahmed and Ranger, 1994). Dans le bassin de Strengbach, le rapport entre les concentrations des sols à la profondeur des racines et les concentrations dans les eaux sont de l'ordre de : Na=56%, K=114%, Si=61% et le pH augmente de 4.4 dans la solution du sol à 6.5 dans le ruisseau. Les mêmes rapports pour le bassin de Louhbach sont : Na =103%, K=115%, Si=70% et le pH dans la solution du sol a été de 4.25, tandis que le pH du ruisseau augmente à 5.9. Pour le site de Gemaingoutte le rapport est : Na=37%, K=33%, Si=70% et le pH augmente de 4.5, dans la solution du sol à la profondeur des racines, à 7 dans le ruisseau. Prenant en compte ces trois études, entre 60 et 70 pourcents de la concentration en silice dans les ruisseaux est acquise dans la zone des racines. De la même manière, entre 56 et 100% de sodium dans les ruisseaux est déjà présent dans la solution du sol sur les granites de type I, tandis que la solution du sol contribue de 37% à la formation des concentrations dans les ruisseaux sur le type III. Cette différence pour les granites de type III, peut être due au fait que ces granites sont plus riches en calcium qu'en sodium au niveau des teneurs dans les plagioclases, et d'autre part le sodium peut être facilement piégé dans la smectite des granites de type III. Ce fait témoigne d'une plus forte contribution des précipitations sur la quantité de sodium dans les ruisseaux pour les bassins de type I que ceux du type III. En contraste, une partie de potassium est piégée en profondeur.

Les concentrations en éléments alcalins et alcalino-terreux des ruisseaux sont fortement liées à la richesse du granite en minéraux altérables, lorsque ces minéraux sont encore disponibles en quantité importante dans les horizons du sol. Ni les concentrations en sodium, ni celles du calcium ne sont liées au contenu en plagioclase dans les ruisseaux drainant les granites de type I, probablement parce que le taux de variation de contenu en plagioclase dans les roches n'est pas suffisamment important. Les concentrations du calcium sont principalement liées au contenu d'hornblende dans les ruisseaux des bassins de type II et III, qui dépendent de la présence de ce minéral dans les granites de type III. Les concentrations en potassium sont principalement liées à la richesse de la roche en feldspaths potassiques. La biotite n'entre pas dans les modèles explicatifs des concentrations en potassium.

Néanmoins, une exception est observée : la biotite intervient comme un facteur secondaire dans le modèle général du magnésium. Or, les concentrations en potassium dans les solutions du sol pour le type I sont similaires et même plus élevées que celles des ruisseaux. Plusieurs explications peuvent être données. L'altération de la biotite dans la saprolite peut libérer du fer et du magnésium des feuillets octaédriques, mais la libération de potassium peut être limitée par la déposition des oxydes du fer sur les bords du cristal, ainsi inhibant la progression de l'altération ultérieure. Alternativement, le potassium libéré par l'altération peut être piégé par les vermiculites, qui ont comme origine les transformations de la biotite dans les sols (Malstrom and Banwart, 1997).

La concentration en silice est liée aux précipitations (type I et III), à la taille du bassin (type II), et au contenu d'hornblende (type II) ou d'albite (type III) de la roche. La silice est fortement corrélée au sodium, mais n'est pas corrélée aux autres cations, ni à leur somme. Cela pourrait être expliqué par : (1) le fait que calcium, magnésium et potassium, contrairement au sodium sont retenus par échange cationique dans les sols, et par la végétation ; (2) la contribution différentielle de la silice et des cations alcalins et alcalino-terreux aux néoformations des argiles (Meilhac and Tardy, 1970). Néanmoins, on n'a pas observé de contrôle de la composition chimique des eaux par une phase aluminosilicatée : soit parce que la précipitation est trop lente, soit parce que les diagrammes de stabilité des eaux ne nous permettent pas l'identification simultanément de plusieurs contrôles, chacun se produisant à l'échelle d'un seul minéral (Boucheta et al., 1992).

Les concentrations des cations alcalins et alcalino-terreux ainsi que le pH sont plus bas dans les ruisseaux drainant les substrats de type II, qui sont plus riches en minéraux altérables que les granites de type I. Bien que les modèles reliant la chimie des eaux avec la composition minéralogique des granites soient trouvés pour les cations alcalins et alcalino-terreux pour chaque type, les modèles globaux surestiment systématiquement les concentrations de ces éléments pour les granites de type II (exception faite du K). Des études détaillées du bassin de Strengbach, basé sur un granite de type I (Probst et al., 1992) ont montré que la neutralisation des eaux se produit dans la saprolite profonde et est liée à un temps de résidence de l'eau dans le bassin de trois ans (Ladouche, 1997). Sur ce type de granite, la taille du bassin n'influence pas, ou a une influence faible, sur les concentrations dans les ruisseaux. Cela est lié à une plus faible variabilité de la taille des bassins sur ce type par rapport aux deux autres.

La taille du bassin influence fortement la concentration des éléments dans les ruisseaux drainant les substrats de type II. D'autre part, la présence des couches compactes imperméables proches de la

surface du sol est décrite surtout dans la partie sud du massif, sur des bassins de type II et III (Mansuy, 1992). Ces couches peuvent être à l'origine des écoulements préférentiels latéraux, ainsi diminuant le temps de contact et la neutralisation des eaux dans le sol. On ne disposait pas d'une carte des formations superficielles, d'où la difficulté dans l'estimation de leur extension et leur épaisseur dans le secteur d'étude. Néanmoins, nous supposons que la différence entre les bassins de type I et II est surtout liée au temps différents de résidence de l'eau.

Enfin, une preuve directe sur la profondeur du sol n'a pas pu être donnée, car on ne disposait pas d'une carte complète du sol qui couvre la zone d'étude en entier.

Les facteurs influencent le pH et ANC sont une combinaison des facteurs qui affectent les concentrations minérales dans les eaux.

3. CONCLUSION

L'objectif de cette étude a été d'analyser la variation spatiale de la composition chimique en étiage sur différents substrats granitiques.

Les résultats montrent qu'entre 40 et 79% de la variabilité de la composition chimique des eaux, et du pH, peuvent être expliquée par trois facteurs majeurs : les précipitations moyennes annuelles, la proportion des différents minéraux dans la roche, et la taille du bassin. Quand le granite est très appauvri et les sols sont extrêmement dépourvus en cations alcalino-terreux, l'influence des précipitations moyennes annuelles sur la chimie des eaux est le facteur dominant. L'effet de la minéralogie de la roche devient dominant quand le granite est riche en biotite et hornblende.

On observe que la précision des données d'origine, comme les concentrations de certains éléments dans les ruisseaux, peut influencer la précision des modèles.

La généralisation des relations empiriques obtenues à d'autres substrats et régions sera testée par comparaison avec le grès dans la cinquième partie. Une forte amélioration des modèles est à attendre en rajoutant l'information sur les sols, soit qualitative sous la forme des type de sol (Cresser et al., 2000 ; Thomas et al., 1999) soit quantitative, en prenant en compte la minéralogie des sols et des réservoirs profonds. Ces relations peuvent aussi être utiles pour l'interprétation des changements mesurés dans les ruisseaux à différent intervalles du temps. Des connaissances sur la répartition géographique, l'épaisseur et la porosité des formations superficielles semblent aussi d'une importance majeure pour ce type d'études. Finalement, des études menées en parallèle en étiage et en crue peuvent rajouter une information complémentaire sur l'influence des cheminements, le temps de résidence de l'eau et les vitesses d'altération.

FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX INFLUENÇANT
LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX SUR
SUBSTRATS GRÉSEUX DANS LES VOSGES

Annexe 2 : Nédeltcheva, Th., Piedallu, C., Gégout, J.C., Boudot, J.P., Angeli, N., Dambrine, E., 2005. Environmental factors influencing streamwater composition on sandstone (Vosges Mountains), *Annals of Soil Sciences* (in press) (p.185).

INTRODUCTION

Les facteurs environnementaux influençant l'acidité des eaux ont été déjà analysés par Thomas et al., (1998). Ce travail, basé sur l'analyse spatiale de l'acidité des eaux, a été réalisé sur 100 bassins versants couvrant des substrats gréseux, en utilisant une vaste gamme de données environnementales spatialisées. Le pH et l'ANC ont ainsi été prédits, en utilisant les types du sol, la taille du bassin, la surface relative et la position stratigraphique des différents substrats gréseux dans le bassin versant.

L'objectif de notre étude a été d'appliquer cette analyse spatiale aux concentrations de tous les éléments minéraux mesurés dans les ruisseaux drainant des substrats gréseux. Pour cet objectif, on a utilisé des analyses d'eaux, prélevées à l'exutoire de 95 bassins forestiers en étiage de 1995. L'information concernant le relief, les précipitations moyennes annuelles, le type de substrat gréseux et la végétation a été extraite et compilée pour chaque bassin sous SIG. Une analyse de régression multiple a été réalisée pour relier la chimie des eaux et les types de substrats gréseux, ainsi que les autres paramètres environnementaux.

1. RÉSULTATS

La composition chimique des eaux des ruisseaux drainant les substrats gréseux varie largement. Les concentrations en calcium varient entre 12 et 220 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ et celles en sulfates, entre 25 et 150 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. Le pH varie entre 4.16 et 7.36 unités. Les concentrations en carbone organique dissous (COD) sont au dessous de 80 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ pour 67% des bassins, mais peuvent atteindre exceptionnellement une valeur de 1032 $\mu\text{mol.l}^{-1}$.

Le Tableau 19 présente la matrice de corrélation entre la composition chimique des eaux et les variables de milieu. Ainsi, plusieurs groupes d'ions sont inter-corrélés. Le chlorure est positivement corrélé au sodium, potassium, au sulfate et à la silice. Calcium et magnésium sont positivement inter-corrélés. Le pH et l'ANC sont positivement corrélés avec calcium et magnésium. Le pH aussi positivement corrélé avec le potassium et négativement corrélés avec l'aluminium. Le silicium est positivement corrélé avec le sodium, le potassium et les sulfates et négativement corrélé avec l'aluminium et les nitrates. Les sulfates sont positivement corrélés au sodium.

Une correction a été appliquée aux concentrations des cations dans les ruisseaux pour tenir compte des apports par les eaux de pluie (Meybeck, 1986) comme sur substrats granitiques (chapitre III). D'après cette correction, les pluies contribuent de 7 à 70% des concentrations en calcium dans les ruisseaux (31% en moyenne), de 3 à 45% des concentrations en magnésium (17% en moyenne), de 61 à 107 % des concentrations en sodium (83 % en moyenne), et de 48 à 273% des concentrations (81% en moyenne) en soufre dans les ruisseaux.

Parmi les variables environnementales, une corrélation positive est observée entre les précipitations moyennes annuelles et l'altitude moyenne du bassin versant. Aucune de ces variables n'est corrélée avec la taille du bassin.

Les précipitations moyennes annuelles sont négativement corrélées à la concentration d'aluminium dans les ruisseaux. Par contre elle sont positivement corrélées à toutes les autres concentrations, et en particulier avec celles de la silice, du chlorure, du potassium, du sodium et des sulfates et. Les concentrations en sulfates sont négativement corrélées à l'altitude moyenne du bassin et positivement corrélées avec le pourcentage de la surface relative occupée par des résineux dans le bassin.

Les concentrations d'aluminium et des nitrates sont positivement corrélés avec la surface relative (%) occupée par le grès vosgien et négativement corrélés avec la surface relative occupée par le grès des Senones et le grès Intermédiaire dans le bassin. Les concentrations en calcium et en magnésium ainsi que le pH et l'ANC sont positivement corrélées avec le pourcentage de grès de Sénones dans le bassin. Les sulfates et le magnésium sont négativement corrélés avec le pourcentage de grès Intermédiaire.

Une étude sur les relations entre la composition chimique des eaux et le potentiel d'altération de continuum sol-altérite-roche en milieu peu pollué par les activités humaines en France a déjà montré des baisses du pH et d'alcalinité dans le temps dont l'intensité est plus importante pour les grès siliceux que pour les grès argileux (Party, 1999).

La pente moyenne du bassin est positivement corrélé avec le pourcentage de grès Vosgien et négativement corrélé avec le pourcentage de Conglomérat et de grès de Sénones. L'altitude moyenne du bassin est négativement corrélée avec le pourcentage de grès de Sénones. Les précipitations moyennes annuelles sont négativement corrélées avec la surface relative du Conglomérat dans le bassin.

Tableau 19: Matrice de corrélation pour la composition chimique des eaux et les caractéristiques des bassins. Les valeurs présentent le coefficient de corrélation de Pearson (r), n = 95 et p < 0.005

CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES DES EAUX												CARACTÉRISTIQUES DU BASSIN VERSANT								
												Surface	Altitude	Pente	Pluie	Conifères	VS	CG	SS	IS
												(ha)	(m)	(°)	(mm)	% de la surface du bassin				
Al	Cl	Ca	K	Mg	Na	NO3	Si	SO4	pH	ANC										
Al	1.00	-.38	-.45	-.58	-.38	-.46	.56	-.59	-.14	-.64	-.37	-.22	.69	-.02	.59	.19	.46	-.29	-.51	-.10
Cl		1.00	.12	.47	.21	.91	-.40	.71	.46	.12	.01	.09	-.68	-.04	-.73	-.26	.05	.11	-.08	.10
Ca			1.00	.42	.94	.26	-.06	.31	.32	.73	.91	.35	-.20	.51	-.10	.19	-.12	-.25	.84	-.44
K				1.00	.31	.49	-.28	.72	.39	.46	.24	.02	-.47	.37	-.49	-.08	.05	-.18	.21	.09
Mg					1.00	.30	-.13	.29	.38	.63	.88	.30	-.23	.45	-.13	.17	-.10	-.25	.83	-.48
Na						1.00	-.44	.71	.52	.27	.11	.12	-.73	.03	-.74	-.10	-.13	.16	.07	-.06
NO3							1.00	-.63	-.15	-.25	-.12	-.05	.72	.36	.65	.28	.45	-.36	-.46	-.26
Si								1.00	.34	.43	.23	.11	-.81	-.04	-.76	-.31	-.20	.14	.29	.20
SO4									1.00	-.12	.03	-.21	-.35	.26	-.47	.47	.11	.05	.18	-.47
pH										1.00	.79	.47	-.33	.31	-.20	-.16	-.25	-.12	.66	.00
ANC											1.00	.43	-.13	.39	.04	.02	-.16	-.30	.86	-.09
Surface												1.00	-.05	.02	.03	.01	-.11	-.09	.34	-.24
Altitude													1.00	.25	.91	.33	.40	-.43	-.45	-.34
Pente														1.00	.29	.32	.54	-.65	.30	-.54
Pluie															1.00	.25	.43	-.56	-.14	.17

VS – grès vosgien ; CG - conglomérat ; SS – grès de Senones ; IS –grès intermédiaire

1.1. COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX ET VARIABLES ENVIRONNEMENTALES CORRESPONDANTS AUX DIFFÉRENTS TYPES DE GRÈS

Comme nous l'avons expliqué déjà dans le chapitre II, les bassins sur grès ont été divisés en trois types, selon leur composition chimique (Perriaux, 1961) et la position du substrat riche dans le bassin (Thornton and Dise, 1998) :

Type I : Bassins versants, situés entièrement sur grès Vosgien et Conglomérat

Type II : Bassins versants, dont la partie amont est composée du grès intermédiaire, et dont la partie aval est composée du grès Vosgien et Conglomérat.

Type III : Bassins, dont la partie amont est composée du Conglomérat et/ou du grès Vosgien, et dont la partie aval est composée des grès de Senones.

Une comparaison multiple des moyennes des concentrations en éléments dans les ruisseaux pour chaque type de bassin versant est présentée dans le Tableau 20. Les intervalles de confiance de la moyenne (au risque $\alpha = 5\%$) indiquent des différences significatives pour le pH et l'ANC qui augmentent significativement du type I vers le type III. Les concentrations en calcium et magnésium sont significativement plus élevées dans les bassins de type III. Les concentrations en silice sont significativement plus élevées dans les bassins de type II, tandis que les concentrations en nitrates sont plus basses pour ce même type. Les précipitations moyennes annuelles, l'altitude moyenne et le pourcentage des résineux ont aussi des valeurs plus basses pour les bassins de type II.

Tableau 20: Caractéristiques du bassin, concentrations moyennes et pH selon le type du bassin.

TYPE	PLUIE*	ALTITUDE		ANC	pH	Ca	Mg	K	Na	Si	SO ₄	NO ₃	Cl	DOC
	(mm)	MOYENNE	CONIFERES											
I (n=49)	1281 ^b	596 ^b	98 ^b	4 ^a	5.04 ^a	54 ^a	42 ^a	39 ^a	57 ^a	104 ^a	94 ^a	55 ^a	61 ^a	107 ^a
II (n=28)	1124 ^a	491 ^a	82 ^a	32 ^b	5.59 ^b	58 ^a	40 ^a	44 ^a	64 ^a	124 ^b	84 ^a	38 ^b	69 ^a	56 ^a
III (n=19)	1365 ^b	632 ^b	94 ^b	205 ^c	6.23 ^c	106 ^b	87 ^b	43 ^a	56 ^a	110 ^a	86 ^a	56 ^a	60 ^a	69 ^a

* précipitations moyennes annuelles

Les lettres en indice montrent des différences significatives entre les différents types de bassins selon le test de Tukey ($p < 0.05$) appliqué aux données transformées en log.

1.3. COMPOSITION CHIMIQUE DES RUISSEAUX SELON LE TYPE DU BASSIN ET LES VARIABLES DU MILIEU

Dans cette étude, nous sommes intéressés à la modélisation de la composition chimique de l'eau en fonction des variables du milieu. On a donc tenté de relier les concentrations en éléments dans les ruisseaux avec les variables explicatives du milieu en utilisant le modèle linéaire. Par régression multiple, on a établi des modèles pour chaque type de bassin.

Après une comparaison des modèles établis pour chaque type de bassin, on a constaté que pour les éléments d'origine atmosphérique - sodium, chlorure, sulfates, nitrates, ainsi que pour le potassium et silice, on est capable de généraliser les modèles sur l'ensemble des bassins. Ainsi, des modèles globaux pour les concentrations en ces éléments ont été élaborés (Figure 22).

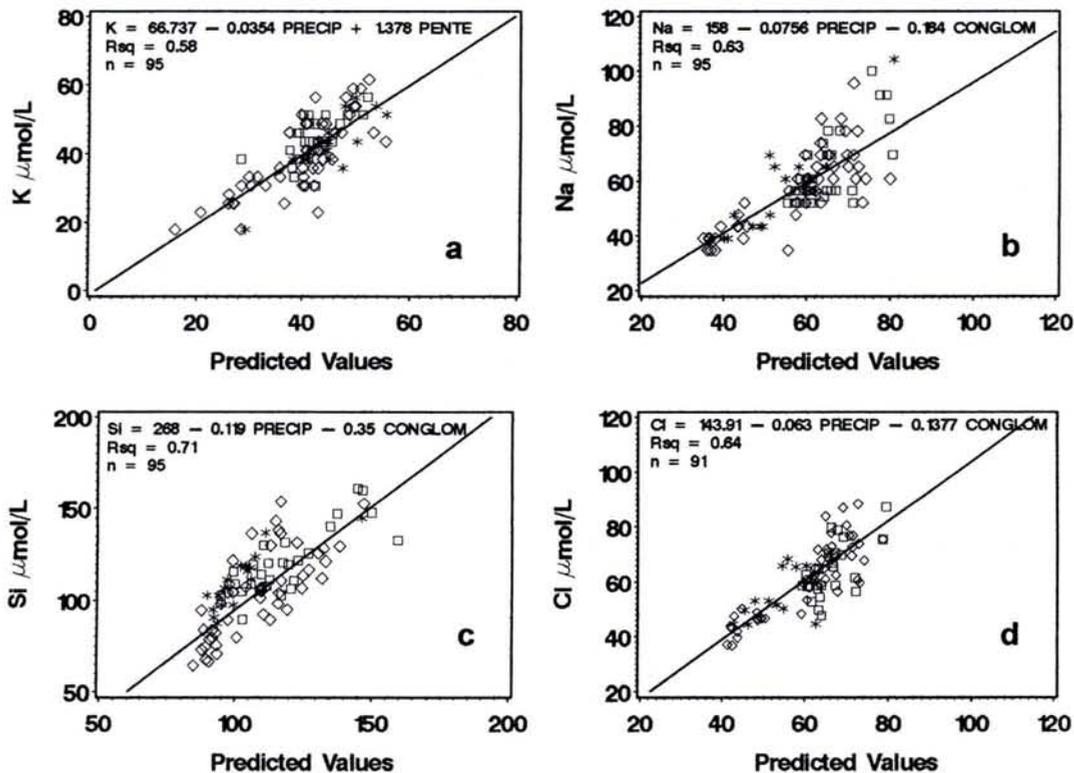


Figure 22 : Relation entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites par le modèle linéaire, dérivées suite à l'analyse de régression multiple : a) K ; b) Na ; c) Si et d) Cl pour l'ensemble des bassins. Symboles : losanges : bassins de type I ; carrés : bassins de type II ; étoiles : bassins de type III. PRECIP : précipitations en mm ; CONGLOM : surface relative du bassin, situé sur Conglomérat ; ALTITUDE – altitude moyenne du bassin en m ; PENTE en degrés, CONIFERES : surface relative dans le bassin couvert par des résineux exprimée en %.

Le potassium est négativement corrélé aux précipitations moyennes annuelles et positivement corrélé à la pente moyenne du bassin (**Figure 22a**).

Le chlorure, le sodium et la silice sont négativement corrélés aux précipitations moyennes annuelles et au pourcentage de la surface relative du bassin couvert par le conglomérat (**Figure 22b-d**). Néanmoins, les comportements similaires du sodium et de la silice ne doivent pas être interprétés directement comme origines communes. La forte relation entre les concentrations du sodium dans les eaux et les précipitations moyennes annuelles (**Figure 23a**), suggère une origine atmosphérique de cet élément. La silice, qui a comme origine l'altération des roches, est fortement corrélée avec le sodium dans les ruisseaux (**Figure 23b**). Ce fait soulève la question du rôle des bilans hydriques sur les concentrations de ces deux éléments.

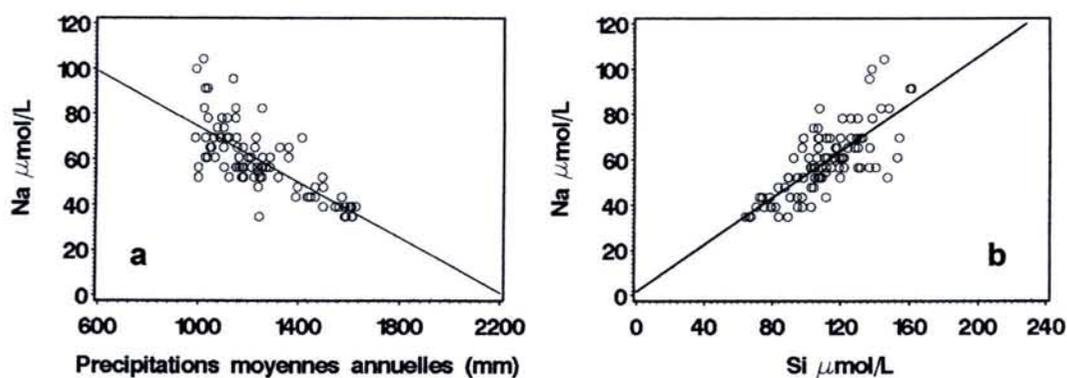


Figure 23 : Distribution des concentrations en sodium dans les eaux en fonction : a) des précipitations moyennes annuelles ; b) des concentrations de silice dans les ruisseaux

Le sulfate est négativement corrélé aux précipitations moyennes annuelles et positivement corrélé au pourcentage des conifères (**Figure 24a**). Le nitrate est mieux prédit par l'altitude moyenne du bassin (**Figure 24b**).

En revanche, les modèles du pH et ANC, ainsi que les concentrations en calcium et magnésium, diffèrent significativement entre les différents types de substrats. Ainsi, on a établi des modèles spécifiques pour ces éléments.

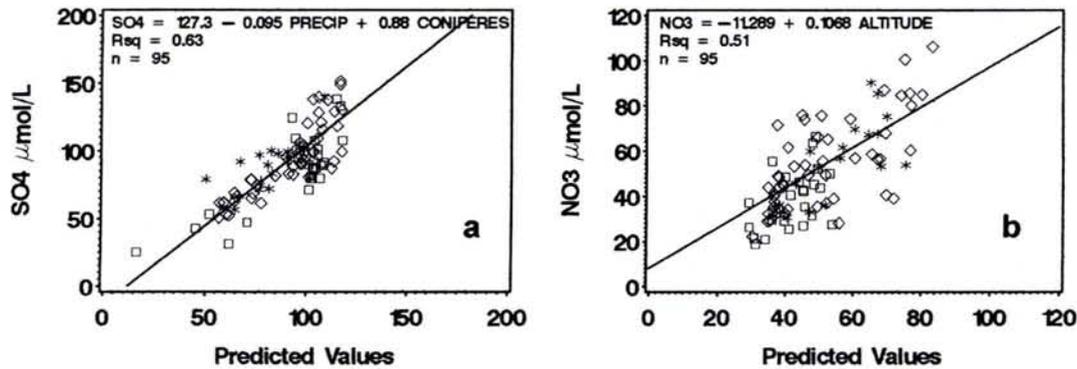


Figure 24: Relation entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites par le modèle linéaire, dérivé suite à l'analyse de régression multiple : a) SO_4^{2-} et b) NO_3 pour l'ensemble des bassins. Symboles : losanges : bassins de type I ; carrés : bassins de type II ; étoiles : bassins de type III. PRECIP : précipitations en mm ; CONGLOM : surface relative du bassin, situé sur Conglomérat ; ALTITUDE – altitude moyenne du bassin en m ; PENTE en degrés, CONIFERES : surface relative dans le bassin couvert par des résineux exprimée en %.

Dans les bassins de type I, le calcium et le magnésium sont négativement corrélés aux précipitations moyennes annuelles et le calcium est positivement corrélé à la pente moyenne du bassin (**Figure 25a et 25b**). Dans les bassins de type II, le calcium est négativement corrélé au pourcentage de Conglomérat et positivement corrélé au pourcentage des conifères (**Figure 25c**). Le magnésium est négativement corrélé aux précipitations et positivement corrélé au pourcentage des conifères (**Figure 25d**). Dans les bassins de type III, les concentrations en calcium et en magnésium sont positivement liées au pourcentage de la surface relative occupée par les grès de Senones, qui contient des nodules dolomitiques, et à la surface du bassin (**Figures 25e et 25f**).

Le pH et l'ANC des ruisseaux drainant les bassins de type I sont liés négativement aux précipitations et positivement à la taille du bassin (**Figures 26a et 26b**). Les mêmes variables sont principalement liées à la taille du bassin dans les bassins de type II (**Figures 26c et 26d**) ainsi qu'à la surface relative des grès de Senones dans les bassins de type III (**Figures 26e et 26f**). Néanmoins, la variabilité expliquée par les modèles du pH et l'ANC pour le type I et II reste faible par rapport à celle expliquée par Thomas (1998).

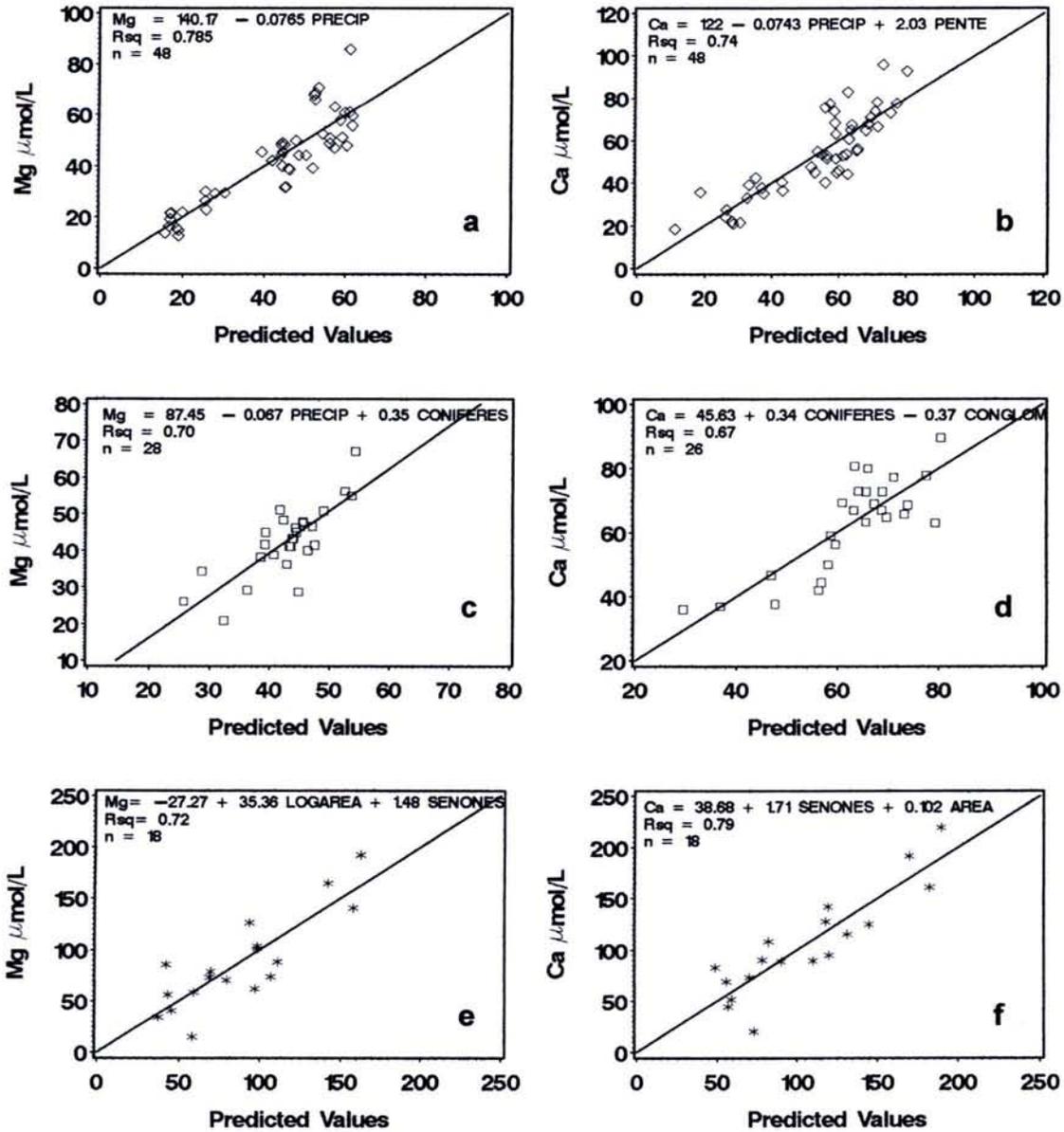


Figure 25: Les équations de régression reliant les concentrations en calcium et magnésium ($\mu\text{mol.l}^{-1}$) avec les précipitations, la taille du bassin, l'altitude et la minéralogie du substrat pour les trois types du bassin. Symboles : losanges : bassins de type I ; carrés : bassins de type II ; étoiles : bassins de type III. PRECIP: précipitations en mm ; SENONES: surface relative du bassin, situé sur grès du Sénones ; LOGAREA – logarithme de la taille du bassin, PENTE – pente moyenne du bassin, exprimée en degrés, CONIFERES: surface relative dans le bassin couvert par des résineux, exprimée en %.

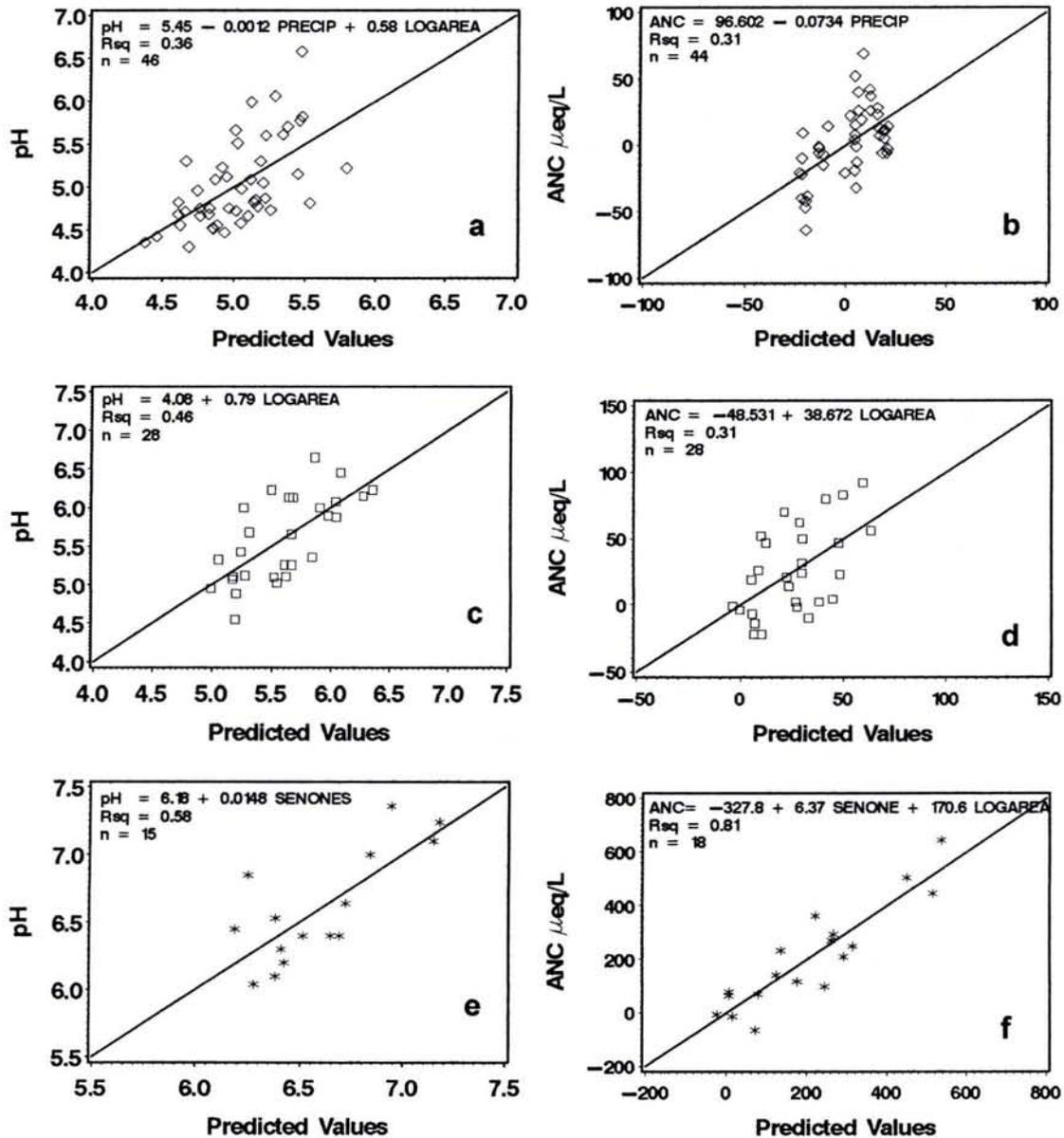


Figure 26: Les équations de régression reliant le pH et l'ANC ($\mu\text{eq.l}^{-1}$) avec les précipitations, la taille du bassin, l'altitude et la minéralogie du substrat pour les trois types du bassin. Symboles : losanges : bassins de type I ; carrés : bassins de type II ; étoiles : bassins de type III. PRECIP : précipitations en mm ; SENONES : surface relative du bassin, situé sur grès du Sénones ; LOGAREA – logarithme de la taille du bassin.

COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX SUR SUBSTRATS GRÉSEUX

2. DISCUSSION

L'objectif de cette étude a été d'examiner les relations entre la composition chimique des eaux à l'étiage et les variables explicatives du milieu. Ces eaux drainent quatre substrats gréseux, principalement composés de quartz se différenciant par les teneurs en feldspaths potassiques, muscovite et CaMg-carbonates. Ces eaux ont été collectées dans une surface géographique restreinte, mais avec un fort gradient de précipitations.

La minéralisation des eaux est fortement négativement corrélée aux précipitations moyennes annuelles. Les sulfates, le sodium et le chlorure sont principalement d'origine l'atmosphérique. Les concentrations de ces éléments dans la pluie sont négativement corrélées avec la quantité de la pluie et leur concentration par évapotranspiration diminue lorsque la quantité des précipitations augmente. Ces deux facteurs expliquent la forte relation entre les concentrations de ces éléments dans les ruisseaux et la quantité de la pluie.

La réserve de minéraux altérable dans le sol et la saprolite est extrêmement basse pour les bassins de type I. Lorsque la disponibilité des minéraux altérables est aussi limitée, les éléments minéraux comme le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium sont libérés par l'altération sont dilués par la quantité d'eau drainant. Or ce drainage augmente avec la quantité de la pluie. Une autre explication est liée au fait que l'appauvrissement des sols en éléments minéraux est lié à l'effet cumulatif des précipitations.

Les concentrations en calcium et magnésium dans les bassins de type III sont principalement liées au pourcentage de la surface du substrat riche dans le bassin. C'est une conséquence de la présence des nodules dolomitiques dans ces substrats. D'autre part, quand la quantité d'anions dans la solution du sol augmente suite à des apports atmosphériques, à une production d'anions dans le sol (ex. nitrification), la charge de ces anions dans l'eau doit être balancé par des cation ou des protons précédemment adsorbés aux particules du sol (Binkley and Hogberg, 1997).

Dans les bassins de type II, souvent couverts de feuillus, ces concentrations peuvent être plus basses car les concentrations en SO_4 et NO_3 sont plus basses sous ce type de végétation (Rothe et al., 2002). Ainsi, au faible réserve de minéraux altérable dans le sol et la saprolite sur ce type de bassins, qui reste néanmoins plus élevé que celui pour les bassins de type I, s'ajoute un effet de désaturation des sols.

Las concentrations en potassium sont principalement liées à la quantité de l'eau drainante, qui suggère que probablement une fraction du potassium libéré serait fixée au niveau des argiles. On n'a pas trouvé une explication sur l'effet de la pente sur les concentrations en potassium dans les ruisseaux.

La concentration en silice est liée négativement aux précipitations et la surface relative occupée par le Conglomérat. La limite supérieure des concentrations en Si dans les ruisseaux est plus élevée que la valeur correspondant à l'équilibre avec le quartz (10^{-4}), et varie entre les valeurs de solubilité d'opale biogénique d'*Abies alba* et de *Fagus sylvatica* (Bartoli and Wilding, 1980). La relation négative avec les précipitations n'est pas un résultat trivial, parce que ces eaux ont été collectées en étiage et donc ont passé un long temps dans l'altérite. Cela suggère qu'une grande partie de la concentration en silice est acquise dans les sols, où le temps de résidence de l'eau est influencé principalement par la quantité de pluie, et dans un moindre degré par l'altérite. Un argument supplémentaire se trouve dans la variation de la concentration en silice entre le sol et les eaux. Ainsi on a observé que la concentration en silice dans les solutions de drainage des horizons E des podzols dans le même secteur, sont de la même grandeur que les concentrations dans les ruisseaux étudiés (Boudot et al., 2000 ; Maitat et al., 2000).

L'influence négative du pourcentage de Conglomérat sur la concentration en silice des ruisseaux peut être liée à la structure grossière des sols de ces substrats, ce qui réduit la surface minérale et le temps de résidence dans les bassins.

Les concentrations du potassium sont indépendantes du type du bassin et sont négativement corrélées aux précipitations annuelles. On n'a pas trouvé une explication simple de la relation positive avec la pente du bassin. L'absence d'une relation entre les concentrations en K dans les ruisseaux et le contenu de la roche en potassium peut être liée à deux faits : (i) l'effet prélèvement végétal et l'intégration postérieure de cet élément dans le cycle biogéochimique par la végétation ; (ii) le piégeage du potassium issus des feldspaths potassiques par les argiles.

La relation forte entre le sodium, d'origine principalement atmosphérique, et la silice, libérée par l'altération des minéraux, montre que des comportements similaires ne doivent pas être interprétés directement en terme d'origines communes. Dans ce cas, les deux éléments sont influencés par les bilans hydriques.

Thomas et al. (1999) ont expliqué 80% de la variabilité du pH et ANC de l'eau par les types de sol et la taille du bassin drainant les substrats de type I. Ce résultat est bien meilleur que le résultat dans notre étude, où seulement 34% de la variabilité est expliquée par les précipitations et la taille du bassin. Ainsi, on peut soulever la question du rôle primordial des précipitations sur le pH. Nous

croyons que la dilution augmente la sensibilité des eaux à l'acidification. La plus grande variabilité expliquée par les modèles de Thomas (1999), vient surtout du fait que la carte du sol est bien plus précise que les cartes géologiques pour décrire la variation spatiale des matériaux géologiques.

Dans les deux autres types (type II et III), les résultats des deux études sont comparables. Ils confirment le rôle de la taille du bassin et le pourcentage de la surface relative de grès de Senones dans l'explication du pH et ANC des ruisseaux.

3. CONCLUSION

L'objectif de cette étude était d'analyser la variabilité spatiale de la composition chimique des eaux d'étiage drainant des substrats gréseux. Les résultats montrent que entre 31 et 81 pourcent de la variabilité de la composition chimique de l'eau peut être expliquée par trois variables : les précipitations moyennes annuelles, la composition du substrat et la taille du bassin versant. L'influence de la quantité de pluie est évidente car les substrats sont relativement homogènes et extrêmement pauvres en minéraux altérables. Dans ce contexte, la présence de nodules dolomitiques dans la roche influence fortement l'ANC des eaux. La comparaison avec le travail de Thomas et al. (1998) confirme la relation entre pH (ANC) et la taille du bassin, mais montre aussi qu'une information détaillée sur les sols est nécessaire pour une meilleure prédiction du pH, surtout dans des conditions de faible capacité de neutralisation de la roche.

COMPARAISON DE LA COMPOSITION
CHIMIQUE DES EAUX SUR SUBSTRATS
GRANITIQUES ET GRÉSEUX

INTRODUCTION

Le risque de changements climatiques justifie un effort de compréhension accrue de la relation entre le climat et l'altération des roches (Amiotte-Suchet et al., 1995 ; Dessert et al., 2001 ; Riebe et al., 2004 ; West et al., 2005). Puisque les conditions climatiques dépendent des niveaux de CO₂ atmosphérique, plusieurs travaux ont essayé de modéliser l'évolution du cycle du carbone des autres éléments à l'échelle du temps géologique (François and Walker, 1992).

Pour quantifier le rôle des roches silicatées dans le cycle du carbone, des études sur la géochimie des rivières sont menées avec l'objectif de comprendre les lois générales qui conduisent à l'altération chimique des roches. Ces études sont menées à l'échelle globale (Dupré et al., 1996 ; Edmond et al., 1995 ; Gaillardet et al., 1995 ; Gaillardet et al., 1997 ; Négrel et al., 1993 ; Probst et al., 1994) ou locale (Bluth and Kump, 1994 ; Meybeck, 1986 ; White and Blum, 1995) et suggèrent que la lithologie est le paramètre majeur qui contrôle l'intensité d'altération et consommation de CO₂, suivie par les paramètres climatiques (le runoff et la température).

L'importance de la lithologie est déjà montrée dans les travaux de Meybeck (1986) et Amiotte-Suchet et al. (1995), d'après lesquels les granites et les gneiss sont moins altérables, car ils consomment moins de CO₂ comparé aux roches volcaniques.

Les analyses statistiques de données régionales ont montré une relation significative entre la chimie des eaux et le complexe des variables environnementales, telles que l'altitude et le relief (Meybeck, 1986 ; Rochelle et al., 1989), la taille du bassin (Wolock et al., 1997), l'influence de la couverture glaciaire (Bricker and Rice, 1989 ; Phillips, 1987), la saturation des sols en bases (Billett and Cresser, 1992), l'utilisation des sols (Evans et al., 2000) ou bien une combinaison de ces facteurs (Cooper et al., 2004 ; Cresser et al., 2000 ; Hornung et al., 1995 ; Kernan and Helliwell, 2001 ; Lacey and Grayson, 1998 ; Rapp et al., 1987 ; Thomas et al., 1999). De manière surprenante, l'effet des précipitations n'est pas toujours directement décrit (Gaillardet et al., 1999 ; White and Blum, 1995).

L'objectif de cette étude a été de comparer la variabilité de la chimie des eaux sur deux substrats pauvres, grès et granites, dans les Vosges dans leur contexte environnemental. Pour cela, nous avons regroupé les bases de données sur grès et granites décrivant les propriétés de cent quatre vingt dix bassins en temps d'étiage. Les ruisseaux étudiés couvrent une surface totale de 371 825 ha (dont la surface des bassins représente 21 120 ha). Une analyse de régression multiple a été menée dans le but de généraliser pour l'ensemble du massif les modèles établis précédemment pour les différents substrats.

1. RESULTATS

MORPHOLOGIE DES BASSINS ET VARIABLES DU MILIEU

La synthèse des caractères morphologiques des bassins sur les deux substrats est présentée dans le Tableau 21. D'une façon générale, la taille moyenne des bassins sur granites est au dessous de 100 ha, ainsi présentant une surface moyenne aussi qu'une surface totale deux fois plus petite que celle des bassins sur grès.

Tableau 21: Valeurs moyennes, extrêmes et écart type des variables morphologiques des bassins sur grès et sur granites

PARAMÈTRE	GRANITES				GRÈS			
	moyenne	min	max	std	moyenne	min	max	std
Area (ha)	76	11	498	78	149	6	774	163
Pente (°)	13	4	25	5	14	4	22	4
Altitude (m)	991	552	1274	146	572	381	887	129
Précipitations (mm)	1918	1515	2341	170	1249	985	1628	184
Résineux (%)	63	0	100	29	93	8	100	17

*std=écart type

Les bassins sur granites sont situés à une plus grande altitude et reçoivent respectivement une quantité de pluie plus importante (**Figure 27a**). Les variations intragroupe sont plus atténuées sur les grès.

La pente moyenne du bassin est de même ordre pour les deux substrats.

Le pourcentage moyen des résineux est plus élevé sur grès que sur granites. La distribution des résineux est liée à l'altitude (**Figure 27b**). Le pourcentage de résineux décroît régulièrement avec l'altitude sur granite. L'augmentation des feuillus en haute altitude et sur les substrats riches (type III) est probablement liée à l'écologie des espèces et à l'influence de la sylviculture. Le pourcentage de résineux est toujours très élevé sur grès, sauf à très basse altitude. Néanmoins, les pourcentages élevés de résineux sur grès, correspondent principalement à des peuplements du sapin et d'épicéa.

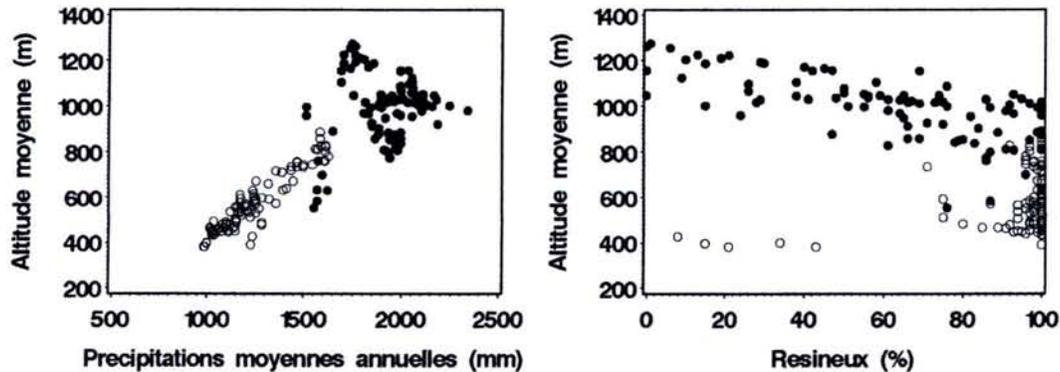


Figure 27: Variation de la pluie (a) et de résineux (b) avec l'altitude moyenne des bassins. Symboles : points noirs présentes les bassins sur granites ; points vides présentent les bassins sur grès.

La composition chimique et minéralogique des roches des bassins versants est exprimée via trois types de bassins versants. Ces types ont été décrits précédemment (**voir chapitre II**). Nous présentons ci-dessous un bref rappel.

Les trois types de bassins versants sur granite ont été définis selon la composition des granitoïdes dominantes dans les bassins. Cette composition est explicitée suivant la représentation de Debon et LeFort (1983). D'après ce travail, la richesse du substrat est une fonction de deux variables : i) $K-(Na+Ca)$, qui présente la balance entre les plagioclases et les feldspaths potassiques ; et ii) $Fe+Mg+Ti$, qui est une fonction de l'abondance des minéraux ferromagnésiens.

Les trois types de bassins versants sur grès ont été établis sur la base de la composition de la roche dominante et la position stratigraphique du substrat riche/pauvre dans le bassin (Thomas, 1998). Une information plus détaillée sur cette approche a été donnée précédemment dans la partie IV.

Le Tableau 22 fait un rappel sur la composition minéralogique des types de bassins établis pour chaque substrat. D'une manière générale, les grès sont constitués principalement de quartz, feldspaths potassiques (orthose) et muscovite. La quantité du quartz sur les granites présente autour d'un quart de la quantité observée sur grès. L'abondance des feldspaths potassiques et de la muscovite est plus élevée sur les granites que sur les grès.

Pour chaque bassin versant, une composition minéralogique moyenne pondérée par la surface des roches dans le bassin a été calculée. Sur le granite, nous avons disposé de nombreuses analyses qui nous ont permis de choisir les analyses les plus proches géographiquement des bassins étudiés. En revanche, pour les grès, une seule analyse moyenne par type de grès a été utilisée.

Tableau 22: Valeurs moyennes et extrêmes de la composition minéralogique des roches (%) selon le type du bassin sur granites et sur grès. Les normes sur granites sont calculées en utilisant les analyses de la roche et la composition en biotite et hornblende des granitoïdes locaux (Stussi, 1995). Les autres minéraux sont calculés en utilisant la composition stoechiométrique. Les compositions minéralogiques sur grès sont issues du travail de Périaux (1967).

	GRANITES									GRÈS								
	TYPE I (n = 25)			TYPE II (n = 33)			TYPE III (n = 37)			TYPE I (n = 48)			TYPE II (n = 29)			TYPE III (n = 18)		
	mean	min	max	mean	min	max	mean	min	max	mean	min	max	mean	min	max	mean	min	max
Quartz	28.6	24.5	36.1	26.8	20.8	33.6	16.7	4.6	30.4	88.5	79.7	89.0	86.2	78.3	88.8	84.4	77.1	88.9
K-Feldspar	25.5	15.7	31.0	21.5	16.4	30.7	24.4	6.4	34.4	11.0	10.5	19.5	13.4	10.8	20.8	14.6	10.7	21.1
Albite	31.2	25.1	34.8	33.5	27.5	36.7	25.8	17.1	36.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Anorthite	3.5	1.1	6.5	5.5	2.8	10.2	8.5	0.0	17.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Muscovite	4.2	0.5	13.8	3.4	0.0	9.2	1.1	0.0	12.7	0.4	0.1	0.8	0.4	0.1	1.00	1.00	0.4	1.9
Biotite	6.7	1.1	10.4	8.8	1.6	12.8	16.2	7.7	41.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Hornblende	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	2.2	6.7	0.0	18.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Apatite	0.1	0.0	0.5	0.1	0.0	0.9	0.3	0.0	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES GÉNÉRALES DES EAUX ET ORIGINE DES ÉLÉMENTS

D'une façon générale, les eaux sur des substrats granitiques et gréseux sont des eaux déminéralisées (oligotrophes) avec une grande variabilité des concentrations pour un même substrat. Cette variabilité est liée à la facilité de dissolution ou d'altération de minéraux constructifs de roches, et à leur abondance dans une roche donnée.

1.3.1. VARIATION DU pH ET ANC

Ce sont dans leur majorité des eaux acides ou légèrement acides (**Tableau 23**). Sur les grès, les valeurs moyennes et médianes du pH sont plus basses (médiane = 5.23) que sur les granites (médiane = 6.05). Les valeurs médianes de l'ANC diffèrent peu pour les deux substrats : 14.01 sur les grès et respectivement 13.46 sur les granites. Néanmoins, les valeurs maximales d'ANC sur grès sont à peu près 3 fois plus élevées (max = 643.26) que sur les granites (max = 183.22), vraisemblablement suite à la présence des nodules dolomitiques dans les substrats gréseux les plus riches (type III).

Tableau 23: Valeurs moyennes, médianes et extrêmes de pH et d'alcalinité des ruisseaux sur grès et granites

SUBSTRAT	pH				ANC			
	moyenne	médiane	min	max	moyenne	médiane	min	max
Grès (n=95)	5.43	5.23	4.16	7.36	50.08	14.01	-64.66	643.26
Granites (n=95)	5.87	6.05	4.30	7.00	30.46	13.46	-78.06	183.22

Le pH des eaux de ruisseaux est présenté ici selon 5 classes définies selon Party (1999) :

- Classe 1 : < 5.0 correspondant aux ruisseaux acides ;
- Classe 2 : 5.0 - 5.6, ruisseaux très faiblement tamponnés ;
- Classe 3 : 5.6 - 6.2, ruisseaux faiblement tamponnés ;
- Classe 4 : 6.2 - 6.8, ruisseaux alcalins, relativement bien tamponnés ;
- Classe 5 : > 6.8, ruisseaux alcalins typiques.

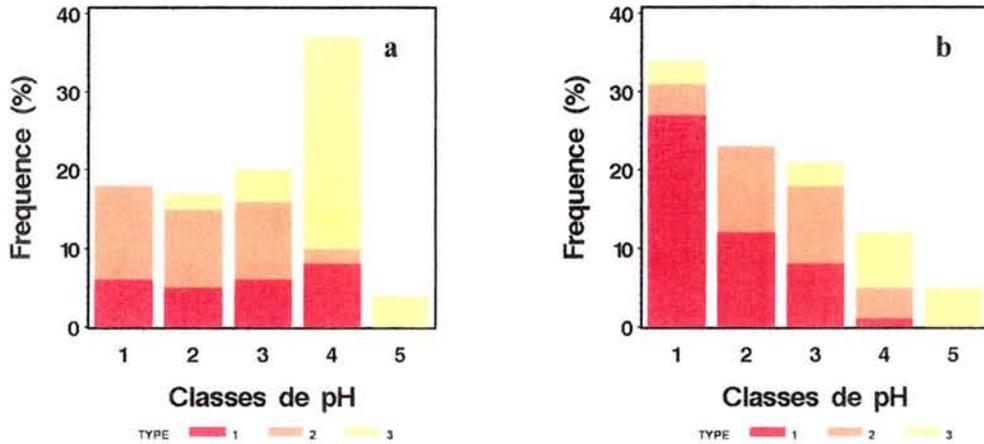


Figure 28: Répartition des ruisseaux : a) sur granites b) sur grès selon les classes de pH

Si l'on examine en détail chaque substrat les histogrammes des valeurs de pH montrent un mode dans la classe 4 (pH entre 6.2 et 6.8) représentant environ 40% des cas sur les granites, tandis que le mode sur les grès se trouve dans la classe 1 (pH < 5.0) pour environ 40% des cas (**Figure 28**). Les classes un, deux et trois sont bien équilibrées (environ 20% chacune) sur granites. Sur les grès, la fréquence diminue lorsque le pH augmente.

Pour les Vosges granitiques, 53 des ruisseaux sont acides (pH < 5.6) ou présentent un faible pouvoir tampon (5.0 et 5.6), soit 63%. Ces valeurs se diffèrent significativement de celles dans le travail de Party (1999), qui obtient 24% des ruisseaux acides sur 400 bassins inventoriés.

Pour les Vosges gréseuses, 77 des ruisseaux sont acides (pH < 5.6) ou présentent un faible pouvoir tampon (5.0 et 5.6), soit 81%. Sur l'inventaire de 100 bassins sur grès Party (1999) observe une acidité sur 15% de ces bassins.

Cette différence vis-à-vis nos résultats et ceux dans l'étude de Party (1999) vient d'abord de plus faible effectif utilisé dans notre travail (sur granites) et ensuite, de fait que J.P. Boudot a visé principalement les ruisseaux acides dans la campagne de prélèvement des eaux en 1995.

Sur les bassins acides ou avec un faible pouvoir tampon l'acidité peut conduire à la présence d'aluminium en solution (Guérol et al., 1997).

Les ruisseaux typiquement alcalins sont environ 5 % pour les deux substrats.

A l'intérieur de chaque substrat, on voit que les bassins de type I sur granites se trouvent principalement dans les premiers quatre classes avec un effectif bien équilibré (**Figure 28a**). Les bassins de type II sont répartis dans les premiers trois classes avec un effectif autour de 10% et dans un moindre degré dans la classe 4 (2%). Les bassins de type I sur grès sont répartis principalement dans la première classe (28%). L'effectif des bassins de type I et II est équilibré dans les classes 2 et 3. Les bassins sur les grès les plus riches se trouvent dans les classes du pH le plus élevé (4 et 5) est dans un moindre degré dans les classes du pH faible ou modéré (classes 1 et 3).

Comme pour le pH, l'alcalinité ($\mu\text{eq.l}^{-1}$) des eaux de ruisseaux est présentée ici selon 5 classes définies selon Party (1999) :

Classe 1 : < 0 correspondant aux ruisseaux acides ;

Classe 2 : 0-30, ruisseaux très faiblement tamponnés ;

Classe 3 : 30-100, ruisseaux faiblement tamponnés ;

Classe 4 : 100-150, ruisseaux alcalins, relativement bien tamponnés ;

Classe 5 : >150 , ruisseaux alcalins typiques.

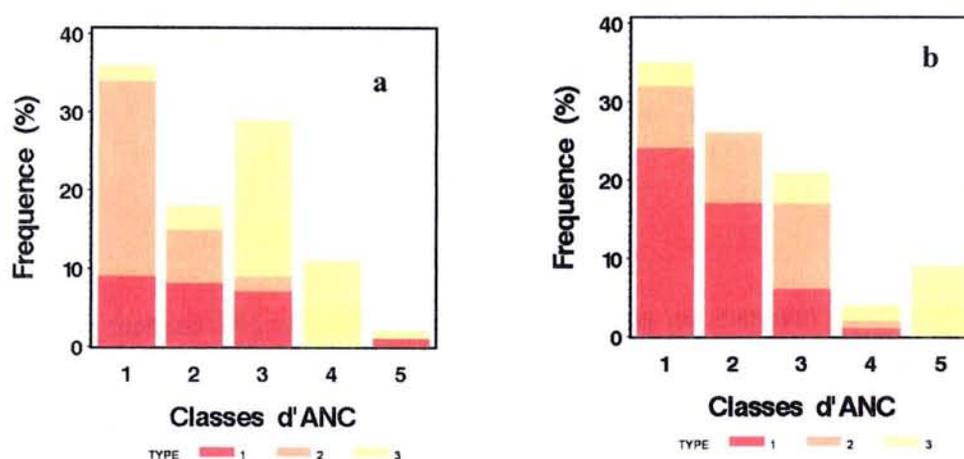


Figure 29: Répartition des ruisseaux : a) sur granites b) sur grès selon les classes d'ANC

En général, les histogrammes sur les deux substrats montrent qu'environ 35% des ruisseaux ont une alcalinité au dessous de $0 \mu\text{eq.l}^{-1}$ (**Figure 29**).

Un tiers des bassins sur granite sont acides ($<0 \mu\text{eq.l}^{-1}$). La deuxième classe d'importance sur l'histogramme des granites est celle des alcalinités entre 30 et $100 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Aucun des ruisseaux sur

granites n'est présenté par une alcalinité au dessus de $150 \mu\text{eq.l}^{-1}$, tandis que autour de 10% des ruisseaux sur grès sont au dessus de cette valeur.

L'effectif dans chaque classe d'ANC sur grès décroît de classe 1 vers la classe 4.

A l'intérieur de chaque substrat, on observe que les granites de type I se situent dans les premiers trois classes avec un effectif équilibré autour de 10%. Les bassins de type II sur granites se trouvent principalement dans la première classe avec un effectif de 25% et dans un moindre degré dans les classes 2 (effectif de 7%) et 3 (effectif de 2%). Les bassins sur les substrats les plus riches (type III) se situent principalement dans la classe 3 avec autour de 20% d'effectif et dans la classe 4 avec 10% d'effectif.

La majorité des bassins de type I sur grès se trouve dans les premières quatre classes, dont l'effectif diminue progressivement lorsque l'ANC augmente. Les bassins de type II ont un effectif équilibré dans les premières trois classes. Les bassins sur les substrats les plus riches se situent principalement dans la classe d'ANC la plus élevée.

1.2.1.1. RELATION ENTRE pH ET TENEURS EN ALUMINIUM

L'histogramme de fréquence d'aluminium est présenté selon 4 classes :

Classe 1 : $< 200 \mu\text{g.l}^{-1}$;

Classe 2 : $200 - 500 \mu\text{g.l}^{-1}$;

Classe 3 : $500 - 1000 \mu\text{g.l}^{-1}$;

Classe 4 : $> 1000 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Près de 25 % des ruisseaux sur granites et 35% des ruisseaux sur grès contient plus de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ d'aluminium, valeur seuil officielle de potabilité des eaux (**Figure 31**).

Les bassins de type I sur granites se situent principalement dans la classe 1 et dans un moindre degré dans la classe 2 (**Figure 31a**). L'effectif des bassins de type II diminue progressivement de classe 1 vers classe 3. Les bassins de type III sont caractérisés des valeurs d'Al au dessous de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ et se situent dans la première classe.

Les bassins de type I sont distribués dans toutes les classes de valeurs d'aluminium, mais principalement dans la première (**Figure 31b**). En ce qui concerne les bassins de type II, la majorité des bassins est présentée dans la première classe. L'effectif des bassins de type I et type II est bien équilibré dans cette classe. De la même manière comme pour les granites, les bassins sur les substrats les plus riches ont des valeurs d'aluminium les plus faibles.

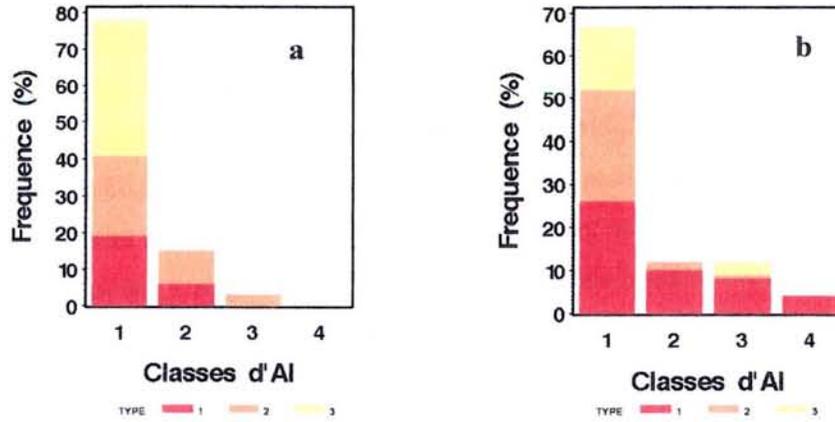


Figure 30: Diagramme de fréquence des teneurs en aluminium monomérique dans les ruisseaux : a) sur granites b) sur grès

L'augmentation d'acidité provoque la présence d'aluminium soluble dans les eaux des ruisseaux (Figure 30).

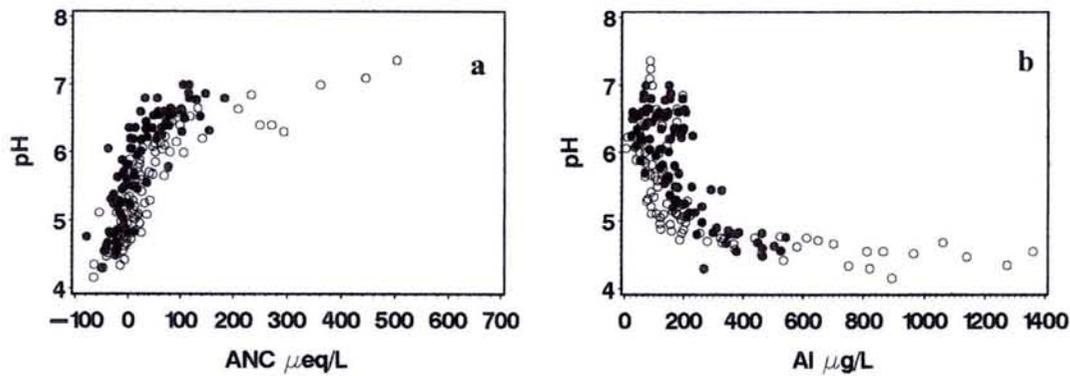


Figure 31: Distribution de pH pour l'ensemble des bassins en fonction : a) de l'alcalinité ; b) de l'aluminium total. Symboles : points noirs présentent les bassins sur granites ; points vides présentent les bassins sur grès.

1.2.1.2. RELATION ENTRE pH ET TENEURS EN Ca, Mg, K ET Na

L'augmentation d'acidité va de pair, non seulement avec l'augmentation d'aluminium, surtout en aluminium monomérique ($R^2 = -0.78$ sur granites et $R^2 = -0.64$ sur grès), mais aussi avec une diminution en teneur en calcium ($R^2 = 0.79$ sur granites et 0.75 sur grès), en magnésium ($R^2 = 0.69$ sur granites et 0.66 sur grès) et plus faiblement en potassium ($R^2 = 0.46$ sur granites et 0.45 sur grès). La corrélation entre les teneurs en sodium dans les ruisseaux et l'acidité ($R^2 = 0.35$ sur granites et $R^2 = 0.27$ sur grès) est faible. Dès que l'on se trouve au dessous d'une valeur de pH inférieure à 5, la majorité des bassins ont une concentration d'aluminium total supérieure ou égale à $200 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Le rapport molaire Ca/H est présenté selon les quatre classes définies ci-dessous :

- Classe 1 : le rapport Ca/H > 1 ;
- Classe 2 : le rapport Ca/H est entre 1 et 2 ;
- Classe 3 : le rapport Ca/H est entre 2 et 3 ;
- Classe 4 : le rapport Ca/H < 3.

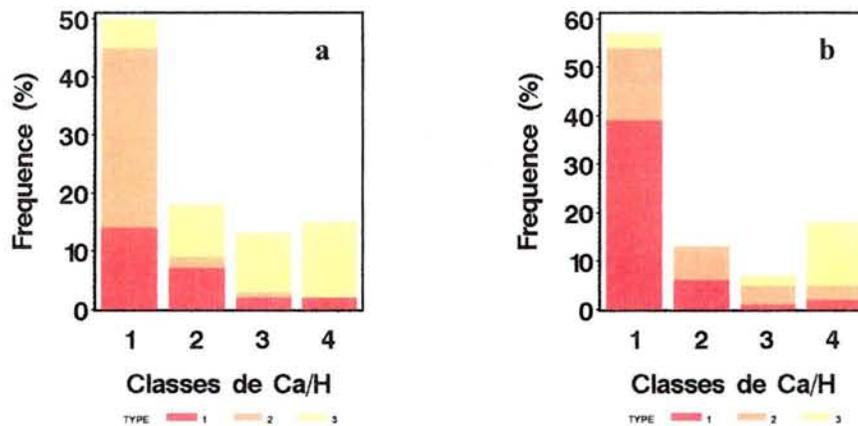


Figure 32: Diagramme du fréquence du rapport molaire Ca/H pour les bassins sur : a) granites ; b) grès

Les valeurs les plus faibles du rapport Ca/H sont observées principalement pour les granites de type II et les grès de type I (Figure 32). Les valeurs les plus élevées sont caractéristiques pour les bassins de type III sur les deux substrats – grès et granites.

Le rapport Ca/H < 2 pour environ 70 % des bassins. Le maintien des populations piscicoles est reconnu comme possible si ce ratio est supérieur à 2 (Guérol et al., 1997). Du fait de teneurs en

COMPARAISON DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX SUR GRANITES ET SUR GRÈS

calcium plus faibles, pour un pH donné, le rapport Ca/H est plus bas sur granites que sur les grès (**Figure 33a**).

Environ 65% des bassins sur granites ont des valeurs d'indice de toxicité ITA (défini par l'équation (15) dans le premier chapitre) inférieures à 1 (**Figure 33b et 33c**), dont 35% d'effectif est associé aux bassins de type III. Les valeurs d'ITA supérieures à 1 sont partagées principalement entre les bassins de type II et dans un moindre degré les bassins de type I.

Environ 68% des bassins sur grès ont des valeurs d'indice de toxicité inférieur à 1, distribués entre les bassins de type I et II dans des proportions égales (50% l'ensemble). Les valeurs d'indice de toxicité supérieures à 1 sont caractéristiques pour les bassins de type I.

Ainsi, les situations en carence en calcium sont beaucoup plus répandues que les situations en toxicité d'aluminium. Le pH et le statut en calcium consistent les paramètres primaires régulant la richesse biologique. La toxicité d'aluminium intervient comme un paramètre d'importance secondaire.

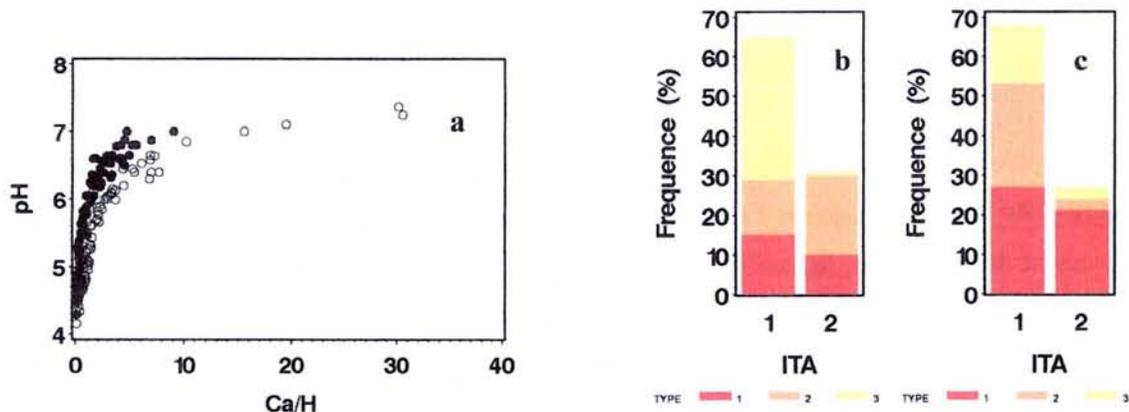


Figure 33: Distribution : a) du pH pour l'ensemble des bassins en fonction du rapport molaire en Ca/H. b) d'effectif des bassins sur granites et c) sur grès en fonction des valeurs d'indice de toxicité (ITA). Symboles : les points noirs représentent les bassins sur granites ; les points vides représentent les bassins sur grès

1.2.2. VARIATION DES CATIONS ET DES ANIONS

La variation des cations pour les deux substrats est présentée dans le Tableau 24. La silice est l'élément le plus concentré dans ces eaux. Les concentrations des eaux sur grès sont généralement plus élevées que celle sur granite, sauf en silice et sodium.

Tableau 24: Valeurs médianes ($\mu\text{mol.l}^{-1}$), minimales et maximales pour les cations majeurs, la silice et les anions des eaux des ruisseaux sur grès et sur granites

IONS	GRANITES			GRÈS		
	médiane	min	max	médiane	min	max
Ca	30.5	5.93	82.75	63.25	12.08	219.50
K	5.13	1.28	35.90	41.03	17.95	61.54
Mg	18.42	4.54	66.25	45.42	12.21	192.92
Na	60.87	34.78	108.70	56.52	34.78	104.35
Si	106.07	50.00	191.07	108.93	64.29	161.07
SO ₄	37.81	20.21	73.85	90.42	25.31	151.46
NO ₃	26.13	12.26	114.68	45.48	18.71	106.13
Cl	36.9	23.66	67.89	61.13	36.90	116.62

1.2.2.1. VARIATION DU Ca

Le calcium dans ces eaux a comme origine l'altération des silicates, des aluminosilicates et des carbonates (sur les grès riches) et l'apport atmosphérique. Les teneurs en Ca (valeurs médianes) sont généralement deux fois plus basses sur les granites que sur les grès. Les fortes variations à l'intérieur de chaque substrat sont dues à des proportions élevées de minéraux calciques plus solubles, tels que les plagioclases et les amphiboles pour les granites et respectivement la présence des nodules dolomitiques pour les grès.

1.2.2.2. VARIATION DU Mg

Le comportement du magnésium est très proche de celui du calcium dont il partage en partie les origines : silicates et aluminosilicates, calcite magnésienne et dolomie et apport atmosphérique. Toutefois, ces minéraux étant plus rares et/ou moins altérables et solubles que les minéraux calciques, le magnésium n'est supérieur au calcium que dans les eaux de certains granites et de quelques grès (Meybeck, 1986). Le rapport Ca/Mg est généralement faiblement plus élevé sur les granites (médiane=1.68) que sur les grès (médiane=1.34). Sur grès, les valeurs en magnésium sont généralement plus élevées que sur granites.

1.2.2.3. VARIATION DU Na

Une fois la part des précipitations d'origine océanique retirée, le sodium peut avoir comme origine l'altération des aluminosilicates sodiques (albite). L'origine du sodium sur des substrats granites est attribuée principalement à la roche et deuxièmement à l'atmosphère. Dans les eaux de drainage des grès, l'origine de sodium est principalement atmosphérique. Néanmoins, les valeurs des médianes sur les deux substrats sont de même ordre : $61 \mu\text{mol. l}^{-1}$ pour les granites et $57 \mu\text{mol. l}^{-1}$ respectivement pour les grès.

1.2.2.4. VARIATION DU K

Le potassium est généralement l'élément le moins abondant dans ces eaux. Son origine provient essentiellement de l'altération des feldspaths (orthose), de l'argile et des micas (illite, muscovite, biotite). Il est généralement beaucoup plus concentré dans les eaux drainant des grès que celles drainant des granites.

Comme la teneur en feldspaths potassiques des granites et des grès est assez proche, et que la valeur en phyllithes en granites est plus élevée, ceci suggère une rétention de potassium sur granite.

1.2.2.5. VARIATION DU Si

Le silicium est très commun dans la plupart des roches sous forme de silice cristallisée (quartz) ou sous forme combinée en tant qu'aluminosilicates (argiles, olivines, feldspaths). Les minéraux silicatés sont peu solubles et peu altérables. Il en résulte que les teneurs en silice reste limitées : entre 50 et $191 \mu\text{mol. l}^{-1}$ pour les granites et entre 64 et $161 \mu\text{mol. l}^{-1}$ pour les grès. Les valeurs observées par Meybeck (1986) sont aussi inférieures à $400 \mu\text{mol. l}^{-1}$. Pour les granites, la silice provient essentiellement de l'altération des aluminosilicates. Pour les grès quartzeux, la teneur en silice provient surtout de la dissolution du quartz et/ou des ciments siliceux plus solubles. Cependant Pérriaux (1961) indique que le ciment des grès est essentiellement constitué de quartz microcristallin.

Une part très importante de la silice dissoute dans les sols a comme origine la dissolution des phytolites, provenant de la végétation en décomposition (Bartoli and Wilding, 1980 ; Farmer et al., 2005).

1.2.2.6. VARIATION DU SO_4 , NO_3 ET Cl

Les valeurs médianes des sulfates, des nitrates et du chlorure sont plus élevées sur les grès que sur les granites. Le rapport de concentration est d'environ 1.5-2 en sulfates et 1.5 en nitrates et chlorure.

1.3. ANALYSE COMPARÉE DE LA CHIMIE DES RUISSEAUX

La chimie des ruisseaux sur les deux substrats a été comparée à l'aide des diagrammes de Piper (**Figure 34**). Ces diagrammes prennent en compte les éléments majeurs, les cations d'une part, et les anions, d'autre part. Chaque pôle du triangle considéré représente 100% du (ou des) cation(s) ou anion(s) mentionné(s) sur les côtés correspondants du triangle par rapport à la charge cationique ou anionique totale exprimé en $\mu\text{eq.l}^{-1}$. Chaque ruisseau est donc ainsi positionné dans le triangle en fonction des proportions des éléments chimiques qui le caractérisent. Pour leur caractère discriminant, trois regroupements ont été retenus : (i) les cations monovalents (Na, K) ; (ii) les cations bivalents (Ca+Mg) et (iii) les cations liés à l'acidité (H, Al).

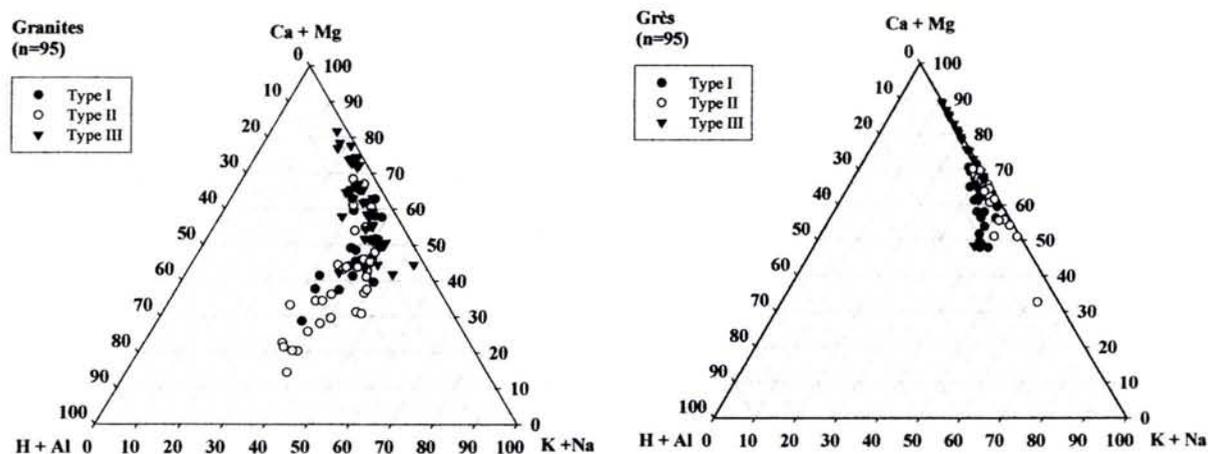


Figure 34: Diagramme de Piper prenant en compte les cations pour les différents types sur les substrats granitiques et gréseux. Symboles : points noirs - bassins de type I ; points vides – bassins de type II ; triangles – bassins de type III.

En ce qui concerne la distribution des pourcentages Na+K, une similitude pour les deux substrats est observée. Les valeurs varient entre 15-50% pour les ruisseaux sur granites et respectivement entre 10-50% pour les ruisseaux sur grès. On observe une différence surtout dans la limite inférieure de la somme des cations bivalents (Ca+Mg), qui varie entre 20-80% pour les ruisseaux sur granites et entre 50-90% sur les grès. On peut aussi remarquer que la proportion en Al+H présente entre 0 et 15% sur grès et entre 0 et 50% sur granites de la charge cationique totale. Les pourcentages les plus faibles des protons Al+H sont observés pour les bassins de type III sur grès ainsi que sur granite. Néanmoins, on observe une variabilité dans l'ensemble des granites. Le pourcentage des protons Al+H est plus élevé, quand le pourcentage de Ca+Mg est inférieur à 50 (type II). De la même manière sur grès, le pourcentage des protons Al+H est observé pour les bassins de type I, caractérisés par les valeurs les plus faibles du Ca+Mg.

Si on se place à K+Na constant (par exemple $K+Na = 40$) pour les données sur granite, l'augmentation de H+Al compense la baisse de Ca+Mg. Sur grès, ce phénomène est moins visible, car les concentrations en K+Na ainsi qu'en Ca+Mg sont plus élevées.

1.4. VARIATION DES CONCENTRATIONS EN FONCTION DES VARIABLES DU MILIEU

Le climat influence la composition des eaux à travers la pluviométrie, la température et l'évapotranspiration réelle. Les influences de l'altitude et de la pluviométrie ne sont pas facilement séparables, du fait de la liaison entre ces deux variables. Nous avons pu montrer grâce à l'échantillonnage des bassins sur granite, que c'est bien le facteur hydrique et non le facteur température qui influence fortement les concentrations.

Les concentrations des éléments dans les ruisseaux varient en fonction des précipitations et de la position géographique, mais aussi en fonction de l'altitude et de la végétation.

D'après Bourrié (1973) dans les Vosges granitiques (hors granites à amphiboles) et pour une altitude au dessus de 850 m, les compositions des eaux se déduisent les unes des autres par des dilutions successives d'une eau peu chargée et circulant vite (solution extra granulaire) et d'une eau concentrée par hydrolyse des minéraux au niveau des pores de la formation d'altération et circulant lentement (solution intra granulaire). Ainsi dans le cas où les eaux se déduisent les unes des autres par simple dilution, on doit avoir la relation suivante :

$$\text{ECOULEMENT} \times \text{CONCENTRATION} = \text{CONSTANTE} \quad (30)$$

Soit la CONCENTRATION en ($\mu\text{mol.l}^{-1}$). En logarithme, la relation ci-dessus s'écrit :

$$\log(\text{CONCENTRATION}) = -\log(\text{ECOULEMENT}) + \text{CONSTANTE} \quad (31)$$

$$\text{ECOULEMENT} = \text{P-ETP} \quad (32)$$

Le facteur ETP varie faiblement avec l'altitude sur grès (**Figure 35**). Ainsi des valeurs de ETP sont entre 550 et 650 mm et ne varient avec le changement d'altitude. Sur granites deux types de comportement d'ETP sont différenciés : (i) l'ETP varie de manière linéaire sur les granites de type II et III et (ii) l'ETP décroît avec l'altitude d'une fonction exponentielle sur les bassins de type I.

L'ETR varie en fonction de l'altitude mais aussi du peuplement. Des données obtenues sur le bassin versant des Strengbach (Probst and Viville, 1997) ont montré la relation empirique suivante :

$$\text{ETR} = 0.95 * \text{ETP} \quad (33)$$

$$\text{Soit } \text{ETR}_{\text{résineux}} = 0.95 * \text{ETP} \text{ et } \text{ETR}_{\text{feuillus}} = 0.85 * \text{ETP} \quad (\text{Dambrine, communication personnelle}) \quad (34)$$

Le climat influence donc les concentrations des ruisseaux à travers la hauteur des précipitations mais aussi le bilan hydrique à travers la végétation et la capture des polluants. Les dépôts de polluants atmosphériques et l'ETR sont plus élevés au Nord, sur grès, sous les peuplements résineux et plus faibles au Sud et à haute altitude – c'est-à-dire sur granites et sous des peuplements feuillus ou mélangés.

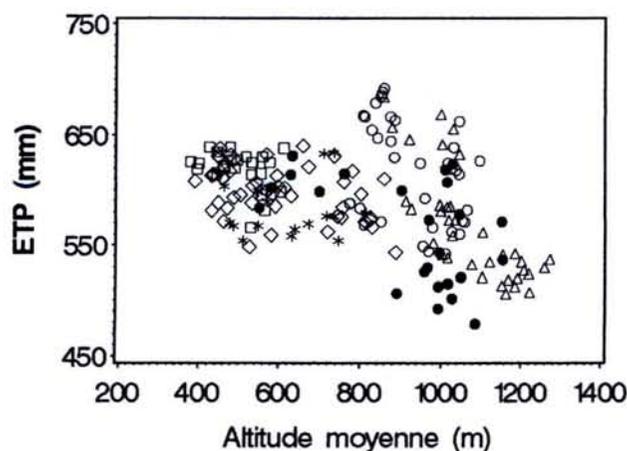


Figure 35: Relation entre ETP et l'altitude moyenne du bassin pour chaque type du bassin sur grès et granite. Symboles : points noirs- granites type I ; points vides – granites type II, triangles – granites type III ; losanges – grès type I ; carrés – grès type II ; étoiles – grès type III.

Les Figures 36 et 38-41 présentent les relations entre précipitation ou altitude et concentrations des éléments dans les ruisseaux pour l'ensemble des données.

Pour sa simplicité et parce qu'il s'agit d'une variable mesurée, on a travaillé avec les valeurs des précipitations, d'après laquelle les concentrations des éléments diminuent lorsque les précipitations augmentent.

Trois types de comportements sont distingués :

- *Les concentrations des deux substrats forment un nuage de points continus corrélés aux précipitations ou à l'altitude*

Des ruisseaux sur grès se caractérisent par de plus fortes concentrations et plus faibles précipitations que les ruisseaux sur granites. Ce comportement est spécifique des ions : SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ .

SO_4 et Cl : Les bassins versants dont les eaux sont riches en anions d'acides forts (SO_4^{2-}) et en chlorure se localisent en basse altitude, dans de conditions de faibles précipitations. Selon Probst et al. (1992) et Ulrich et al., (1995), dans ce type d'eaux drainant des bassins versants silicatés, les sulfates et les chlorures sont apportés essentiellement par les dépôts atmosphériques. Les fortes relations entre les concentrations de ces éléments dans les eaux et les précipitations (**Figure 36**) reflètent l'influence

combinée des plus fortes concentrations dans la pluie à basse altitude et de leur concentration relative par évaporation. Deux branches sont distinguées. La première branche est formée par des bassins dont le pourcentage des résineux est supérieur à 66%. La deuxième est résultat de la relation SO_4 -précipitations pour les bassins à basse altitude, dans lesquelles le pourcentage de feuillus est supérieur à 66%. Les essences résineuses ont généralement un indice foliaire plus élevé (Bréda, 1999) et sont sempervirentes. Le dépôt sec est plus élevé sous des espèces résineuses que sur des espèces feuillus (Bergkvist and Folkesson, 1995 ; Fichter et al., 1998a).

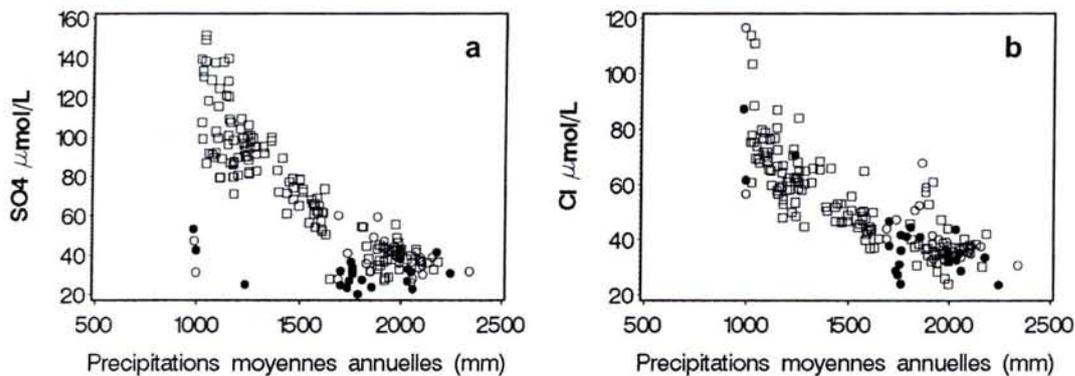


Figure 36: Relation entre SO_4 et Cl ($\mu\text{mol. l}^{-1}$) dans les ruisseaux et les précipitations moyennes du bassin versant (mm). Symboles : points noirs - < 33% de résineux ; points vides – entre 33 et 66% des résineux ; carrés – > 66% de résineux.

En fait la courbe a une allure de branche d'hyperbole. Cette courbe s'interprète de la manière suivante : pour un élément dont l'origine est uniquement d'origine atmosphérique en supposant un bilan entrée-sortie équilibré, on peut écrire :

$$[X_{\text{ruisseaux}}] = [X_{\text{pluie}}] * \frac{P}{P - ETP}, \text{ or} \quad (35)$$

$$[X_{\text{pluie}}] = -a * P + b \text{ (voir paragraphe 1.2.3. Dépôts atmosphériques)} \quad (36)$$

Prenant en compte les équations 30-35, l'équation précédente peut s'écrire :

$$[X_{\text{ruisseaux}}] = -a * P^2 + b * \frac{P}{P - ETP}, \text{ qui représente une équation d'hyperbole.} \quad (37)$$

Les précipitations moyennes annuelles expliquent 72% de la variabilité sur les concentrations des Cl pour l'ensemble des bassins.

En utilisant le facteur de concentration à la place des précipitations, on n'explique que 65% de la variabilité, ce qui confirme la dilution des concentrations en chlorure des précipitations avec l'altitude

Pour tenir compte à la fois de la dilution des précipitations en fonction de l'altitude et du pouvoir de captation plus élevés des résineux et des effets de concentrations par évapotranspiration, on peut examiner les variations du rapport SO_4/Cl . Un pourcentage des résineux faible ($\leq 30\%$) n'exerce pas un effet sur les concentrations en SO_4 (**Figure 37a**). Après avoir éliminé cette classe ($<33\%$ de résineux), le rapport de SO_4/Cl est lié négativement à l'altitude et positivement aux pourcentage de résineux dans le bassin (**Figure 37b**), qui expliquent respectivement 44% et 5% de la variabilité. Si on ne met comme variable que le pourcentage des résineux, la variabilité expliquée est de 37%.

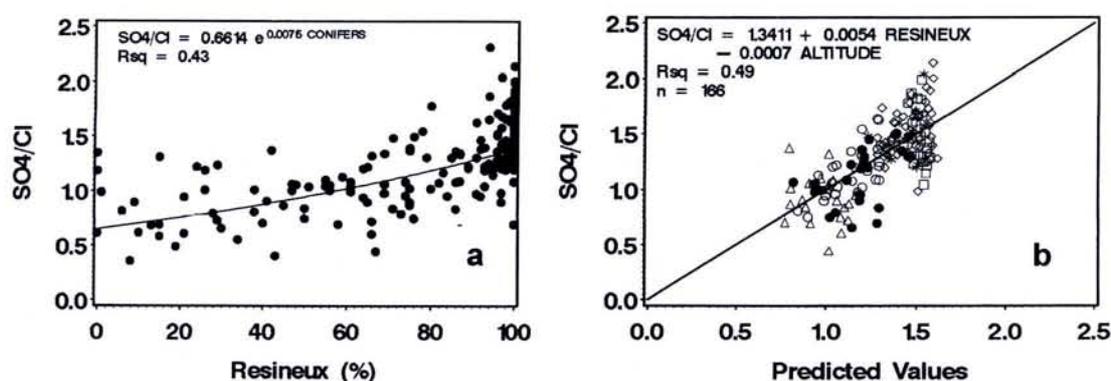


Figure 37: Relation entre a) SO_4/Cl et le pourcentage des résineux dans les bassins b) modèle des concentrations de SO_4 corrigées par le chlorure

Ca et Mg : Les teneurs en calcium et magnésium sont corrélées aux précipitations. Cependant les bassins gréseux et granitiques de type III s'écartent de la droite (**Figure 38**), suite d'un part, à la présence des nodules dolomitiques dans les grès de Senones (Perriaux, 1961), et d'autre part d'amphiboles dans les granites des Crêtes. Si on exclut les bassins versants de type III, les raisons pour lesquelles les points des granites et des grès sont alignés sur la même droite ne sont pas claires du fait des profondes différences lithologiques et minéralogiques.

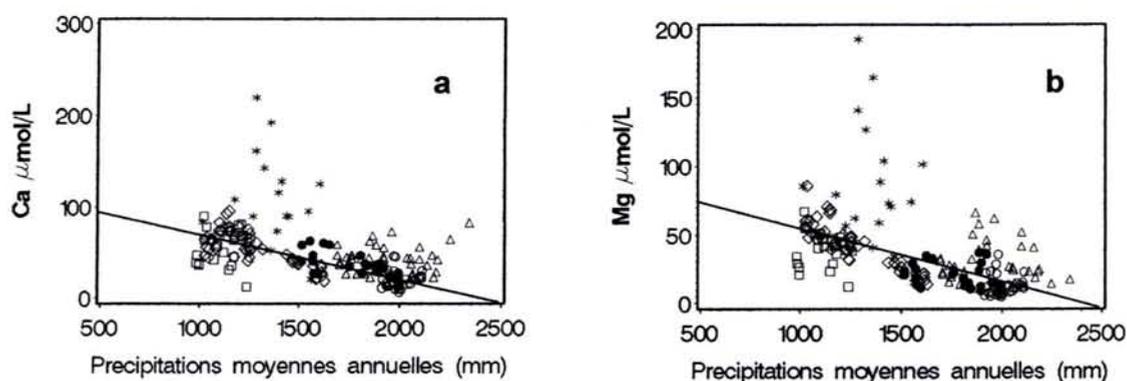


Figure 38: Relation entre les précipitations moyennes annuelles et : a) les concentrations en calcium dans les ruisseaux ; b) les concentrations en magnésium dans les ruisseaux. Symboles : points noirs- granites type I ; points vides – granites type II, triangles – granites type III ; losanges – grès type I ; carrés – grès type II ; étoiles – grès type III.

Pour tenir compte du fait que les concentrations en calcium et magnésium d'une part et des sulfates d'autre part sont toujours très fortement corrélées statistiquement et sur le plan des processus, du fait de l'échange ionique dans les sols, nous avons étudié les variations des rapports Ca/SO_4 et Mg/SO_4 . Les modèles des concentrations du calcium et magnésium après correction des concentrations en sulfates dans les ruisseaux donnent de bons résultats. La présence de la dolomie dans les grès riches (type III) nous on obligé à écarter ces bassins.

La variabilité est expliquée par la quantité d'hornblende pour le rapport Ca/SO_4 et de 43 %, 13 % de la variabilité sont expliqué par le pourcentage des résineux et 3 % sont liés au logarithme de la taille du bassin versant (**Figure 39a**). Les concentrations en magnésium, après correction par l'apport en sulfates, sont positivement corrélées avec le contenu en hornblende et biotite, et négativement corrélé aux précipitations (**Figure 39b**). Ces trois variables expliquent respectivement 43 %, 19 % et 3 % de la variabilité.

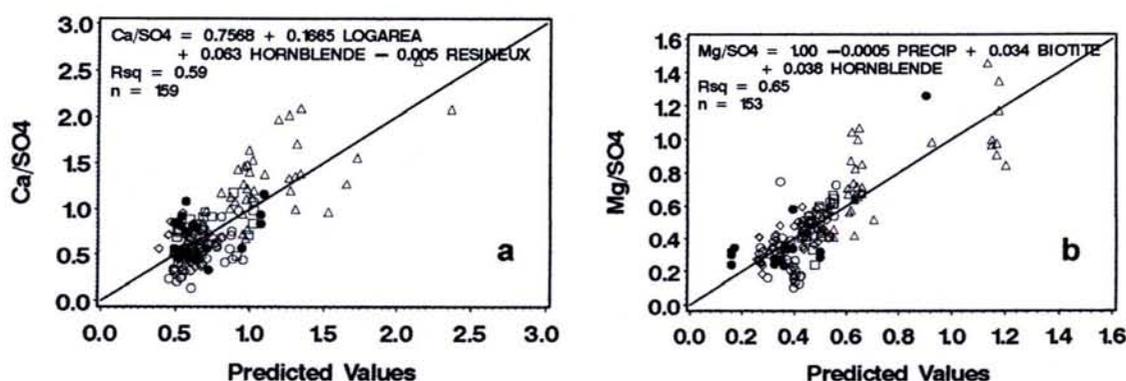


Figure 39: Modèles globaux sur : a) Ca/SO₄ et b) Mg/SO₄ dans les ruisseaux. Symboles : points noirs-granites type I ; points vides – granites type II, triangles – granites type III ; losanges – grès type I ; carrés – grès type II ; étoiles – grès type III.

K : Les concentrations en K dans les ruisseaux sont négativement corrélées aux précipitations (**Figure 40a**). Ce modèle prédit mal les valeurs basses de potassium, correspondant aux substrats riches des granites (type III). On n'obtient pas un meilleur modèle après correction par la pluie. Néanmoins, les quantités plus faibles de minéraux potassiques dans les grès tandis que les concentrations sont plus élevées dans les ruisseaux sont paradoxales. On suggère un triple contrôle sur les concentrations en potassium dans les ruisseaux : (i) un contrôle par les précipitations (grès) ; (ii) l'altération des K - feldspaths (granites) et (iii) le fait qu'une fraction du potassium libéré serait fixée au niveau des argiles.

- *Les distributions des concentrations sur les deux substrats ne varient pas en fonction d'un même paramètre – NO₃.*

NO₃ : Vis-à-vis les concentrations en NO₃, on observe une augmentation de ces derniers avec les précipitations et l'altitude sur les substrats gréseux (**Figure 40b**). Ce fait peut être lié aux dépôts d'azote plus importants au Nord du massif ainsi qu'avec la proportion élevée d'épicéas dépérissant à haute altitude. Ainsi, en utilisant la carte de dépérissement de l'ONF, qui renseigne sur 55 bassins versant, on a observé que les concentrations en nitrates augmentent avec le degré de dépérissement ($R^2 = 0.65$).

Une absence de relation entre les concentrations en NO₃ et l'altitude et précipitations est observée sur les substrats granitiques, couverts de forêts mélangées et peu affectées par les dépérissements.

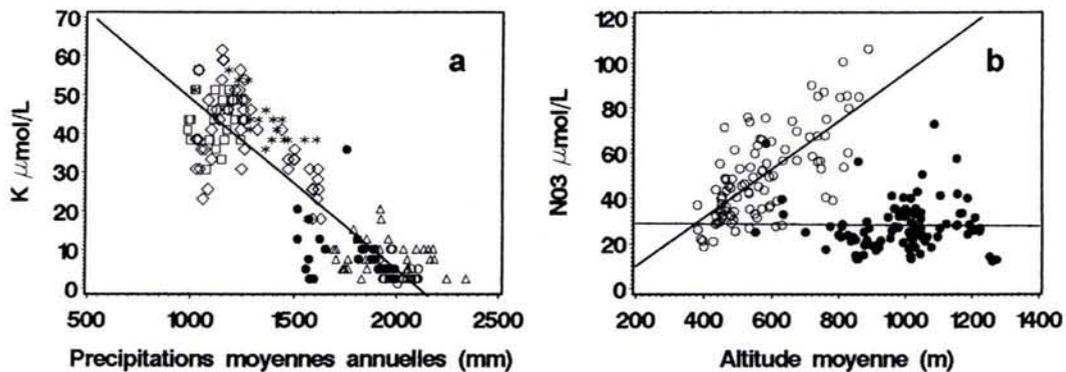


Figure 40: Distribution des concentrations en : a) potassium en fonction des précipitations moyennes annuelles. Symboles : points noirs- granites type I ; points vides – granites type II, triangles – granites type III ; losanges – grès type I ; carrés – grès type II ; étoiles – grès type III. b) nitrates en fonction de l'altitude moyenne du bassin. Symboles : points noirs- bassins sur granite ; points vides – bassins sur grès.

- *Les distributions des concentrations des éléments en fonctions des précipitations se trouvent sur deux droites, correspondant aux deux substrats – le cas de Si et Na.*

La relation entre les concentrations en Si et Na et les précipitations est présentée sur la Figure 41. Ainsi sur les droites parallèles, la différence sur l'axe X peut être expliquée par le contrôle par la quantité de pluie (Clow et al., 1996), plus élevée sur granites que sur les grès. Les valeurs de Si sont incluses entre 50 et 160 $\mu\text{mol.l}^{-1}$, ce qui peut être lié au contrôle d'un minéral ou d'une phase amorphe.

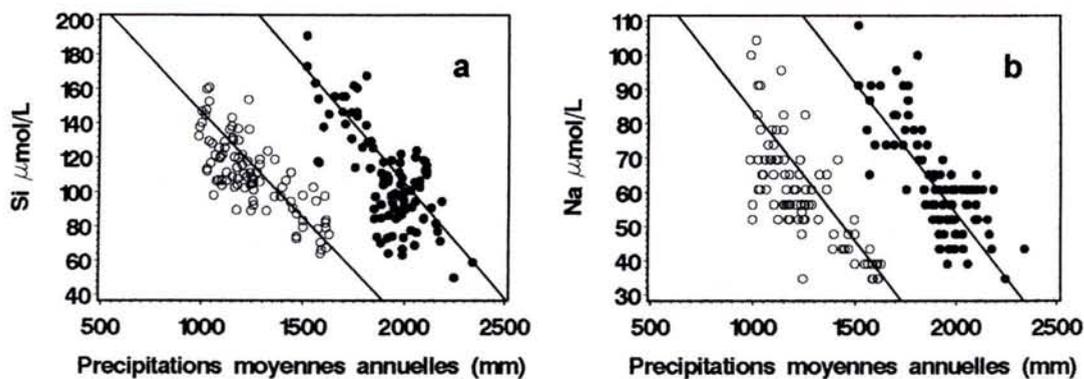


Figure 41: Distribution des concentrations en : a) Si et b) Na en fonction des précipitations moyennes annuelles. Symboles : points noirs- bassins sur granite ; points vides – bassins sur grès.

Néanmoins, l'origine et la précision des données ne nous permettent pas d'aller dans des réflexions plus poussées sur cette hypothèse.

Suite à l'effet de la dissolution des minéraux, les granites fournissent plus de Si que les grès. Pour une même valeur de précipitations, les concentrations dans les ruisseaux sont plus élevées sur granites que sur les grès.

En regroupant les grès et les granites, la concentration en Si dans les ruisseaux est lié à la quantité des précipitation, le contenu en albite dans le bassin et le logarithme de la taille du bassin, qui expliquent respectivement 41%, 18% et 4% de la variabilité (**Figure 42a**). Le rapport Si/Cl dans les ruisseaux, montre deux types de comportement (**Figure 42c**) :

- a) On retrouve les bassins sur grès sur une droite d'équation

$$[\text{Si}] = 5.6 + 2[\text{Cl}], \text{ décrivant un effet de dilution-concentration.} \quad (38)$$

- b) L'écart des bassins sur granites à gauche de cette droite suggère une double origine de Si : dilution par les précipitations ainsi que l'altération des aluminosilicates (albite) dans ces bassins.

Le Na dans les ruisseaux est lié à la quantité des précipitations, le contenu en albite dans le bassin et le logarithme de la taille du bassin, qui expliquent respectivement 49 %, 7% et 5 % de la variabilité (**Figure 42b**). Le rapport Na/Cl est montré sur la figure 36d. Ici on retrouve un comportement identique à celui des concentrations en Si. Les bassins sur grès sur la droite 1/1, qui montre une origine atmosphérique de Na et Cl sur ces bassins. L'écart des bassins sur granites de cette droite suggère une double origine de Na : origine atmosphérique et l'altération des aluminosilicates (albite) dans ces bassins.

pH et ANC dans les ruisseaux sont expliqués par la quantité de biotite dans la roche, (variabilité expliquée 30% et 15%), par la taille du bassin (variabilité expliquée 14% et 4% respectivement), les précipitations (variabilité expliquée 6 et 26% respectivement) et la quantité d'anorthite dans la roche (variabilité expliquée 7 et 9% respectivement). Ces modèles surestiment les granites de type II (Bramont-Ventron) et excluent les grès les plus riches (**Figure 43**).

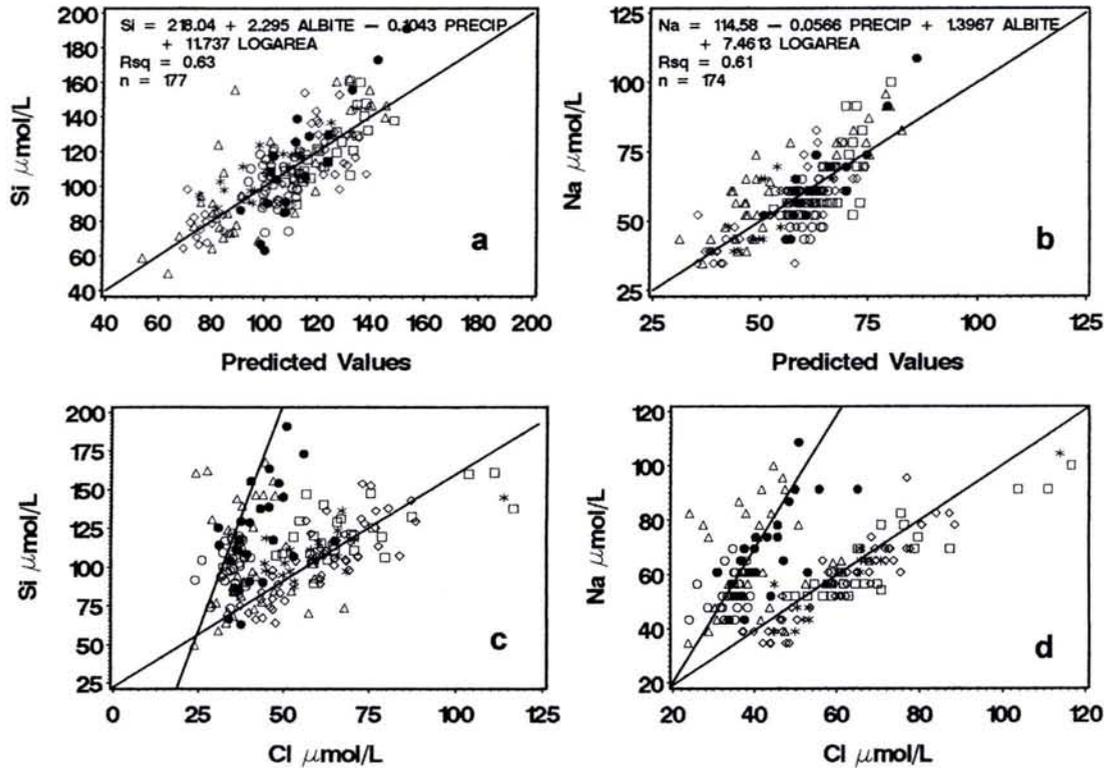


Figure 42: Modèles globaux sur : a) Si et b) Na et relation des concentrations en c) Si et d) Na avec les concentrations en Cl dans les ruisseaux. Symboles : points noirs- granites type I ; points vides – granites type II, triangles – granites type III ; losanges – grès type I ; carrés – grès type II ; étoiles – grès type III.

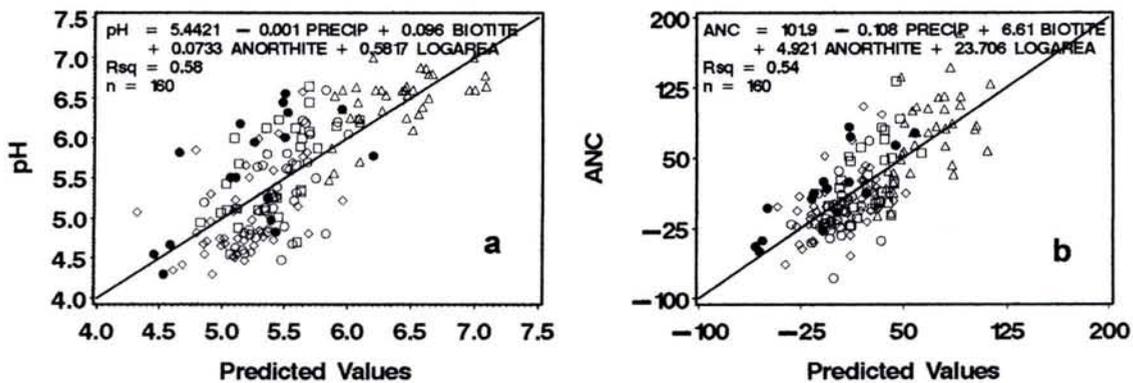


Figure 43: Modèles globaux hors grès type III sur : a) pH et b) ANC. Symboles : points noirs- granites type I ; points vides – granites type II, triangles – granites type III ; losanges – grès type I ; carrés – grès type II.

COMPARAISON DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX SUR GRANITES ET SUR GRÈS

2. DISCUSSION

Les bassins sur grès et sur granites présentent un grand nombre de situations différentes, tant au point de vue climatique (voir géographique), que de vue de la composition chimique et des proportions de minéraux dans des roches. Le problème a été donc de déterminer la hiérarchie des différents facteurs écologiques qui influence l'acquisition de la composition chimique des eaux qui traversent les sols et les formations d'altération et de généraliser ces résultats à l'échelle du massif Vosgien.

De manière générale, les bassins sur grès sont plus pauvres en minéraux altérables, reçoivent moins de précipitations, mais sont caractérisés par des concentrations des éléments plus élevées. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce fait :

- une variation géographique des concentrations des pluies ;
- une concentration accrue par évapotranspiration des éléments provenant de l'atmosphère ;
- une dilution par la quantité de l'eau filtrante, qui elle aussi est une fonction de la quantité de pluie pour les éléments provenant des roches ;
- une perméabilité plus importante du substrat sur grès, qui permet une infiltration des eaux et neutralisation dans les nappes profondes. Sur granites, la présence des couches imperméables (crassin) est à l'origine d'un flux latéral, ainsi limitant le contact des eaux avec les nappes profondes et respectivement la neutralisation (Mansuy, 1992) ;
- un plus fort épuisement des minéraux altérables du sol et de l'altérite sur granites suite aux fortes précipitations.

Les modèles globaux suggèrent que *la pluviométrie* joue un rôle majeur dans la détermination de la chimie des eaux. La quantité d'eau qui s'écoule à travers les sols et les formations superficielles est le premier facteur écologique qui explique les concentrations chimiques dans les ruisseaux sur grès et granites. Ainsi les concentrations des éléments sont négativement corrélées aux précipitations moyennes annuelles.

Les plus faibles corrélations entre les concentrations de Ca et Mg et les précipitations dans les modèles globaux, n'excluent pas l'effet du climat sur l'altération des roches, mais ces concentrations dépendent aussi d'autres facteurs, qui imposent une plus grande variabilité entre les bassins. Parmi ces facteurs on peut citer la dissolution des silicates riches en Ca, telles que amphiboles qui sont présentes

dans certaines roches granitiques (Oliva et al., 2004 ; Stauffer and Wittchen, 1991), ainsi que de petites quantités de calcites et dolomites (Perriaux, 1961) sur grès. Mais, Ca et Mg sont des ions échangeables dominants dans les sols et sont influencés par les dépôts atmosphériques. Ainsi, les concentrations en Ca et Mg corrigé par l'apport en SO_4 dans les ruisseaux sont fortement liées à la quantité d'hornblende et de biotite dans les bassins et à un moindre degré à la quantité de pluie et à la taille du bassin. L'altération d'hornblende des sols est déjà connue dans la littérature comme un processus significatif de neutralisation d'acidité dans des bassins drainant des substrats granitiques (Bain et al., 2001). Enfin, ces éléments sont inclus dans le cycle biogéochimique et leur quantité dépend de l'accumulation dans la biomasse végétale (Benedetti et al., 2003).

Les précipitations paraissent influencer fortement les concentrations en potassium des ruisseaux sur grès, mais pas sur granite, où ce sont les teneurs en feldspaths potassiques qui semblent déterminantes. Paradoxalement les teneurs en K sont faibles lorsque les teneurs en phyllithe potassique (biotite) sont élevées. Les teneurs plus élevées sur grès paraissent refléter l'altération, tandis que les faibles teneurs sur granite semblent résulter d'une adsorption du potassium sur les argiles. D'autre part, les sols sur granite sont plus riches en argile que les sols sur grès. L'ensemble de ces facteurs expliquerait les concentrations très faibles des eaux sur granite malgré des minéraux potassiques altérables beaucoup plus abondants.

L'origine de Na sur les deux substrats est différente. Le sodium provient pour l'essentiel de la pluie sur grès comme le montre la droite 1/1 du rapport Na/Cl dans les ruisseaux. Par contre, ce rapport augmente avec la teneur en albite sur granites, ce qui signe une deuxième origine.

L'apport atmosphérique de la silice est nul. L'eau qui s'infiltré dans les sols dissout la silice suite à l'altération chimique des minéraux aluminosilicatés. La silice peut avoir comme origine l'altération des aluminosilicates, ainsi que la dissolution des phytolithes dans les sols (Bartoli and Wilding, 1980 ; Farmer et al., 2005). SiO_2 est en général sous forme H_4SiO_4 et participe moins aux processus d'échange des ions dans les solutions du sol. Ainsi, la silice a été utilisée dans plusieurs études géochimiques comme un indicateur des réactions d'altération chimique avec l'objectif de déterminer les facteurs influençant les vitesses d'altération (Paces, 1985 ; White and Blum, 1995 ; White et al., 1996 ; White et al., 2005).

L'identité du schéma des concentrations en sodium et en silice sur grès et granites est troublante, mais elle traduit la présence d'un flux d'altération plus fort sur granites, dilué par les fortes

précipitations, tandis que le flux d'altération plus faible sur grès est véhiculé vers un flux plus réduit. La relation entre concentration en silice et précipitations suggère, tout particulièrement sur grès où les temps de résidence de l'eau dans les nappes profondes est très long, que la teneur en silice des eaux et acquise dans les sols et probablement provient de dissolution des phytollites. Les teneurs maximales équivalentes atteintes sur granite et grès suggèrent un contrôle par néoformation, sans qu'une phase n'ait été identifiée.

Les valeurs de pH sont une fonction du climat, de la richesse de la roche en minéraux altérables et le régime hydrologique des bassins. La présence de phases altérables carbonatées très minoritaires peut influencer considérablement le pH et l'alcalinité si les écoulements de l'eau dans les bassins versants les sollicitent.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours des années 1990-2000, une évolution plus positive est apparue dans de nombreux pays, en particulier en Scandinaves, par suite de la réduction des dépôts atmosphériques acides. Cependant, cette amélioration n'est pas généralisée. Dans ce contexte, nous avons cherché à comprendre quels étaient des principaux facteurs environnementaux qui, au cours des années 90, contrôlaient la composition chimique des eaux.

Au cours des années 70 et 80, une augmentation de l'acidité des écosystèmes naturels, forestiers et aquatiques, en Europe et en Amérique du Nord a été observée. L'augmentation des dépôts atmosphériques acides dans ces régions coïncide avec la dégradation des ressources en eau et de la qualité biologique des écosystèmes aquatiques.

Les objectifs de la thèse étaient d'analyser la variabilité spatiale de la composition chimique des eaux en étiage sur deux substrats pauvres, grès et granites dans les Vosges. Dans un premier temps, nous avons mis en évidence le rôle de différents facteurs écologiques à l'échelle du bassin versant sur la variabilité de la composition chimique des eaux drainant différents types de substrats. Dans un deuxième temps, ces distributions ont été formalisées sous la forme de modèles statistiques interprétables en termes mécanistes et susceptibles d'être généralisés en tout point des domaines d'étude.

PRINCIPAUX RESULTATS

L'étude de la composition chimique des eaux a été menée à partir de mesures effectuées en 1995 en étiage à l'exutoire de 190 bassins versants dans les Vosges. La moitié des bassins drainent des substrats granitiques et l'autre moitié - des substrats gréseux. Nous avons essayé de relier les concentrations, le pH et l'ANC de ces ruisseaux aux caractéristiques physiques des bassins qu'ils drainent : nature et composition du substrat géologique, précipitations moyennes annuelles, surface drainée, altitude moyenne du bassin, pente moyenne du bassin, exposition, type de végétation.

A tous les niveaux de modélisation, il est apparu que les facteurs écologiques de l'acquisition de la composition chimique des eaux étaient par l'ordre d'importance les précipitations, la richesse du substrat en minéraux altérables et la taille du bassin versant, qui exprime la capacité de neutralisation dans les nappes profondes.

Les précipitations sont les facteurs majeurs influençant les concentrations dans les ruisseaux de plusieurs façons :

- Les concentrations des pluies diminuent avec l'augmentation de la lame d'eau précipitée annuellement ;
- Elles diluent des flux issus de l'altération et de l'échange d'ions par la lame d'eau, d'où les concentrations plus fortes associées aux faibles pluviométries ;
- Elles épuisent les sols en minéraux altérables en fonction de la pluviométrie cumulée.

Comme nous avons étudié des eaux en étiage, dont le temps du contact avec les minéraux de l'arène est par définition très long, cette influence majeure de la lame d'eau précipitée suggère que l'essentiel des concentrations des ruisseaux s'acquiert dans des sols et ce d'autant plus que les roches mères sont pauvres en minéraux altérables et que les écoulements sont moins profonds.

Généralement à pluviométrie ou bilan hydrique équivalent, les roches plus riches en un élément chimique donné fournissent des solutions plus concentrées en cet élément. Cependant l'influence de la minéralogie de la roche ne devient dominante que pour des substrats riches en minéraux altérables, tels que la biotite et la hornblende ou dolomie, ainsi influençant les concentrations en Ca et Mg dans les ruisseaux.

Les teneurs en potassium paraissent résulter d'un double contrôle : d'une part l'altération du feldspaths potassique serait la source principale de potassium et d'autre part, une fraction de ce potassium serait fixée au niveau des argiles. Les deux phénomènes expliqueraient les teneurs plus faibles en potassium des eaux sur ces substrats riches, plus riches en phyllithes.

L'origine du sodium et de la silice sur les deux substrats est différente.

Sur grès, la richesse en minéraux altérable est minimale. Le sodium provient des précipitations et la silice est une fonction de dilution par la pluie des solutions des sols. Sur les granites, à cette dilution se rajoute l'altération des minéraux qui interviennent pour déterminer les concentrations en

silice dans les ruisseaux. Dans ce cas, bien que la silice et le sodium soient corrélés, il paraît improbable que ce soit l'altération de l'albite, minéral peu altérable, qui fournisse l'essentiel du flux de silice. Il est plus vraisemblable que, par l'échange ionique, le sodium remplace dans les eaux de drainage les autres cations (Ca, Mg, K) libérés par l'altération mais partiellement piégés par échange d'ions, néoformation ou prélèvement biologique.

PERSPECTIVES

L'ensemble de ce travail de thèse montre, que le rôle tampon des ruisseaux est contraint par le cadre fonctionnel défini par les facteurs du milieu physique (climat, géologie et hydrologie), que le gestionnaire ne peut pas modifier.

La typologie des paysages vis-à-vis des variables du milieu (géologie, climat et hydrologie) nous a fournis un certain connaissance concernant le fonctionnement des ces paysages. Pour approfondir ces connaissances la connaissance des sols et des formations superficielles, ainsi que la mesure du temps moyen de résidence de l'eau dans le bassin sont nécessaire. Cela permettra une meilleure estimation de la capacité de neutralisation et autorégulation de l'équilibre des écosystèmes.

Ce travail doit aussi être poursuivi dans les perspectives d'une comparaison d'évolution des variables hydro chimiques et hydrologiques avec l'évolution des paysages sous différents scénarios : dépôts acides, pratiques sylvicoles etc.

L'analyse spatiale et l'analyse statistique nous apparaissent essentiels pour analyser, classifier et synthétiser les relations entre la composition chimique des sols et des ruisseaux et les facteurs du milieu. Avec l'objectif de valider les modèles établis sur le massif Vosgien, la démarche utilisée doit nous permettre d'étendre cette application à d'autres régions.

Enfin, c'est un outil, qui permet de mesurer les potentialités et les restrictions des écosystèmes et fournis des connaissances pour la gestion durable. Il pourra ainsi d'être utilisé pour cartographie et aménagements des territoires.

TABLE DES RÉFÉRENCES

TABLE DES RÉFÉRENCES

- Ahmed, M.D., 1992.** Rôle édaphique dans le fonctionnement biogéochimique et l'état de santé de deux pessières vosgiennes. Effet d'un amendement calci-magnésien. Thèse de doctorat de l'Université Nancy I, Nancy, pp. 132.
- Ahmed, M.D. and Ranger, J., 1994.** The biogeochemical cycle in a healthy and highly productive Norway spruce (*Picea abies*) ecosystem in the Vosges (France). *Canadian Journal of Forest Research* 24: 839-849.
- Ahmed, M.D., Ranger, J., Dambrine, E., Bonneau, M., Gelhaye, D. and Granier, A., 1993a.** The effects of limestone and limestone plus NPK fertilization on the soil and mass balance of a spruce stand (*Picea abies* (L.) Karst.) in the Vosges mountains. *Forest Ecology and Management* 60: 291-310.
- Ahmed, M.D., Ranger, J., Dambrine, E., Bonneau, M. and Granier, A., 1993b.** The current soil function of Norway spruce declining ecosystem assessed by the mass-balance technique: Effect of liming and fertilisation on the soil Nitrogen. *Forest Ecology and Management* 60: 291-310.
- Alewel, C., Manderscheid, B., Meesenburg, H. and Bittersohl, J., 2000.** Is acidification still an ecological threat. *Nature* 407: 856-857.
- Amiotte-Suchet, P., Probst, A. and Probst, J.L., 1995.** Influence of acid rain on the CO₂ weathering consumption: local and global scale. *Water, Air and Soil Pollution* 85 (1-4): 1563-1568.
- Angéli, N., 2006.** Evolution historique et neutralisation de l'acidité des eaux dans les Vosges. Thèse de doctorat de l'Université Nancy I (thèse en cours).
- Arp, P.A. and Meyer, W.L., 1985.** Formation constants for selected organo-metal (Al₃⁺, Fe₃⁺) - phosphate complexes. *Canadian Journal of Chemistry* 63: 3357-3366.
- Asano, Y. and Uchida, T., 2005.** Quantifying the role of forest soil and bedrock in the acid neutralization of surface water in steep hillslopes. *Environmental Pollution* 133: 467-480.
- Aubert, D., Stille, P. and Probst, A., 2001.** REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 65 (3): 387-406.

-
- Bain, D.C., Roe, M.J., Duthie, D.M.L. and Thomson, C.M., 2001.** The influence of mineralogy on weathering rates and processes in an acid-sensitive granitic catchment. *Applied Geochemistry* 16: 231-237.
- Baize, D. and Girard, M.C., 1995.** Référentiel pédologique. INRA, pp. 332.
- Baker, J.P. and Schofield, C.L., 1982.** Aluminium toxicity to fish in acidic waters. *Water, Air and Soil Pollution* 18: 289-309.
- Bartoli, F. and Wilding, L.P., 1980.** Dissolution of biogenic opal as a function of its physical and chemical properties. *Soil Science Society of American Journal* 44: 873-878.
- Batschelet, E., 1981.** Circular statistics in Biology. Academic Press, London, pp. 371.
- Battarbee, R.W., Mason, J., Renberg, I. and Talling, J.F., 1990.** Paleolimnology and lake acidification. *Proceedings of the Royal Society of London*: 1-219.
- Becker, M., Bert, G.D., Landmann, G., Lévy, G., Rameau, J.C. and Ulrich, E., 1995.** Growth and decline symptoms of Silver fir and Norway spruces in northeastern France: relation to climate, nutrition and silviculture. In: G. Landmann and M. Bonneau (Ed.), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French Mountains*. Springer, Berlin Heidelberg New York, pp. 143-156.
- Benedetti, M.F., Dia, A., Riotte, J., Chabaux, F., Gérard, M., Boulègue, J., Fritz, B., Chauvel, C., Bulourde, M., Déruelle, B. and Ildefonse, P., 2003.** Chemical weathering of basaltic lava flows undergoing extreme climatic conditions: the water geochemistry control. *Chemical Geology* 201: 1-17.
- Bénichou, P. and Le Breton, O., 1987.** Prise en compte de la topographie pour la cartographie des champs pluviométriques statistiques. *La Météorologie* 7 (19): 23-34.
- Bergkvist, B. and Folkesson, L., 1995.** The influence of tree species on acid deposition, proton budgets and element fluxes in south Swedish forest ecosystems. *Ecological Bulletins* 44: 90-99.
- Bilinski, H., Horvath, L., Ingri, N. and Sjöberg, S., 1990.** Aluminosilicate phases during initial clay formation: H^+ - Al^{3+} -oxalic acid-silicic acid- Na^+ system. *Journal of Soil Science* 41 (1): 119-132.
- Billett, M.F. and Cresser, M.S., 1992.** Predicting stream water quality using catchment and soil chemical characteristics. *Environmental Pollution* 77 (2-3): 263-268.
- Bini, C. and Bresolin, F., 1998.** Soil acidification by acid rain in forest ecosystems: A case study in northern Italy. *The Science of the Total Environment* 222: 1-15.
-

-
- Binkley, D. and Hogberg, P., 1997.** Does atmospheric deposition of nitrogen threaten Swedish forests? *Forest Ecology and Management* 92 (1-3): 119-152.
- Bjerknes, V., Fyllingen, I., Holtet, L., Teien, H.C., Rosseland, B.O. and Kroglund, F., 2003.** Aluminium in acidic river water causes mortality of farmed Atlantic Salmon (*Salmo salar L.*) in Norwegian fjords. *Marine Chemistry* 83: 169-174.
- Bloschl, G. and Sivapalan, M., 1995.** Scale issues in hydrological modelling: a review. *Hydrological Processes* 9: 251-290.
- Bluth, G.J.S. and Kump, L.R., 1994.** Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochemica and Cosmochimica Acta* 58 (10): 2341-2359.
- Bonneau, M., Faivre, P., Gury, M., Hétier, J.M. and Le Tacon, F., 1978.** Carte pédologique de France à 1/1 000 000 ème, Saint-Dié. Notice explicative. INRA, pp. 158.
- Bonneau, M., Dambrine, E., Nys, C. and Ranger, J., 1991.** Apports acides et cycle des cations dans des pessières du Nord-Est : intérêt de bilans saisonniers. *Science du Sol* 29 (2): 125-145.
- Boucheta, A., Lajudieb, A., Rassineuxa, F., Meunier, A. and Atabekb, R., 1992.** Mineralogy and kinetics of alteration of a mixed-layer kaolinite/smectite in nuclear waste disposal simulation experiment (Stripa site, Sweden). *Applied Clay Science* 7 (1-3): 113-123.
- Boudot, J.-P., Maitat, O., Merlet, D. and Rouiller, J., 2000.** Soil solutions and surface water analysis in two contrasted watersheds impacted by acid deposition, Vosges mountains, N.E. France: interpretation in term of Al impact and nutrient imbalance. *Chemosphere* 41 (9): 1419-1429.
- Boudot, J.-P., Merlet, D., Rouiller, J. and Maitat, O., 1994.** Validation of an operational procedure for aluminium specification in soil solution and surface waters. *The Science of the Total Environment* 158: 237-252.
- Bourrié, G., 1973.** Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, pp. 174.
- Bourrié, G., 1978.** Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride. *Science Géologique* 22: 174.
- Bradt, P.T., 1995.** Limestone to mitigate lake acidification: macrozoobenthos response in treated and reference lakes. *Hydrobiologia* 317: 115-126.
- Brandrud, T.E. and Roelofs, J.G.M., 1995.** Enhanced growth of the macrophyte *Juncus bulbosus* in S Norwegian limed lakes. A regional survey. *Water, Air and Soil Pollution* 85 (2): 913-918.
-

-
- Bréda, N., 1999.** Indice foliaire des couverts forestières: mesure, variabilité et rôle fonctionnel. *Revue Forestière Française* 50: 571-582.
- BRGM, 1974.** Carte géologique de la France à 1: 50 000. In: BRGM (Ed.), Giromagny n°411, Orléans.
- BRGM, 1976.** Carte géologique de la France à 1: 50 000. In: BRGM (Ed.), Munster n°377, Orléans.
- BRGM, 1979a.** Carte géologique de la France à 1: 50 000. In: BRGM (Ed.), Remiremont n°376, Orléans.
- BRGM, 1979b.** Carte géologique de la France à 1: 50 000. In: BRGM (Ed.), Gérardmer n°341, Orléans.
- BRGM, 1985.** Carte géologique de la France à 1: 50 000. In: BRGM (Ed.), Bruyères n°340, Orléans.
- Bricker, O.P. and Rice, K.C., 1989.** Acidic deposition to streams. A geology based method predicts their sensitivity. *Environmental Science and Technology* 23: 379-385.
- Browne, B.A. and Driscoll, C.T., 1992.** Soluble aluminium silicates: stoichiometry, stability and implications for environmental geochemistry. *Science* 256: 1667-1670.
- Burgman, J.O., Calles, B. and Westman, F., 1987.** Conclusions from a ten year study of oxygen -18 in precipitation and runoff in Sweden. *Isotope Techniques in Water Resources Development, Proceedings of IAEA Symposium, Vienna.*, pp. 579-590.
- CCE, 2002.** Very simple model: dynamic model for the calculation of critical loads of soil acidity. *Methodological guide*, Bilthoven, the Netherlands.
- Champoux, P. and Bédard, Y., 1992.** Notions fondamentales d'analyse spatiale et d'opérateurs spatiaux. *Revue des Sciences de l'Information Géographique et de l'Analyse Spatiale* 2 (2): 187-208.
- Chen, C.W., Cherini, S.A., Peters, N.E., Murdoch, P.S., Newton, R.M. and Goldstein, R.A., 1984.** Hydrological analyses of acidic and alkalines lakes. *Water Resources Research* 20: 1875-1882.
- Chery, P., 1990.** Modélisation spatiale de la sensibilité au ruissellement et à l'érosion. Recherche sur la combinaison des données cartographiques du milieu. DEA de pédologie, Paris IV-INRA, pp. 47.
- Christophersen, N., Neal, C., Hooper, R.P., Vogt, R.D. and Andersen, S., 1990a.** Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members. A step towards second-generation acidification models. *Journal of Hydrology* 116 (1-4): 307-320.
-

-
- Christophersen, N., Robson, A., Neal, C., Whitehead, P.G., Vigerust, B. and Henriksen, A., 1990b.** Evidence for long-term deterioration of streamwater chemistry and soil acidification at the Birkenes catchment, southern Norway. *Journal of Hydrology* 116 (1-4): 63-76.
- Clark, K.L. and Hall, R.J., 1985.** A study of the effects of pH and aluminium on amphibian eggs and larvae. *Canadian Journal of Zoology* 63: 116-123.
- Clow, D.W., Mast, M.A. and Cambell, D.H., 1996.** Controls on surface water chemistry in the Upper Merced River basin, Yosemite National Park, California. *Hydrological Processes* 10: 727-746.
- Cooper, D.M., Helliwell, R.C. and Coull, M.C., 2004.** Predicting acid neutralizing capacity from landscape classification: application to Galloway, south-west Scotland. *Hydrological Processes* 18: 455-471.
- Cosby, B.J., Hornberger, G.M., Wright, R.F. and Galloway, J.N., 1985a.** Modelling the effects of acid deposition: Control of longterm sulfate dynamics by soil sulfate adsorption. *Water Resources Research* 22: 1283-1291.
- Cosby, B.J., Wright, R.F., Hornberger, G.M. and Galloway, J.N., 1985b.** Modelling the effects of acid deposition: Assesment of lumped parameter model of soil water and streamwater chemistry. *Water Resources Research* 21: 51-63.
- Cresser, M.S., Smart, R., Billet, M.F., Soulsby, C., Neal, C., Wade, A., Langan, S. and Edwards, A.C., 2000.** Modelling water chemistry for a major Scottish river from catchment attributes. *Journal of Applied Ecology* 37: 171-184.
- Croise, L., Ulrich, E., Duplat, P. and Jaquet, O., 2002.** Deux approches indépendantes pour l'estimation et la cartographie des dépôts atmosphériques totaux hors couvert forestier sur le territoire française. In: ONF (Ed.), *Programme RENECOFOR*, pp. 102.
- Dahire, M., 1988.** Granites et leucogranites peralumineux du Brézouard et du Bilstein (Vosges moyennes) : caractères pétrographiques, géochimiques et minéralogiques. Thèse de doctorat de l'Université Nancy I, Nancy, pp. 158.
- Dai, Z., Liu, Y., Wang, X. and Zhao, D., 1998.** Changes in pH, CEC and exchangeable acidity of some forest soils in southern China during the last 32-35 years. *Water, Air and Soil Pollution* 108: 377-390.
- Dalziel, T.R.K., Morris, R. and Brown, D.J.A., 1986.** The effect of low pH, low calcium concentrations and elevated aluminium concentrations on sodium fluxes in *Salmo trutta L.* *Water, Air and Soil Pollution* 30: 569-577.
-

-
- Dambrine, E., Bonneau, M. and Nourrisson, G., 1994.** Apport de pollution et de nutriments par l'atmosphère aux peuplements forestiers vosgiens : intensité, variations spatiales et historiques et conséquences sur la nutrition des forêts. *Annales Scientifiques de la Réserve de la Biosphère des Vosges du Nord* 3: 7-24.
- Dambrine, E., Bonneau, M., Nys, C., Ranger, J. and Gras, F., 1995a.** Cycling and Budgets of Acidity and Nutrients in Norway Spruce Stands in Northeastern France and the Erzgebirge. *In*: G. Landmann and M. Bonneau (Ed.), *Forest Decline and Air Pollution Effects in France*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York., pp. 233-258.
- Dambrine, E., Pollier, B., Bonneau, M. and Ignatova, N., 1998.** Use of artificial trees to assess dry deposition in spruce stands. *Atmospheric Environment* 32 (10): 1817-1824.
- Dambrine, E., Probst, A. and Party, J.P., 1993.** Sources et puits de protons dans des écosystèmes forestiers vosgiens et ardennais. *In*: M. Bonneau and G. Landman (Ed.), *Pollution atmosphérique et dépérissement des forêts dans les montagnes françaises*. Programme DEFORPA, INRA, Nancy, INRA, pp. 263-266.
- Dambrine, E., Ulrich, E., Cénac, N., Durand, P., Gauquelin, T., Mirabel, P., Nys, C., Probst, A., Ranger, J. and Zéphoris, M., 1995b.** Atmospheric deposition in France. *In*: G. Landmann and M. Bonneau (Ed.), *Forest Decline and Air Pollution Effects in France*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York., pp. 177-200.
- Dangles, O.J. and Guérol, F., 2001.** Linking shredders and leaf litter processing: Insights from an acidic stream study. *International Review of Hydrology* 86 (4-5): 395-406.
- D.E.R.F., 1993.** La santé des forêts (France) en 1992. Département de la santé des Forêts, Ministère de l'Agriculture et la Pêche, Paris, pp. 76.
- De Seze, F.R., 1963.** Etude hydrologique des bassins de la Liepvrette et du Giessen. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, pp. 100.
- De Vries, W., Posch, M. and Kämäri, J., 1989.** Simulation of the long-term soil response to acid deposition in different buffer ranges. *Water, Air and Soil Pollution* 48: 349-390.
- Debon, F. and Le Fort, P., 1983.** A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh. Earth Sciences* 73: 135-149.
- Decarpigny, D., 1967.** Etude hydrologique du Massif du Champ du Feu. Diplôme d'ingénieur des Techniques de l'Équipement Rural, Strasbourg, pp. 88.
- Dejou, J., 1967.** L'altération des granites à deux micas du massif de la Pierre-qui-Vire (Morvan). *Annales Agronomiques* 18: 145-201.
-

-
- Dessert, C., Dupré, B., François, L.M., Schott, J., Gaillardet, J., Chakrapani, G. and Bajpai, S., 2001.** Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry: impact on the global climate and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 188: 459-474.
- Dickson, W., Borg, H., Ekstrom, C., Hornstrom, E. and Gronlund, T., 1995.** Reliming and reacidification effects on lakewater. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 919-924.
- Dion, J., 1970.** Les forêts de la France du Nord-Est. *Revision Géographique de l'Est* XII (3-4): 155-277.
- Dion, J., 1979.** Les forêts vosgiennes. Sorbonne, Paris, pp. 484.
- Driscoll, C.T., Lawrence, G.B., Bulger, A.J., Butler, T.J., Cronan, C.S., Eagar, C., Lambert, K.F., Likens, G.E., Stoddard, J.L. and Weathers, K.C., 2001.** Acidic deposition in the Northeastern United States: sources and inputs, ecosystem effects, and management strategies. *BioScience* 51: 180-198.
- Driscoll, C.T., Lehtinen, M.D. and Sullivan, T.J., 1994.** Modelling the acid-base chemistry of organic solutes in Adirondack, New-York, lakes. *Water Resources Research* 30 (2): 297-306.
- Drohan, J.R. and Scharpe, W.E., 1997.** Long-term changes in soil acidity in Pennsylvania, U.S.A. *Water, Air and Soil Pollution* 95: 299-311.
- Duan, L., Huangb, Y., Haoa, J., Xiec, S. and Houc, M., 2004.** Vegetation uptake of nitrogen and base cations in China and its role in soil acidification. *Science of The Total Environment* 330 (1-3): 187-198.
- Duchaufour, P., 1983.** Pédologie, Pédogénèse et classification. Masson, Paris, pp. 510.
- Duffield, J.R., Edwards, K., Evans, D.A., Morrish, D.M., Vobe, R.A. and Williams, D.R., 1991.** Low molecular mass aluminium complex speciation in biofluids. *Journal of Coordination Chemistry* 23: 277-290.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D. and Allègre, C.J., 1996.** Major and trace elements of river borne material: The Congo Basin. *Geochemica and Cosmochimica Acta* 60: 1301-1321.
- Edmond, J.M., Palmer, M.R., Measures, C.I., Grant, B. and Stallard, R.F., 1995.** The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guyana Schield in Venezuela, Colombia, and Brazil. *Geochemica and Cosmochimica Acta* 59: 3301-3325.
- Edwards, A.C., Kochenderfer, J.N., Coble, D.W. and Adams, M.B., 2002.** Soil lechate responses during 10 years of induced whole-watershed acidification. *Water, Air and Soil Pollution* 140: 99-118.

-
- Eilers, J.M., G.J. Lien and Berg, R.G., 1984.** Aquatic organisms in acidic environments: a literature review. Technical Bulletin n° 150, Wisconsin Department of Natural Resources, Madison, pp. 18.
- Eilers, J.M., Glass, G.E., Webster, K.E. and Rogalla, J.A., 1983.** Hydrologic control of lake susceptibility to acidification. *Canadian Journal of Fisheries* 40: 1896-1904.
- Eimers, M.C., Dillon, P.J. and Schiff, S.L., 2004.** Sulfate flux from upland forested catchment in south-central Ontario, Canada. *Water, Air and Soil Pollution* 152: 3-21.
- Ekstrom, C. and Hornstrom., E., 1995.** Development of zooplankton in relation to lime treatment in two acidified lakes. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 925-930.
- Eller von, J.P., 1961.** Les gneiss de Sainte-Marie-aux-Mines et les séries voisines des Vosges moyennes. *Mémoires du Service de la Carte géologique d'Alsace et de Lorraine* 19: 1-160.
- Eller von, J.P., 1962.** Le granite des crêtes à l'ouest de Sainte-Marie-aux Mines, Vosges : Etude pétrographique et minéralogique. *Mémoires du Service de la Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine* 15 (3): 87-124.
- Eller von, J.P., 1984.** Guides géologiques régionaux. Vosges et Alsace. Masson, 2ème édition, pp. 182.
- Evans, C.D., Jenkins, A. and Wright, R.F., 2000.** Surface water acidification in the South Pennines I. Current status and spatial variability. *Environmental Pollution* 109 (1): 11-20.
- Evans, C.D., Monteith, D. and Cooper, D.M., 2005.** Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts. *Enironmental Pollution* 137: 55-71.
- El Gh'Mari, A., 1995.** Etude minéralogique pétrophisique et géochimique de la dynamique d'altération d'un granite soumis au dépôts atmosphériques acides (Bassin versant du Strengbach, Vosges, France): mécanismes, bilans et modélisations, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Farmer, V.C., Delbos, E. and Miller, J.D., 2005.** The role of phytolith formation and dissolution in controlling concentrations of silica in soil solutions and streams. *Geoderma* 127: 71-79.
- Ferrier, R.C., Edwards, A.C., Hirst, D., Littlewood, I.G., Watts, C.D. and Morris, R., 2001.** Water quality of Scottish rivers: spatial and temporal trends. *The Science of the Total Environment* 265: 327-342.
- Février, C., 1996.** Charges critiques d'acidité pour les eaux de surface dans le massif des Ardennes. DEA physique et chimie de la Terre. Université Louis Pasteur, Strasbourg, pp. 38.
-

-
- Fichter, J., Dambrine, E., Turpault, M.P. and Ranger, J., 1998a.** Base cation supply in spruce and beech ecosystems of the Strengbach catchment (Vosges mountains, N-E France). *Water, Air and Soil Pollution* 105: 125-148.
- Fichter, J., Turpault, M.P., Dambrine, E. and Ranger, J., 1998b.** Mineral evolution in acid forest soils of the Strengbach catchment. *Geoderma* 82: 315-340.
- Fillion, N., 1998.** Contribution de la matière organique dissoute à la composition chimique des eaux de surface. Mesure de l'alcalinité et de l'acidité organique. Application aux précipitations atmosphériques et aux solutions des sols. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, pp. 200.
- Folster, J., Bringmark, L. and Lundin, L., 2003.** Temporal and spatial variations in soil water chemistry at three acid forest sites. *Water, Air and Soil Pollution* 146: 171-195.
- Foster, H.J., Lees, M.J., Wheather, H.S., Neal, C., Reynolds, B. and . 2001.** Dynamic modelling of spatially variable catchment hydrochemistry for critical loads assessment. *Water, Air and Soil Pollution* 130: 1283-1288.
- François, L.M. and Walker, J.C.G., 1992.** Modelling the Phanerozoic carbon cycle and climate: constraints from the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ration of streamwater. *American Journal of Science* 292: 81-135.
- Gagny, C., 1968.** Pétrogenèse du granite des Crêtes, Vosges méridionales, Thèse doctorat de l'Université de Nantes, Nantes, pp. 546 p.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P. and Allegre, C.J., 1999.** Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* 159: 3-30.
- Gaillardet, J., Dupré, B. and Allègre, C.J., 1995.** A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers: erosion rates and continental crust composition. *Geochemica and Cosmochimica Acta* 59: 3469-3485.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J. and Négrel, P., 1997.** Chemical and physical denudation in the Amazone River Basin. *Chemical Geology* 142: 141-173.
- Gégout, J.-C. and Piedallu, C., 2002.** Cartographie automatique des stations forestières du massif vosgien. Convention de recherche ECOFOR/ENGREF n°2000.43. ENGREF, Nancy, pp. 37.
- Girard, M.C., Arousseau, P., King, D. and Legros, J.P., 1989.** Apport de l'informatique à l'analyse spatiale de la couverture pédologique et à l'exploitation des cartes. *Science du Sol* 27 (4): 335-350.
- Gobran, G.R., Selim, H.M., Hultberg, H. and Andersson, A., 1998.** Sulphate adsorption-desorption in a swedish forest soil. *Water, Air and Soil Pollution* 108 (3-4): 411-424.
-

-
- Godderis, Y., François, L.M., Probst, A., Moncoulon, D., Labat, D. and Schott, J.,** Modeling the impact of the continental vegetation on weathering processes in the temperate environments (in prep.).
- Guérol, F. and Pihan, J.C., 1989.** L'acidification des courants vosgiens. Mise en évidence. Impact sur des populations des macroinvertébrés. *Revue des Science de l'Eau* 2: 621-640.
- Guérol, F., Boudot, J.-P., Marlet, D., Rouiller, J., Vein, D. and Jacquemin, G., 1997.** Evaluation de l'état d'acidification des cours d'eau du département des Vosges. *Rapport de fin d'étude*, Conseil Général des Vosges, Nancy, 69 pp.
- Guérol, F., Masson, N.F. and Dangles, O.J., 1998.** Acidification in the Vosges mountains (North-eastern France): Assessment of biological status by the use of a multimetric approach. In: G.G. Raddum, B.O. Rosseland and J. Bowman (Ed.), *Workshop on biological assessment and monitoring, evaluation and models*. Norwegian Institute for Water Research (NIVA), Oslo, Norway, pp. 44-56.
- Guérol, F., 1999.** Evaluation de l'état de santé des écosystèmes acidifiés : approche multiparamétrique. Thèse d'habilitation à diriger des recherches de l'Université de Metz, Metz, [n.p.].
- Guillet, B., 1972.** Relation entre l'histoire de la végétation et la podzolisation dans les Vosges. Thèse de doctorat de l'Université Nancy I, Nancy, pp. 121.
- Gustafsson, J.P., 2005.** Visual MINTEQ, V: 2.3. Site internet : <http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftware/vminteq/index.htm#download>.
- Hameurt, J., 1967.** Les terrains cristallins et cristallophylliens du versant occidental des Vosges moyennes. *Mémoires du Service de la Carte géologique d'Alsace et de Lorraine* 26: 1-386.
- Henriksen, A., 1979.** A simple approach for identifying and measuring acidification of freshwater. *Nature* 278: 542-545.
- Hill, T.J., Skeffington, R.A. and Whitehead, P.G., 2002.** Recovery from acidification in the Tillingbourne catchment, southern England: catchment description and preliminary results. *Science of the Total Environment* 282: 81-97.
- Hindar, A., Nilsen, P., Skiple, A. and Hogberget, R., 1995.** Counteractions against acidification in forests ecosystems. Effects on stream water quality after dolomite application to forest soil in Gjerstad, Norway. *Water, Air and Soil Pollution* 85 (2): 1027-1032.
- Hornung, M., Bull, K.R., Cresser, M., Ulyett, J., Hall, J., Hall, J.R., Langan, S., Loveland, P.J. and Wilson, M.J., 1995.** The sensitivity of surface waters of Great Britain to acidification predicted from catchment characteristics. *Environmental Pollution* 87: 207-214.
-

TABLE DES RÉFÉRENCES

- Howels, J.D., Dalziel, T.R.K. and Turnpenny, A.W.H., 1992.** Loch fleet: liming to restore a brown trout fishery. *Environmental Pollution* 78: 131-139.
- Hudd, R. and Kjellman, J., 2002.** Bad matching between hatching and acidification: a pitfall for the burbot, *Lota lota*, off the river Kyrönjoki, Baltic Sea. *Fishery Research* 55: 153-160.
- Hugget, R.J., 1975.** Soil landscapes systems: a model of soil genesis. *Geoderma* 13: 1-22.
- Hugues, S., Norris, D.A., Stevens, P.A., Reynolds, B. and Williams, T.G., 1994.** Effects of forest age on surface drainage water and soil solution aluminium chemistry in stagnopodzols in Wales. *Water Air and Soil Pollution* 77: 115-139.
- Huntington, T.G., Hooper, R.P., Johnson, C.E., Aulenbach, B.T., Cappellato, R. and Blum, A.E., 2000.** Calcium depletion in a southeastern United States forest ecosystem. *Soil Science Society of America Journal* 64 (5): 1845-1858.
- Ichii, K., Hashimoto, H., Nemanic, R. and Whited, M., 2005.** Modeling the interannual variability and trends in gross and net primary productivity of tropical forests from 1982 to 1999. *Global and Planetary Change* 48 (4): 274-286.
- IFEN, 2000.** CORINE land cover 1: 100 000. In: IFEN (Ed.), Orléans.
- Ikeda, H. and Miyanaga, Y., 2001.** Hydrogeochemical conditions affecting acidification of stream water in mountainous watersheds. *Water, Air and Soil Pollution* 130: 1253-1258.
- Ilvonen, P., Jarvenpaa, T., Lappalainen, A., Mannio, J., Rask, M. and 937-942., 1995.** Chemical, biological and socio-economic approaches to the liming of lake Alienejarvi in southern Finland. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 937-942.
- Ingersoll, C.G., Mount, D.R., Gulley, D.D., La Point, T.W. and Bergman, H.L., 1990.** Effects of pH, aluminium and calcium on survival and growth of eggs and fry of brook trout (*Salvelinus fontinalis*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 47: 1580-1592.
- INRA, 2002.** La mise en évidence d'un accroissement de la productivité des forêts. INRA, Unité de Sciences Forestières et Unité d'Ecophysiologie Forestière, Nancy, Site internet : www.inra.nancy.fr/Internet/Directions/DIC/ACTUALITES/NATURE/pdf/foretproduc.pdf.
- Ishikawa, K., Horimoto, H. and Hachinohe, N., 2001.** Characteristics of monomeric Al concentrations in an acidic river. *Water, Air and Soil Pollution* 130: 917-922.
- Jamagne, M., King, D., Girard, M.C. and Hardy, R., 1993.** Quelques conceptions actuelles sur l'analyse spatiale en pédologie. *Science du Sol* 31 (3): 141-169.
- Jammalamadaka, S.R. and Sengupta, A., 2001.** Topics in circular statistics. River Edge: World Scientific Publishing Company, New Jersey, pp. 322.

-
- Jarvinen, M., Kuoppamaki, K. and Rask., M., 1995.** Responses of phyto and zooplankton to liming in a small acidified humic lake. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 943-948.
- Jenson, S.K. and Domingue, J.O., 1988.** Extracting Topographic Structure from Digital Elevation Data for Geographic Information System Analysis. *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing* 54. (11): 1593-1600.
- Johnson, D.W. and Lindberg, S.E., 1992.** Atmospheric deposition and forest nutrient cycling, Ecological Studies 91. Springer, New York, Berlin, Heidelberg., pp. 707.
- Joly, J., 1968.** Etude hydrologique du Massif du Champ du Feu. Diplôme d'ingénieur des Techniques de l'Equipement Rural, Strasbourg, pp. 123.
- Julien, J.L., Charlet, L., Dambrine, E., Delvaux, B., Dufey, J.E., Fardeaux, J.C., Le Cadre, E. and Tissier, D., 2005.** L'acidification des sols. In: DUNOD (Ed.), *Sol et Environnement*, pp. 506-535.
- Kanga, S., Kimball, J.S. and Runningb, S.W., 2006.** Simulating effects of fire disturbance and climate change on boreal forest productivity and evapotranspiration. *Science of The Total Environment*, Article in Press.
- Kellomäki, S. and Kolström, M., 1994.** The influence of climate change on the productivity of Scots pine, Norway spruce, Pendula birch and Pubescent birch in southern and northern Finland. *Forest Ecology and Management* 65 (2-3): 201-217.
- Kaiser, K. and Kaupenjohann, M., 1998.** Influence of the soil solution composition on retention and release of sulphate in acid forest soils. *Water, Air and Soil Pollution* 101: 363-376.
- Kattan, Z., 1989.** Géochimie et hydrologie des eaux fluviales des bassins de la Moselle et de la Mossig. Transports dissous et particuliers, cycles biogéochimiques des éléments, Géologie. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, pp. 220.
- Keinanen, M., Tigerstedt, C., Peuranen, S. and Vuorinen, P.J., 2004.** The susceptibility of early developmental phases of an acid-tolerant and acid-sensitive fish species to acidity and aluminium. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 58: 160-172.
- Kernan, M.R. and Helliwell, R.C., 2001.** Partitioning the variation within the acid neutralizing capacity of surface waters in Scotland in relation to land cover, soil and atmospheric deposition factors. *The Science of the Total Environment* 265 (1-3): 39-49.
- King, D., Le Bissonnais, Y., Hardy, R., Eimbreck, M., Maucorps, M. and King, C., 1992.** Spatialisation régionale de l'évaluation des risques de ruissellement. *Revue des Science de l'Information Géographique et de l'Analyse Spatiale* 2 (2): 229-246.
-

-
- King, D., 1994.** Proposal for a spatial organization model in soil science (The example of the european communities soil map). *Journal of the American Society for Information Science* 45 (9): 705-717.
- Kitamura, S. and Ikuta, S., 2000.** Acidification severely suppresses spawning of hime salmon (land-locked sockeye salmon, *Oncorhynchus nerka*). *Aquatic Toxicology* 51: 107-113.
- Kruger, E. and Succoff, E., 1989.** Growth and nutrient status of *Quercus rubra* L. in response to Al and Ca. *Jurnal of Experimental Botany* 40 (25): 653-658.
- Lacey, G.C. and Grayson, R.B., 1998.** Relating baseflow to catchment properties in south-eastern Australia. *Journal of Hydrology* 204: 231-250.
- Ladouche, B., 1997.** Etude des flux hydriques par le traçage isotopique naturel à l'échelle d'un bassin versant (Strengbach, Vosges). Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, Paris, pp. 194.
- Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Loubet, M., Probst, J.L. and Bariac, T., 2001.** Hydrograph separation of stormflow components using isotopic, chemical and hydrological approaches: application to the Strengbach catchment (Vosges mountains -France). *Journal of Hydrology* 242: 255-274.
- Lagacherie, P., 1992.** Formation des lois de distribution des sols pour automatiser la cartographie pédologique à partir de secteur de référence. Cas de petite région naturelle, Moyenne vallée de l'Hérault. Thèse de doctorat de l'Université de Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, pp. 175.
- Laitinen, M. and Valtonen, T., 1995.** Cardiovascular, ventilatory and haematological responses of brown trout (*Salmo trutta* L.), to the combined effects of acidification and aluminium in humic water at winter temperatures. *Aquatic Toxicology* 31: 99-112.
- Landman, G., 1993.** Role of climate, stand dynamics and past management in forest declines: a review of ten years of field ecology in France. In: R.F. Huetell and D. Muller-Dombois (Ed.), *Forest decline in the Atlantic and Pacific region*. Springer, Berlin Heidelberg New York, pp. 18-39.
- Landmann, G., Bonneau, M., Bouhot-Delduc, L., Fromard, F., Chérét, V., Dagnac, J. and Souchier, B., 1995a.** Crown damage in Norway Spruce and Silver Fir: relation to nutritional status and soil chemical characteristics in the French mountains. In: M. Bonneau and G. Landman (Ed.), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*. Springer, Berlin Heidelberg New York, pp. 41-81.
- Landmann, G., Bonneau, M., Bouhot-Delduc, L., Fromard, F., Chérét, V., Dagnac, J. and Souchier, B., 1995b.** Crown damage in Norway Spruce and Silver Fir: relation to site and
-

- stand factors in the french mountains. *In*: M. Bonneau and G. Landman (Ed.), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*. Springer, Berlin Heidelberg New York, pp. 41-81.
- Landmann, G., Souchier, B., Fromard, F., Fabbri, B., Lemarié, J.M. and Deguihem, B., 1993.** Les symptômes visibles du dépérissement des forêts. *In*: G. Landmann and B. M. (Ed.), *Pollution atmosphérique et dépérissement des forêts dans les montagnes françaises*. Programme DEFORPA, INRA, Nancy, pp. 67-68.
- Langan, S.J., Reynolds, B. and Bain, D.C., 1996.** The calculation of base cation release from mineral weathering in soils derived from Palaeozoic greywaches and shales in upland UK. *Geoderma* 69: 275-285.
- Lawrence, G.B., 2002.** Persistent episodic acidification of streams linked to acid rain effects on soil. *Atmospheric Environment* 36: 1589-1598.
- Le Tacon, F., 1966.** Contribution à l'étude des sols d'un massif forestier des basses Vosges. Thèse de doctorat de l'Université Nancy I, Nancy, pp. 121.
- Legros, J.P., P arty, J.P. and Dorioz, J.M., 1987.** Répartition des milieux calcaires, calciques et acidifiés en haute montagne humide. Conséquences agronomiques et géologiques. *Document de cartographie écologique* 30: 137-157.
- Lelong, F. and Souchier, B., 1970.** Bilans d'altération dans la séquence des sols vosgiens, sols bruns acides à podzols, sur granites. *Bulletin du service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine* 23 (3-4): 113-143.
- Lofgren, S., Bringmark, L., Aastrup, A., Hultberg, H., Kindbom, K. and Kvarnas, H., 2001.** Sulphur balances and dynamics in three forested catchments in Sweden. *Water, Air and Soil Pollution* 130: 631-636.
- Le Gall, A.C., 2004.** Effets des dépôts atmosphériques de soufre et d'azote sur les sols et les eaux douces en France, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, INERIS, 112 pp.
- Lokke, H.B., J., Bobbink, R., Bull, K., Curtis, C., Falkengren-Grerup, U., Forsius, M., Gunderson, P., Hornung, M., Skjelkvale, B.L., Starr, M. and Tybirk, K., 2000.** Critical loads Copenhagen 1999, Arbejdrapport fra DMU n° 121, National Environmental Research Institute, Silkeborg, Danmark, 48 pp.
- Mahendrappa, M.K., 1990.** Partitioning of rainwater and chemicals into throughfall and stemflow in different forest stands. *Forest Ecology and Management* 30: 65-72.

-
- Maitat, O., Boudot, J.P., Merlet, D. and Pouiller, J., 2000.** Aluminium chemistry in two contrasted acid forest soils and headwater streams impacted by acid deposition, Vosges Mountains, N.E. France. *Water, Air and Soil Pollution* 117: 217-243.
- Malstrom, M. and Banwart, S., 1997.** Biotite dissolution at 25°C: The pH dependance of dissolution rate and stoichiometry. *Geochemica and Cosmochimica Acta* 61 (14): 2779-2799.
- Mansuy, D., 1992.** Les granites et la couverture pédologique dans le bassin du Rouge Rupt. Leurs participations au contrôle de l'acidification des eaux. Thèse de doctorat de l'Université Nancy I, Nancy, pp. 211.
- Mardia, K.V., 1972.** Statistics of directional data. Academic press, London., pp. 357.
- Marquès, R., 1996.** Dynamique du fonctionnement minéral d'une plantation de Douglas (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) dans les Monts du Beaujolais (France). Thèse de doctorat de l'Université Nancy I, Nancy, pp. 240.
- Massabuau, J.C., Fritz, B. and Burtin, B., 1987.** Mise en évidence de ruisseaux acides (pH<5) dans les Vosges. *Comptes Rendues de l'Académie des Sciences de Paris* 305 (III): 121-124.
- Massabuau, J.C., Probst, A. and Guéroid, F., 1995.** Critical loads of acidity to streamwaters in the Vosges mountains: biological criteria. In: G. Landmann and M. Bonneau (Ed.), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*. Springer, Berlin Heidelberg New York, pp. 387-393.
- McCartney, A.G., Harriman, R., Watt, A.W., Moore, D.W., Taylor, E.M., Collen, P. and Keay, E.J., 2003.** Long term trends in pH, aluminium and dissolved organic carbon in Scottish fresh waters; implication for brown trout (*Salmo trutta*) survival. *The Science of the Total Environment* 310: 133-141.
- McCormick, L.H. and Jensen, K.M., 1992.** Osmoregulatory failure and death of first-year largemouth bass (*Micropterus salmoides*) exposed to low pH and elevated aluminium, at low temperature in soft water. *Canadaian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 49: 1189 - 1197.
- Meilhac, A., 1970.** Origine et évolution des minéraux phylliteux dans les altérations des granites en pays tempérés. Bilan minéralogique et géochimique sur deux massifs des Vosges. Thèse de doctorat de l'Univeristé Louis Pasteur, Strasbourg, pp. 71.
- Meilhac, A. and Tardy, Y., 1970.** Genèse et évolution des séricites, vermiculites et montmorillonites au cours de l'altération des plagioclases en pays tempéré. *Bulletin du service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine* 23 (3-4): 145-162.
-

-
- Merinto, A., Macias, F. and Garcia-Rodeja, E., 2000.** Element fluxes and buffer reactions in acidified soils from a humid-temperate region of southern Europe. *Water, Air and Soil Pollution* 120: 217-228.
- Meybeck, M., 1986.** Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sciences Géologiques* 39 (1): 3-77.
- Moncoulona, D., Probst, A. and Party, J.-P., 2004.** Weathering, atmospheric deposition and vegetation uptake: role for ecosystem sensitivity to acid deposition and critical load. *External Geophysics, Climate and Environment* 336 (16): 1417-1426.
- Monteith, D., Evans, C.D. and Patrick, S., 2001.** Monitoring acid waters in the UK: 1988-1998 trends. *Water, Air and Soil Pollution* 130: 1307-1312.
- Neary, A.J. and Gizyn, W.I., 1994.** Throughfall and stemflow chemistry under deciduous and coniferous forest canopies in south-central Ontario. *Canadian Journal of Forest Research* 24: 1089-1100.
- Négre, P., Allègre, C.J., Dupré, B. and Lewin, E., 1993.** Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters* 120: 59-76.
- Neville, C.M., 1985.** Physiological response of the juvenile rainbow trout, *Salmo gairdneri*, to acid and aluminium - prediction of field response from laboratory data. *Canadian Journal of Fishery and Aquatic Sciences* 42: 2004-2019.
- Newell, A.D. and Skjelkavale, B.L., 1997.** Acidification trends in surface waters in the international program on acidification on rivers and lakes. *Water, Air and Soil Pollution* 93: 27-57.
- Nordstrom, D.K. and May, H.M., 1989.** Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminium species. In: G. Sposito (Ed.), *The environmental chemistry of aluminium*. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 29-55.
- Nyberg, P., 1998.** Biotic effects in plankton crustacean communities in acidified Swedish forest lakes after liming. *Water, Air and Soil Pollution* 101: 257-288.
- Nys, C. and Ranger, J., 1985.** Influence de l'espèce sur le fonctionnement de l'écosystème forestier. Le cas de la substitution d'une essence résineuse à une essence feuillue. *Science du Sol* 4: 203-216.
- Oliva, P., Dupré, B., Martin, F. and Viers, J., 2004.** The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibère, France): Chemical and mineralogical evidence. *Geochemica and Cosmochimica Acta* 68 (10): 2223-2244.
-

-
- Ormerod, S.J. and Rundle, S.D., 1998.** Effects of experimental acidification and liming on terrestrial invertebrates: implications for calcium availability to vertebrates. *Environmental Pollution* 103: 183-191.
- Paces, T., 1985.** Sources of acidification in Central Europe estimated by elemental budgets in small bassins. *Nature* 315: 31-36.
- Party, J.-P., 1999.** Acidification des sols et des eaux de surface des écosystèmes français : facteurs, mécanismes et tendances. Taux d'altération sur des petits bassins versants silicatés. Application au calcul des charges critiques d'acidité, Ecole observatoire des sciences de la terre, Centre de géochimie de la surface. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, pp. 225.
- Party, J.-P., Probst, A. and Dambrine, E., 1993.** Détermination et cartographie des charges critiques en polluants atmosphériques dans les Vosges. Programme "Charges critiques". INRA-CNRS, pp. 68.
- Party, J.P., Probst, A., Dambrine, E. and Thomas, A.L., 1995.** Critical loads of acidity to France: sensitivity areas in the north-eastern France. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 2407-2412.
- Perriaux, J., 1961.** Contribution à la géologie des Vosges gréseuses, Mémoires de Service de la Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine n°18, pp. 236.
- Phillips, R.A., 1987.** Relationship between glacial geology and streamwater chemistry in an area receiving acid deposition. *Hydrology* 101: 263-273.
- Phillips, R.A. and Stewart, K.M., 1990.** Longitudinal and seasonal water chemistry variations in a Northern Appalachian stream. *Water Resources Bulletin* 26: 489-498.
- Pihan, J.C., Gagny, C., Mansuy, D., Gras, F., Guérol, F., Vain, D. and Jacquemin, G., 1991.** Acidification des eaux du massif vosgien. *Rapport de contrat du Laboratoire d'écologie de l'université de Metz*, SRETIE N° 89020, Ministère de l'environnement, Metz, 155 pp.
- Pilgrim, D.H., 1983.** Some problems in transferring hydrological relationships between small and large drainage basins and between regions. *Journal of Hydrology* 65: 49-72.
- Playle, R.C., Goss, G.G. and Wood, C.M., 1989.** Physiological disturbances in rainbow trout (*Salmo gairdneri*) during acid and aluminium exposures in soft water of two calcium concentrations. *Canadian Journal of Zoology* 67: 314-324.
- Posch, M., De Smet, P.A.M., Hettelingh, J.P. and Downing, R.J., 2001.** Calculation and mapping of critical thresholds in Europe. Status Report 2001, ISBN 90-6960-092-7, RIVM, Bilthoven, the Netherlands, 188 pp.
-

-
- Posch, M., Hettelingh, J.P. and Slootweg, J., 2003.** Manual for dynamic modelling of soil response to atmospheric deposition. *Downloadable at: www.rivm.nl/cce.*
- Prietzl, J., Mayer, B. and Legge, A.H., 2004.** Cumulative impact of 40 years of industrial sulphur emissions on a forest soil in west-central Alberta (Canada). *Environmental Pollution* 132: 129-144.
- Probst, A., Dambrine, E., Viville, D. and Fritz, B., 1990a.** Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (vosges massif- France). *Journal of Hydrology* 116 (2): 101-124.
- Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B. and McNutt, R., 2000.** Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology* 170 (1-4): 203-219.
- Probst, A., Massabuau, J.C., Probst, J.L. and Fritz, B., 1990b.** Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquences pour les populations des truites. Le cas des ruisseaux des Vosges. *Copmtes Rendues des Scéances de l'Academie des Sciences* 311 (2): 405-411.
- Probst, A., Probst, J.L., Massabuau, J.C. and Fritz, B., 1995.** Surface water acidification in the Vosges Mountains: relation to bedrock and vegetation cover. *In: G. Landmann and M. Bonneau (Ed.), Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains.* Springer, Berlin, Heidelberg, New York., pp. 371-386.
- Probst, A. and Viville, D., 1997.** Bilan hydrogéochimique du petit bassin versant forestier du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin). Rapport d'activité scientifique 1991-1996. Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement et Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung (IFARE-DFIU), S139-S157, Strasbourg-Karlsruhe, pp. 16.
- Probst, A., Viville, D., Ambroise, A. and Fritz, B., 1987.** Bilan hydrogéochimique d'un petit bassin versant des Vosges en relation avec le dépérissement forestier. Le bassin versant du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin). Dépérissement des forêts attribué à la pollution atmosphérique etat des recherches à la fin de l'année 1986. Programme DEFORPA, INRA, Nancy, pp. 215-231.
- Probst, A., Viville, D., Fritz, B., Ambroise, B. and Dambrine, E., 1992.** Hydrochemical budgets of a small granitic catchment: The Strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water, Air and Soil Pollution* 62: 337-347.
- Probst, A. and Viville, D., 1997.** Bilan hydrogéochimique du petit bassin versant forestier du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin). *Rapport d'activité scientifique 1991-1996.* Institut Franco-
-

-
- Allemand de Recherche sur l'Environnement et Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung (IFARE-DFIU), S139-S157, Strasbourg-Karlsruhe, pp. 16.
- Probst, J.-L., Mortatti, J. and Tardy, Y., 1994.** Carbon river fluxes and weathering CO₂ consumption in the Congo and Amazon river basin. *Applied Geochemistry* 9: 1-13.
- Raddum, G.G., 1998.** Large scale monitoring of invertebrates: Aims, possibilities and acidification indexes. In: G.G. Raddum, B.O. Rosseland and J. Bowman (Ed.), *Workshop on biological assessment and monitoring, evaluation and models*. Norwegian Institute of Water Research (NIVA), Oslo, Norway, pp. 7-16.
- Rameau, J.C., 1985.** Le massif vosgien : végétation naturelle, types de forêts. In: ENGREF (Ed.), Nancy, pp. 48.
- Rapp, G.J., Liukonen, B.W., Allert, J.D. and Sorensen, J.A., 1987.** Geologic and atmospheric input factors affecting watershed chemistry in upper Michigan. *Environmental Geology and Water Sciences* 9 (3): 155-171.
- Rathgeber, C., Nicaulta, A., Kaplanb, J.O. and Guiotc, J., 2003.** Using a biogeochemistry model in simulating forests productivity responses to climatic change and [CO₂] increase: example of *Pinus halepensis* in Provence (south-east France). *Ecological Modelling* 166 (3): 239-255.
- Reader, J.P., Everall, N.C., Sayer, M.D.J. and Morris, R., 1989.** The effect of eight trace metals in acid soft water on survival, mineral uptake and skeletal calcium deposition in yolk-sac fry of brown trout, *Salmo trutta L.* *Journal of Fish Biology* 35: 187-198.
- Reuss, J.O. and Johnson, D.W., 1986.** Acid deposition and acidification of soils and waters. Springer-Verlag, New York, pp. 119.
- Riebe, C.S., Kirchner, J.W. and Finkel, R.C., 2004.** Erosion and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. *Earth and Planetary Science Letters* 224: 547-562.
- Rihm, B., 1994.** Critical loads of acidity for forest soils and alpine lakes. *Environmental series*, Report n° 234, Federal Office of Environment, Forest and Landscape, Berne, Germany, 68 pp.
- Rigina, O. and Baklanov, A., 1998.** Trends in sulfur emission-induced effects in northern Europe. *Water, Air and Soil Pollution* 105: 331-342.
- Robert, M., 1970.** Etude expérimentale de la désagrégation du granite et de l'évolution des micas. Thèse de doctorat, Paris, pp. 194.
- Robson, A. and Neal, C., 1990.** Hydrograph separation using chemical techniques: An application to catchments in Mid-Wales. *Journal of Hydrology* 116 (1-4): 345-363.
-

-
- Rochelle, B.P., Liff, C.I., Campbell, W.G., Cassell, D.L., Church, M.R. and Nusz, R.A., 1989.** Regional relationships between geomorphic/hydrologic parameters and surface water chemistry relative to acidic deposition. *Journal of Hydrology* 112: 103-120.
- Rothe, A., Huber, C., Kreutzer, K. and Weis, W., 2002.** Deposition and soil leaching in stands of Norway spruce and European Beech: Results from the Höglwald research in comparison with other European case studies. *Plant and Soil* 240 (1): 33 - 45
- SAS Institute Inc., 1987.** SAS/STAT Guide for Personal Computers, Version 6 Edition. Cary, NC: SAS Institute Inc., pp. 967.
- Sayer, M.D.J., Reader, J.P. and Morris, R., 1991.** Embryonic and larval development of brown trout, *Salmo trutta L.*: exposure to aluminium, copper, lead or zinc in soft, acid waters. *Journal of Fish Biology* 38: 431-455.
- Scheuhammer, A.M., McNicol, D.K., Mallory, M.L. and Kerekes, J.J., 1997.** Relationship between lake chemistry and calcium and trace metal concentrations of aquatic invertebrates eaten by breeding insectivorous waterfowl. *Environmental Pollution* 96 (2): 235-247.
- Skjelkavale, B.L., Olendrzynski, K., Stoddard, J., Tarrason, L., Traaen, T.S., Torseth, K., Windjusveen, S. and Wright, R.F., 2001a.** Assessment of trends and leaching of nitrogen at ICP Waters sites (Europe and North America), Report n° 54/2001, Norwegian Institute for Water Research (NIVA), Oslo, Norway, 42 pp.
- Skjelkavale, B.L., Stoddard, J.L. and Andersen, T., 2001b.** Trends in surface water acidification in Europe and North America. *Water, Air and Soil Pollution* 130: 787-792.
- Skjelkavale, B.L., Torseth, K., Aas, W. and Andersen, T., 2001c.** Decrease in acid deposition - recovery in norwegian waters. *Water, Air and Soil Pollution* 130: 1433-1438.
- Souchier, B., 1971.** Evolution des sols sur roches cristallines à l'étage montagnard (Vosges). Thèse de doctorat de l'Université Nancy I, Nancy, pp. 130.
- Soulsby, C., Malcolm, R., Helliwell, R.C. and Ferrier, R.C., 1999.** Hydrogeochemistry of mountain springs and their influence on streams in the Caingorm Mountains, Scotland. *Hydrology and Earth System Sciences* 3 (3): 409-419.
- Stauffer, R.E. and Wittchen, B.D., 1991.** Effects of silicate weathering on water chemistry in forested upland, felsic terrane of the USA. *Geochemica and Cosmochimica Acta* 55 (11): 3253 - 3271.
-

-
- Stoddard, J.L., Jeffries, D.S., Lukewille, A., Claire, T.A., Dillon, P.J., Driscoll, C.T., Forsius, M., Johannessen, M., Kahl, J.S., Kellogg, J.H., Kemp, A., Mannio, J., Monteith, D., Murdoch, P.S., Patrick, S., Rebsdorf, A., Skjelkavale, B.L., Stainton, M., Traaen, T., van Dam, H., Webster, K.E., Wieting, J. and Wilander, A., 1998.** Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe. *Nature* 401: 575-578.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1967.** Chemical equilibria and rates in natural waters. *In*: Wiley (Ed.), *Aquatic Chemistry*, pp. 1022.
- Stussi, J.M., 1995.** Cartographie de sensibilité à l'altération des roches-mères plutoniques des écosystèmes forestiers des Vosges. Projet "Charges critiques". CNRS, Nancy, pp. 33.
- Su, C., Harsh, J.B. and Boyle, J.S., 1995.** Solubility of hydroxy aluminium interlayers and imogolite in a spodosol. *Soil Science Society of American Journal* 59: 373-379.
- Sullivan, T.J., Driscoll, C.T., Cherini, S.A., Munson, R.K., Cook, R.B., Charles, D.F. and Yatsko, C.P., 1989.** Influence of aqueous aluminium and organic acids on measurement of acid neutralizing capacity in surface waters. *Nature* 338: 408-410.
- Svenson, T., Dickson, W., Hellberg, J., Moberg, G. and Munthe, N., 1995.** The Swedish liming programme. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 1003-1008.
- Sverdrup, H., Alveteg, M., Langan, S. and Paces, T., 1995.** Biogeochemical modelling of small catchments. *In*: S.T. Trudgill (Ed.), *Solute Modelling in Catchment Systems*. John Wiley & Sons Ltd., pp. 75-100.
- Sverdrup, H. and Rosen, K., 1998.** Long-term base cation mass balances for Swedish forests and the concept of the sustainability. *Forest Ecology and Management* 110: 221-236.
- Sverdrup, H. and Warfinge, P., 1988.** Weathering of primary silicate minerals in the natural soil environment in relation to chemical weathering model. *Water, Air and Soil Pollution* 38: 387-408.
- Sulkava, P. and Huhta, V., 2003.** Effects of hard frost and freeze-thaw cycles on decomposer communities and N mineralisation in boreal forest soil. *Applied Soil Ecology* 22 (3): 225-239.
- Tagirov, B. and Schott, J., 2001.** Aluminium speciation in crustal fluids revisited. *Geochemica and Cosmochimica Acta* 65: 3965-3992.
- Tamm, C.O. and Hallbacken, L., 1988.** Changes in soil acidity in two forest areas with different acid deposition: 1920s to 1980s. *Ambio* 17 (1): 57-61.
- Tattersall, G.J. and Wright, P.A., 1996.** The effects of ambient pH on nitrogen excretion in early life stages of the American Toad (*Bufo americanus*). *Comparative Biochemistry and Physiology* 113A (4): 369-374.
-

-
- Timbal, J., 1979.** Notice détaillée des deux feuilles lorraines, n° 18: Metz, n° 27 Nancy. *Carte de la végétation de la France* 18 (27): 118.
- Thiebaut, G. and Muller, S., 1998.** Aquatic macrophyte communities as water quality indicators: example of the river Moder (North-East France). *International Journal of Limnology* 34 (2): 141-153.
- Thiebaut, G., Vanderpoorten, A., Guérol, F., Boudot, J.-P. and Muller, B., 1998.** Biological patterns and streamwater acidification in the Vosges Mountains (NE France): An analyses tool for survey of acidification processes. *Chemosphere* 36 (6): 1275-1289.
- Thomas, A.L., 1998.** Analyse spatiale de la sensibilité des écosystèmes gréseux vosgiens à l'acidification. Thèse de l'ENGREF, Paris, pp. 135.
- Thomas, A.L., Dambrine, E., King, D., Party, J.P. and Probst, A., 1999.** A spatial study of the relationships between streamwater acidity and geology, soils and relief (Vosges, northeastern France). *Journal of Hydrology* 217 (1-2): 35-45.
- Thomas, A.L., King, D., Dambrine, E., Party, J.P. and Probst, A., 1996.** Application d'outils de cartographie à l'étude des charges critiques, Séminaire ADEME: Pollution de l'air et charges critiques pour les sols, l'eau et la végétation, Paris, pp. 65-73.
- Thornton, F.C., Schaedelle, M. and Raynal, D.J., 1986a.** Effect of aluminium on the growth of sugar maple in solution culture. *Canadian Journal of Forest Research* 16: 892-896.
- Thornton, F.C., Schaedelle, M. and Raynal, D.J., 1986b.** Effect of aluminium on the growth, development and nutrient composition of honeylocust (*Gleditsia triacanthos L.*) seedlings. *Tree Physiology* 2: 307-316.
- Thornton, G.J.P. and Dise, N.B., 1998.** The influence of catchment characteristics, agricultural activities and atmospheric deposition on the chemistry of small streams in the English Lake District. *Science of the Total Environment* 216 (1-2): 63-75.
- UBA, 1996.** Manual of methodologies and criteria for mapping critical levels / loads and geographical areas where they are exceeded. *UN / ECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution*, Report n° text 71/96, Federal Environment Agency, Berlin, Germany.
- Ulrich, B., Mayer, R. and Khanna, P.K., 1980.** Chemical changes due to acid precipitation in a loess-derived soil in central Europe. *Soil Science* 130: 193-199.
- Ulrich, B., 1983.** Stabilität von Waldkosystemen unter dem Einfluß des "sauren Regen". *Allgemeine Forstzeitschrift* 26/27: 670-677.
-

-
- Ulrich, E., Lelong, N., Lanier, M. and Schneider, A., 1998.** Regional differences in the relation between monthly precipitation and bulk concentration in France (RENECOFOR). *Water, Air and Soil Pollution* 102: 239-257.
- Ulrich, E. and Williot, B., 1993.** Les dépôts atmosphériques en France de 1950 à 1990. INRA-ONF, Ademe, Nancy, pp. 154.
- Ulrich, E. and Williot, B., 1994.** Les dépôts atmosphériques en France de 1850 à 1990, ONF/ADEME, ISBN - 2 90438448 - 0, pp. 154.
- Van Breemen, N., Driscoll, C.T. and Mulder, J., 1984.** Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. *Nature* 307: 599-604.
- Velbel, M.A., 1993.** Constancy of silicate-mineral weathering rate ratios between natural and experimental weathering: implications for hydrologic control of differences in absolute rates. *Chemical Geology* 105: 89-99.
- Vidal de la Blanche, P., 1979.** Tableau de la géographie de la France. *Tallandier*: 188-196.
- Vrba, J., Kopacek, J., Fott, J., Kohout, L., Nedbalova, L., Prazakova, M., Soldan, T. and Schoumbourg, J., 2003.** Long-term studies (1871-2000) on acidification and recovery of lakes in the Bohemian Forest (central Europe). *The Science of the Total Environment* 310: 73-85.
- Warfinge, P., Falkengren-Grerup, U., Sverdrup, H. and Anderssen, B., 1993.** Modelling a long term cation supply in acidified forest stands. *Environmental Pollution* 80: 209-221.
- West, A.J., Galy, A. and Bickle, M., 2005.** Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 235: 211-228.
- White, A.F. and Blum, A.E., 1995.** Effects of climate on chemical weathering rates. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 59: 1729-1747.
- White, A.F., Blum, A.E., Schulz, M.S., Bullen, T.D., Harden, J.W. and Peterson, M.L., 1996.** Chemical weathering rates of soil chronosequence on granitic alluvium: I. Quantification of mineralogical and surface area changes and calculation of primary silicate reaction rates. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 60 (14): 2533-2550.
- White, A.F., Schulz, M.S., Vivit, D.V., Blum, A.E., Stonestrom, D.A. and Harden, J.W., 2005.** Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium: III. Hydrochemical evolution and contemporary solute fluxes and rates. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 69 (8): 1975-1996.
-

- Wolock, D.M., Fan, J. and Lawrence, G.B., 1997.** Effects of basin size on low-flow stream chemistry and subsurface contact time in the Neversink River watershed. *Hydrological Processes* 11: 1273-1286.
- Wood, C.M., McDonald, D.G., Ingersoll, Mount, D.R., HJohannsson, O.E., Landsberg, S. and Bergman, H.L., 1990.** Effects of water acidity, calcium and aluminium on whole body ion of brook trout (*Salvelinus fontinalis*) continuously exposed from fertilization to swim up: a study of instrumental neutron activity analysis. *Canadian Journal of Fishery and Aquatic Sciences* 47: 1593-1603.

Remarque : Ahmed, M.D. cité également comme Daldoum, M.A.

ANNEXES

Annexe 1 : Nédeltcheva, T., Piedallu, C., Gégout, J.-C., Stussi, J.-M., Boudot, J.-P., Angeli, N., Dambrine, E., 2006. Influence of granite mineralogy, rainfall, vegetation and relief on stream water chemistry (Vosges Mountains, north-eastern France), (in press)



Chemical Geology xx (2006) xxx–xxx

**CHEMICAL
GEOLOGY**
INCLUDING
ISOTOPE GEOSCIENCE

www.elsevier.com/locate/chemgeo

Influence of granite mineralogy, rainfall, vegetation and relief on stream water chemistry (Vosges Mountains, north-eastern France)

T.h. Nédeltcheva ^{a,*}, C. Piedallu ^{b,1}, J.-C. Gégout ^{b,1}, J.-M. Stussi ^c,
J.-P. Boudot ^{d,2}, N. Angeli ^{a,1}, E. Dambrine

^a INRA, Centre de Nancy, Champenoux, F-54280 NANCY, France

^b École Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts (ENGREF), 14 rue Girardet - CS 4216 - F-54042 NANCY Cedex, France

^c CNRS, CRPG, 15 rue Notre Dame des Pauvres F-54501 VANDOEUVRE-LES-NANCY Cedex, France

^d CNRS, LIMOS UMR 7137, Université Henri Poincaré, Faculté des Sciences, Bld des Aiguillettes, BP 239, F-54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY Cedex, France

Received 18 February 2005; received in revised form 22 November 2005; accepted 9 December 2005

Abstract

The influence of rock mineralogy, climate, vegetation and relief on stream water composition and export as a result of weathering is a major scientific concern both at the local scale, because of the link between stream chemistry and biodiversity, and at the global scale, in relation to global climate changes. Environmental factors influencing stream chemistry at baseflow were studied for 95 forested catchments located in the granite part of the Vosges Mountains (NE France). Mean annual rainfall, slope, altitude, catchment area, forest cover and granite composition were attributed to each catchment using a geographic information system (GIS) and spatially distributed databases. These variables were then used to model stream water concentrations in SO₄, Ca, Mg, K, Na, Si, ANC (Acid Neutralizing Capacity) and pH via linear regression analyses. Sulfate concentration is mainly negatively correlated to the mean altitude of the catchment. Silica and Na concentrations are strongly correlated and negatively related to the mean annual rainfall and not to altitude. pH is positively related to the sum of Ca, Mg and K, but not to SO₄. For any type of granite, Ca, Mg and pH are generally negatively related to the mean annual rainfall, and positively related to the catchment area. Calcium is best explained by the rock content in hornblende, Mg by the rock contents of biotite and hornblende, K by the content in K-feldspar. Nevertheless models differ for each granite type, in relation to the availability of weatherable minerals and, probably, to water pathways. This study shows the interest of spatial analysis methods for understanding stream water concentrations at the mountain range scale in combination with local process studies and modelling at the catchment scale.

© 2006 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Stream water chemistry; Acidification; Spatial analysis; GIS; Weathering; Granite

1. Introduction

From the 1970s, acidification of soil and surface waters has been described in European and North American forests on acid soils derived from rocks poor in weatherable minerals. A remarkable decrease in pH and ANC (Acid Neutralizing Capacity) was demonstrated in

* Corresponding authors. Fax: +33 3 83 39 40 69.

E-mail addresses: nedeltch@nancy.inra.fr (T. Nédeltcheva), dambrine@nancy.inra.fr (E. Dambrine).

¹ Fax: +33 3 83 39 40 69.

² Fax: +33 3 83 68 42 84.

sensitive areas (Battarbee et al., 1990; Christophersen et al., 1990; Johnson et al., 1991). Process-oriented studies have shown that the depositions of acid or acidifying compounds, as well as the accumulation of base cations in the forest biomass were the main acidifying factors, while mineral weathering was the major process neutralizing acidity (Reuss and Johnson, 1986). Hydrological factors, often linked to the presence of physical barriers restricting the time and surface of contact between minerals and solutions in the soil, can also play an important role (Chen et al., 1984; Eilers et al., 1983), while the retention of sulphur and nitrogen delays the effects of acid deposition (Johnson and Lindberg, 1992).

Catchment sensitivity to acidification has been first predicted either using stream water chemistry (Henriksen, 1979) or a priori classification of rock composition (Bricker and Rice, 1989; Hornung et al., 1995). Stream water acidification and recovery have been modelled at intensively studied sites using process-oriented models combined to environmental as well as soil chemical and/or mineralogical data (Christophersen et al., 1990; Cosby et al., 1985a,b; Sverdrup et al., 1995; Sverdrup and Warfinge, 1988).

In parallel, statistical analyses of large regional data sets have shown significant relationships between stream water chemistry and some complex environmental factors, such as altitude and relief (Rochelle et al., 1989), catchment size (Wolock et al., 1997), glacial influence (Bricker and Rice, 1989; Phillips, 1987), soil base saturation (Billett and Cresser, 1992), land use (Evans et al., 2000) or some combination of these factors (Cooper et al., 2004; Cresser et al., 2000; Hornung et al., 1995; Kernan and Helliwell, 2001; Lacey and Grayson, 1998; Meybeck, 1986; Rapp et al., 1987; Thomas et al., 1999).

These mechanistic and statistical approaches are complementary, the second one allowing to scale up and to check the processes considered in comprehensive models.

Stream chemistry and the factors controlling weathering fluxes have received a new interest in the context of global climate change (Clow and Drever, 1996; Gaillardet et al., 1999; White and Brantley, 2003; White and Blum, 1995).

In the Vosges Mountains (north-eastern France), inventories of surface water acidity have shown that low ANC waters were located on two geological substrata: granites and sandstones (Boudot et al., 1996; Party et al., 1995; Probst et al., 1990b, 1995). Studies of processes at few forest plots or catchments on both substrata have quantified sources and sinks of acidity and analyzed the dynamic of mineral elements in the ecosystem (Ahmed and Ranger, 1994; Ahmed et al., 1993; Boudot et al., 2000; Dambrine et al., 1995a;

Probst et al., 1990a, 1995). They confirmed, as elsewhere, that acid deposition and soil nitrification were the main sources of acidity. But they also showed that the links between soil mineralogy and stream water acidity were not straightforward (Party et al., 1993; Probst et al., 2000). In fact, within these areas, despite comparable values of soil base saturation and pH, a considerable diversity of stream pH values was recorded. Environmental factors influencing pH variability were analyzed by Thomas et al. (1999) in the sandstone area using a large spatially distributed dataset describing environmental factors. Stream pH and ANC were successfully predicted using soil types, the relative surface and stratigraphic position of the different sandstone types in the catchment, and the catchment area.

The aim of the present study was to describe the variability of water chemistry on granitic rocks in the Vosges Mountains, using a large set of bedrock mineralogical analysis. For this purpose, we used the chemistry of ninety five streams at low flow originating from the granite area. Information on granite mineral composition, vegetation, rainfall and relief were spatialized using a GIS. Multivariable regression analyses were conducted to link stream water chemistry to granite mineralogy and catchment characteristics.

2. Material and methods

2.1. The study area

Ninety five mostly forested catchments covering a total area of 7300 hectares (ha) were identified in the south-western part of the Vosges Mountains. There are neither asphalted roads nor houses in these catchments. They range between 552 and 1274 m a.s.l. The climate is cold oceanic with a continental influence. The mean annual temperature varies between 8 °C around 600 m a.s.l., and 5 °C at 1200 m a.s.l. The mean annual rainfall varies between 1515 and 2340 mm and increase in relation to altitude and toward the south. White fir (*Abies alba*) and Norway spruce (*Picea abies*) predominate at lower altitude, mostly as a result of silviculture, while the European beech (*Fagus sylvatica*) is almost exclusive at higher elevation, as a pristine upper forest level. The occurrence of non-forested areas (heath lands) within the catchment also increases with altitude, owing to both partial deforestation for extensive cow grazing and occurrence of a pristine heath land on mountain summit. The percentage of non-forested areas remains quite low, however. Peat bogs, most of which being included in forest areas, are more common at high altitude and toward the southern part of the studied area, which is more

humid. The percentage covered by peat lands within the catchments ranges from 0% to 72% (mean=4.36%). Annual deposition in bulk precipitation, calculated from a three years monitoring (1988–1991) at four sites framing the study area, reached 0.22–0.34 kmol ha⁻¹ yr⁻¹ of sulphur, 0.57–0.78 kmol ha⁻¹ yr⁻¹ of nitrogen, 0.06–0.08 kmol ha⁻¹ yr⁻¹ of calcium, and 0.35–0.4 kmol ha⁻¹ yr⁻¹ of proton (Dambrine et al., 1995b). Considering these 4 sites, the mean volume weighted annual concentration (μmol l⁻¹) of S, N, and Ca in wet precipitation was negatively correlated to the amount of annual precipitation (mm): S=27.019–0.0045*Precipitation ($R^2=0.77$), N=80.163–0.0206*Precipitation ($R^2=0.91$) and Ca=7.0186–0.0014*Precipitation ($R^2=0.89$).

Dry deposition on adult conifer stands, computed using throughfall measurements at the same sites varied between 0.39–0.63 kmol ha⁻¹ yr⁻¹ of sulphur, 0.55–1.32 kmol ha⁻¹ yr⁻¹ of nitrogen, 0.15–0.27 kmol ha⁻¹ yr⁻¹ of calcium and 0.54–0.80 kmol ha⁻¹ yr⁻¹ of proton (Dambrine et al., 1995b). No simple relation between relief and dry deposition was obtained. The corresponding dry deposition in adult beech stands is about half of that in conifers, because of the non-perennial foliage of this species (Rothe et al., 2002).

2.2. Geological settings

The basement of the South of the Vosges Mountains is composed of Hercynian granites and Devonian greywackes. Eleven well described Hercynian granites (Valtin/Brézouard, Gérardmer/Thiefosse, Remiremont, Bramont, Ventron, Oderen, Schlucht, Lac vert, Lac blanc, Crêtes and Ballons), which cover the major part of the granitic zone were selected. These granites have been intensively studied and analysed (Eller von, 1961, 1962; Gagny, 1968; Hameurt, 1967). They present a large range of mineral composition, compiled by Stussi (1995), except for the Remiremont granite, because of a lack of data. Fig. 1 shows their respective position in a Debon and Le Fort diagram (Debon and Le Fort, 1983). The quantitative mineralogy of the granitoids has been computed using the whole rock compositions and a number of mineral compositions. As a result the hornblende content is positively correlated to anorthite ($R^2=0.81$) and biotite ($R^2=0.42$) and negatively to the other minerals. For the present study, the granitoids have been subdivided in three principal types on the basis of their chemical composition (Fig. 1) and mineral abundances (Table 1):

Type I: K-feldspar and muscovite granites. Biotite is the usual mafic mineral (rare cordierite). This type consists of the various facies composing the Valtin/Brézouard, Thiefosse/Gérardmer and Remiremont gran-

ite bodies. They are located in the central, north and western parts of the studied area (Fig. 2). These granites are SiO₂ (72.4%) and K₂O (5.2%) rich, and CaO (0.8%) and MgO (0.6%) depleted.

Type II: Plagioclase predominating over K-feldspar and muscovite granites. Biotite and some rare cordierite are the usual ferro-magnesian minerals. This type composes the various lithologies of the Bramont and Ventron granite bodies. They are located in the southern part of the studied area. Compared to type I, these granites are less SiO₂ (70.9%) and K₂O (4.8%) rich, but are marked by higher CaO (1.2%), MgO (0.8%) and Na₂O (3.7%) contents.

Type III: Biotite and hornblende bearing granites. This type composes the Oderen, Schlucht, Lac vert, Lac blanc, Crêtes and Ballons granite bodies. They extend north-south over the central part of the Vosges Mountains. Their compositions are marked by lower SiO₂ (66–69%) and by higher CaO (2.1%), MgO (2.4%) and K₂O (>5%) contents.

Soil evolution on granitic rocks in the Vosges Mountains is well known from detailed studies on soil formation (Fichter et al., 1998; Lelong and Souchier, 1970a; Melhac and Tardy, 1970; Souchier, 1971) and from a soil map at the 1:100,000 scale (Bonneau et al., 1978) covering the northern part of the study area. Granitic bedrocks are most often weathered over several meters depth. Deep weathering of granites may have been favoured by local hydrothermalism (Dahire, 1988;

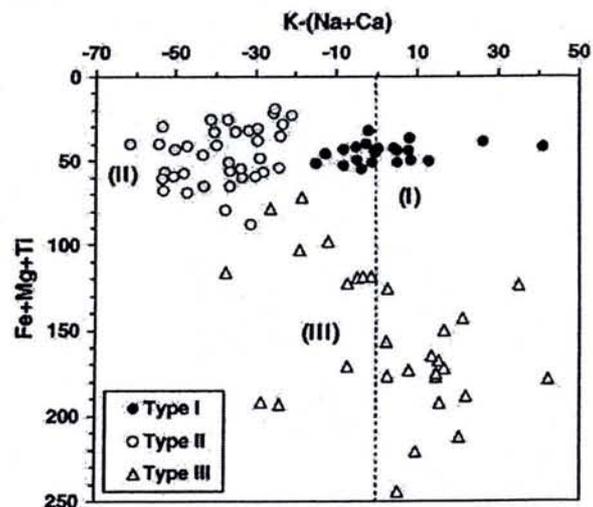


Fig. 1. Characterization of the granitoid compositions according to Debon and Le Fort (1983). Variables are calculated in number of cations for 100g of whole rock. $K-(Na+Ca)$: balance between plagioclase and K-feldspar; $Fe+Mg+Ti=f$ (ferromagnesian mineral abundances). Symbols represent the various granitoid bodies and types: I — open symbols; II — crosses and stars; III — closed symbols.

Table 1
Average and extreme values (%) of mineral abundances (%) of the granitoids according to the catchment's type

	Type I (n=25)			Type II (n=33)			Type III (n=37)		
	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max
Quartz	28.6	24.5	36.1	26.8	20.8	33.6	16.7	4.6	30.4
K-feldspar	25.5	15.7	31.0	21.5	16.4	30.7	24.4	6.4	34.4
Albite	31.2	25.1	34.8	33.5	27.5	36.7	25.8	17.1	36.0
Anorthite	3.5	1.1	6.5	5.5	2.8	10.2	8.5	0	17.2
Muscovite	4.2	0.5	13.8	3.4	0	9.2	1.1	0	12.7
Biotite	6.7	1.1	10.4	8.8	1.6	12.8	16.2	7.7	41.9
Hornblende	0	0	0	0.1	0	2.2	6.7	0	18.8
Apatite	0.1	0	0.5	0.1	0	0.9	0.3	0	2.6
Ilmenite	0.1	0	0.5	0.1	0	0.5	0.1	0	1.1
Hematite	0.3	0	0.9	0.1	0	1.0	0.2	0	2.1

Norms calculated using whole rock analysis and biotite and hornblende compositions from local granitoids. Other minerals: stoichiometric composition.

Fichter et al., 1998). The saprolite C horizon is generally autochthonous although local glaciers and postglacial soil creeping along the slopes may have influenced its composition in comparison to the underlying rock composition. In the southern part of the study area, where altitude is higher, compacted soil layers of periglacial origin occur locally in the C horizon or closer to the soil surface (Mansuy, 1992). As a result, they favour lateral rather than deep vertical drainage, and, when present at low depth, induce the formation of local peat lands on slopes. Soil-forming processes vary with altitude and with the content of weatherable minerals such as Fe-Mg-minerals and plagioclase. Brown and acid brown soils (cambisols and distrochepts) occur at lower altitude whatever the granite bedrock, and at any altitude on type III granites. Podzolization develops at higher altitude on

types I and II granites, but genuine podzols are restricted to small areas on type I granites. Because quartz solubility is quite low compared to other rock minerals, Lelong and Souchier (1970a,b) have used quartz as an internal standard to compute element and mineral losses for 9 soils covering the 3 main granite types. A synthesis of their results is given on Fig. 3.

From the underlying granite to the C horizon, iso-quartz balances of mineral elements, using quartz as a conservative element as well as quantification of ferromagnesian minerals (Lelong and Souchier, 1970b), indicate important losses of Ca from plagioclase and hornblende. On granite types I and II, most of the bedrock Ca is lost, whereas about 50% is lost on granite type III. Losses of Na occur also, to a lower extent. On granite types I and II, comparatively to plagioclase, Mg

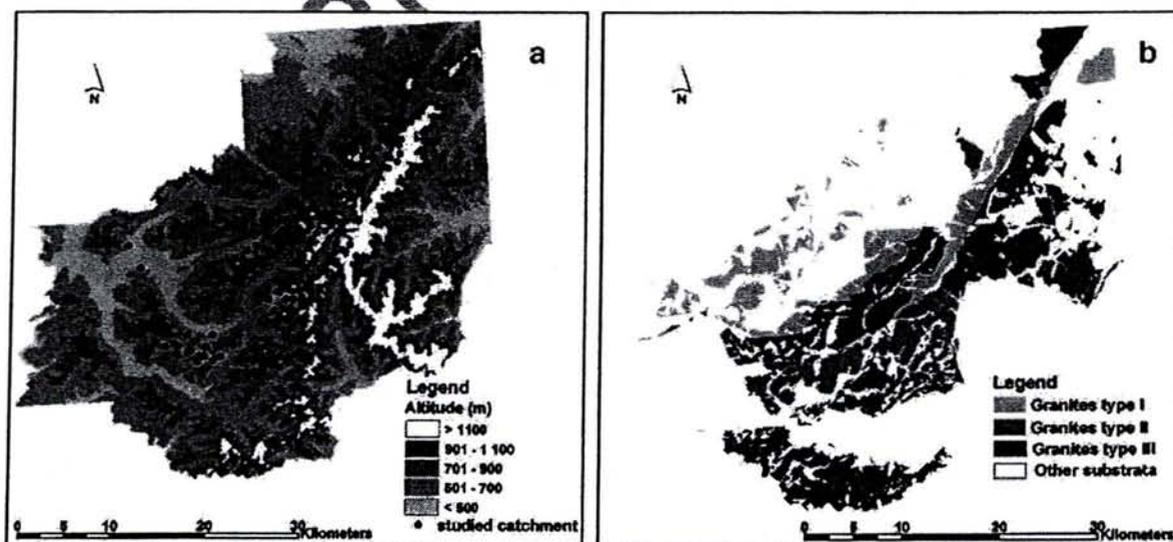


Fig. 2. Map of the study area: a) mean altitude and position of the studied catchments b) distribution of the three granite types.

and K from micas such as biotite decrease much less. K-feldspar content decreases slightly. The clay fraction is composed of sericite, smectite, vermiculite, interstratified minerals 10–14 Å as well as minerals of the kaolinite family. Vermiculite and smectite dominate over kaolinite on types I and II granites, while kaolinite is frequent on type III. Both smectite and kaolinite minerals are present within plagioclases from the C horizon upwards.

From the C to the A horizon, Ca decreases only when the granite is rich in Ca, especially in hornblende. Na decreases slightly while the main loss affects ferromagnesian minerals. The most frequent clay minerals are interstratified and Al–OH-interlayered vermiculite. This evolution is typical of soils developed from Hercynian granites (Dejou, 1967; Robert, 1970).

2.3. Methods

Samples of water from streams were taken at the outlet of all catchments at low water flow, during three consecutive months with almost no rain in the autumn 1995 (Guérol et al., 1997). Discharge was not measured, but recent observations indicate flows of a few litres per second (Probst et al., 1992). Both stream pH and ANC values are stable and maximal during this period. Water samples were filtered in the field with prerinsed cellulose nitrate Sartorius filters, 0.45 µm pore diameter, stored at 4 °C and analyzed within a period of 5 days after collection. pH was determined in the laboratory using a combined glass electrode. Major cations and Si were measured using ICPAES or flame absorption spectrophotometry (K, Na). Anions were measured using ion chromatography (Dionex). Dissolved organic carbon was measured by dry combustion with a Carlo Erba carbon analyzer.

ANC ($\mu\text{eq l}^{-1}$) was computed using stream water concentration data ($\mu\text{mol l}^{-1}$), taking in account the mean free charge at the equivalent point for every cation and anion (Sullivan et al., 1989), considering that at pH=5, the mean theoretical charge of Al, Fe and Mn are, respectively, to 2, 1 and 2.

$$\begin{aligned} \text{ANC}(\mu\text{eq l}^{-1}) = & 2[\text{Ca}] + 2[\text{Mg}] + [\text{K}] + [\text{NH}_4] \\ & + [\text{Na}] + 2[\text{Al}] + 2[\text{Mn}] + [\text{Fe}] \\ & - 2[\text{SO}_4] - [\text{NO}_2] - [\text{NO}_3] - [\text{Cl}] \\ & - [\text{F}] - [\text{PO}_4] - 1.2[\text{fulvic acid}], \quad (1) \end{aligned}$$

where fulvic acid concentration was derived from the dissolved organic C concentration according to a triprotic analogue exhibiting a complexing site density of 5.42 mEq H^+ g^{-1} fulvate (Driscoll et al., 1994).

As a large proportion of stream sodium originated from precipitation, we also computed the proportion of Na originating from weathering (Meybeck, 1986): stream Na concentrations were corrected for atmospheric inputs using the average Na/Cl ratio of bulk precipitation (Dambrine et al., 1995b).

Topographical information was extracted from a 50 × 50 m resolution Digital Elevation Model (DEM) provided by French National Geographic Institute (IGN). Using the “Arc Info” Geographic Information

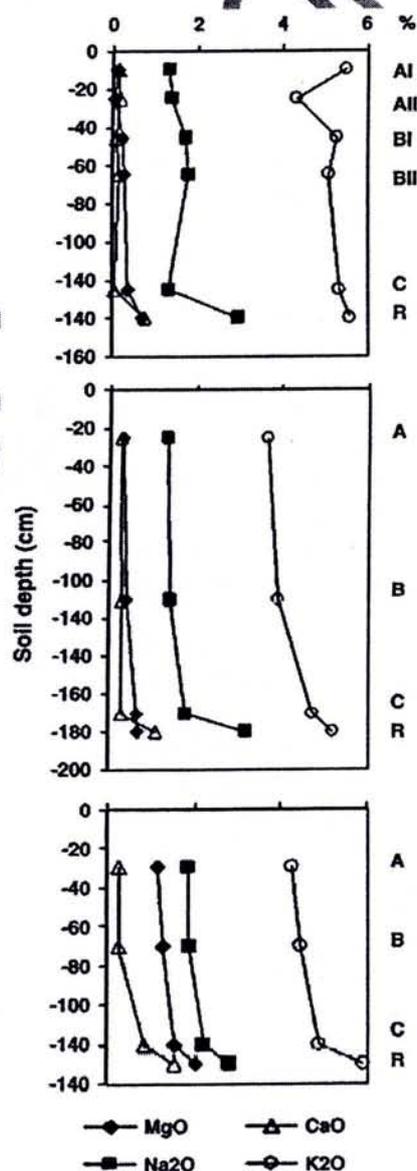


Fig. 3. Mineral balance (%), using quartz as a conservative element, for three soil profiles corresponding to the three granite types: a) podzols and soils with high degree of podzolization on type I granite; b) soils with moderate and low degree of podzolization on type II granite; c) brown soils derived from type III granite; after Lelong and Souchier (1970 a,b).

System (GIS), an hydrologic algorithm allowed for the automatic delineation of catchments above the outlet points (Jenson and Domingue, 1988). Morphometric parameters for each catchment were derived: minimal, maximal and mean altitudes, total area, average exposition and average catchment slope. Annual precipitation amounts at the barycentre of each catchment were provided at a scale of 1 km² using the Aurelhy Model (Analyse Utilisant le RELief pour l'HYdrométéorologie) of Météofrance (Bénichou and Le Breton, 1987). This model is based on linear analyses between local topography indexes and precipitation amounts measured in a network of 87 meteorological stations covering the study area, followed by krigage of the residues.

The forest composition (coniferous, deciduous, pasture) map at the forest parcel scale (typically 25 ha), originates from Institut Français de l'Environnement (IFEN, 2000). This map was used to compute the forest cover of each catchment. The area of peatland in each catchment was computed from a personal and literature inventory (Boudot, unpublished). The spatial distribution of granites was digitized over the entire study area (Gegout and Piedallu, 2002) from the geologic maps (1:50,000) of Gérardmer (BRGM, 1979b), Remiremont (BRGM, 1979a), Munster (BRGM, 1976), Bruyères (BRGM, 1985) and Giromagny (BRGM, 1974), edited by the Bureau de Recherches Géologiques et Minières. One hundred and fourteen granite chemical analyses, covering the study area, were extracted from a geo-

chemical database of the "Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique" (Stussi, 1995). For catchments extending on several granites, the average granite composition was computed using the relative surface of each bedrock substrata and the closest available geochemical analyses, corresponding to each granite substrata. We defined three catchment types.

Catchments type I extend on granite type I. In addition, we included 5 catchments overlying a variable proportion (1–50%) of type III granites (mainly Crêtes granites).

Catchments type II extends on granites type II. In addition, we added 5 catchments including a variable proportion (1–25%) of type III granites (Crêtes granites).

Catchments type III extends on granites type III.

The information was compiled in a statistical table in which each line is a particular catchment and each column described water chemistry, bedrock, vegetation, or topography of every catchment.

Variance Analysis (ANOVA) and a posteriori multi-comparison testing of stream water chemistry between the three types of catchments were done with the SAS software (SAS Institute Inc., 1987). A Principal Component Analyses (ACP) as well as a Pearson's correlation matrix were computed using environment and water chemistry variables. Stream water composition was modelled using the stepwise procedure of the multi-linear analysis, and catchments characteristics as regressors. The combined use of correlated variables in the same analyses was systematically avoided and among correlated

Table 2
Pearson's (*r*) correlation matrix for stream chemistry and catchments characteristics

	Stream chemistry											Catchment characteristics				
	Al	Cl	Ca	K	Mg	Na	NO ₃	Si	SO ₄	pH	ANC	Area (ha)	Elevation ^a (m)	Slope ^b (°)	Rainfall ^c (mm)	Conifers ^d (%)
Al	1.00	-.24	-.64	-.42	-.62	.01	-.12	.05	.08	-.79	-.56	-.17	-.17	-.23	-.06	0.29
Cl		1.00	.41	.23	.52	.43	.23	.16	.33	.23	.22	.15	-.18	.04	-.18	0.12
Ca			1.00	.44	.80	.23	.28	.09	.14	.81	.80	.25	-.03	.30	-.03	-0.17
K				1.00	.49	.15	.21	.11	.04	.49	.45	.15	.04	.00	-.03	0.12
Mg					1.00	.07	.18	-.09	.11	.70	.70	.25	-.02	.15	-.02	-0.12
Na						1.00	.05	.85	.17	.38	.36	.20	.09	-.22	-.69	-0.15
NO ₃							1.00	-.08	.28	.07	-.02	-.14	-.06	.41	-.06	0.11
Si								1.00	.19	.22	.23	.20	.04	-.35	-.64	-0.05
SO ₄									1.00	-.16	-.26	-.25	.76	.25	.36	0.54
pH										1.00	.85	.34	.24	.09	-.15	-0.39
ANC											1.00	.41	.33	-.03	-.23	-0.43
Area (ha)												1.00	.12	.11	-.08	-0.09
Elevation ^a													1.00	-.30	.17	-0.69
Slope ^b														1.00	.30	0.19
Rainfall ^c															1.00	-0.03

^a Mean catchment elevation (m).

^b Mean catchment slope (°).

^c Mean annual precipitations (mm).

^d Relatif surface in the catchment occupied by coniferous (%).

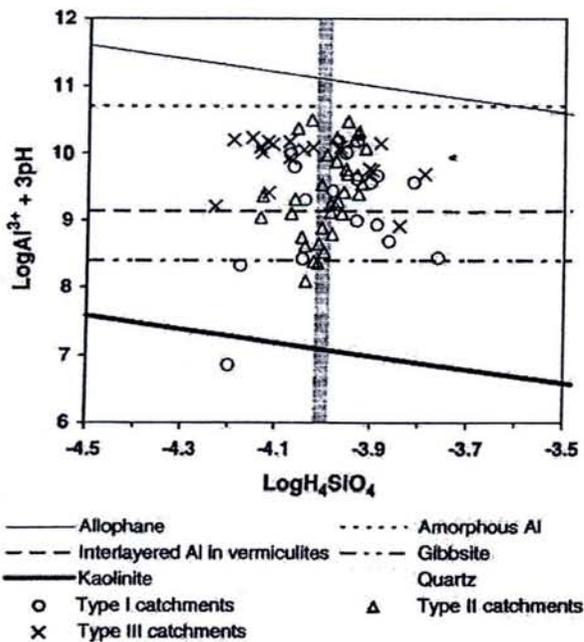


Fig. 4. Stream chemical composition within mineral stability diagram. Ion activity constants at 25 °C, from Visual Minteq V. 2.31 (Bilinski et al., 1990; Gustafsson, 2005; Su et al., 1995; Tagirov and Schott, 2001).

variables we choose the regressors explaining the largest proportion of the variability. When two regressors yielded the same response both were mentioned in the text. In the regression analyses, for a given chemical element concentration in stream, only the minerals containing this element were used (e.g., anorthite, apatite and hornblende for calcium). Besides, only positive relationships between bedrock mineral contents and stream water chemistry were taken into account. Only regressors with a significant effect ($p < 0.05$) were selected and never more than 3, owing to the number of catchments (Table 1) and the observation that adding variables never improved the

percentage of variability explained by more than a few percent. Normality and homogeneity of the residues were checked graphically. Regressions were first conducted by granite types, then using the whole data set.

3. Results

Water samples from all types of granite cover a wide range of concentrations for any chemical element (e.g., Ca=6 to 83 $\mu\text{mol l}^{-1}$; pH=4.3 to 7). Dissolved organic carbon is below 1 mg l^{-1} for 77% of the catchments, but may reach up to 7.47 mg l^{-1} (622 $\mu\text{mol l}^{-1}$). As already mentioned by other authors (Bourrié, 1973; Probst et al., 1987) several groups of ions are strongly inter-correlated (Table 2). Chloride is positively correlated to Na, Mg and Ca. Magnesium, Ca and K are positively inter-correlated. pH and ANC are positively correlated with Ca, K, Mg, Na and negatively correlated with Al. Silica is positively correlated with Na. DOC is negatively correlated with SO_4 and NO_3 .

Within stability diagram these waters fall mostly within the field of kaolinite stability, but H_4SiO_4 activity is not related to pH and Al^{3+} activity (Fig. 4). This does not agree with a simple control of stream chemistry by an aluminosilicate phase.

Using the average ion to Cl ratio in rain monitored during four years at four sites covering the study area (Dambrine et al., 1995b), we computed the proportion of the base cation concentrations in streams originating from the atmosphere and from the catchment (Meybeck, 1986). Rain contributes 3% to 50% of stream Ca concentrations (average 35%), 2% to 40% of stream Mg (average 26%) and 8% to 94% of Na concentrations (average 49%).

The correlation matrix shows that, for this catchment set, rainfall is poorly correlated to elevation, but that the

Table 3
Mean catchment characteristics, stream water average concentrations and pH and standard deviation according to catchment type

Type	Rainfall		Elevation		Slope		Area		Coniferous		ANC		pH		Ca	
	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std
I	1780 ^a	170	927 ^a	177	13 ^a	4	56 ^a	52	83 ^a	23	19 ^a	48	5.7 ^a	0.73	36 ^a	13
II	2003 ^b	62	932 ^a	99	12 ^a	4	69 ^a	54	73 ^a	22	-11 ^b	25	5.32 ^b	0.57	20 ^b	9
III	1932 ^c	179	1080 ^b	114	12 ^a	5	99 ^a	103	41 ^b	26	74 ^c	43	6.46 ^c	0.36	44 ^c	15
Type	Mg		K		Na		Si		SO_4		NO_3		Cl		DOC	
	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std
I	20 ^a	9	10 ^a	7	68 ^a	16	121 ^a	32	48 ^a	15	32 ^a	14	42 ^a	8	68 ^a	124
II	13 ^b	7	4 ^b	2	55 ^b	7	102 ^b	13	40 ^a	6	23 ^b	5	35 ^b	4	51 ^a	112
III	30 ^c	14	9 ^a	4	64 ^a	18	105 ^b	34	35 ^b	9	32 ^a	18	40 ^a	10	83 ^a	162

Different superscript letters indicate significant differences between catchments types according to a Tukey test ($p < 0.15$) of log-transformed data.

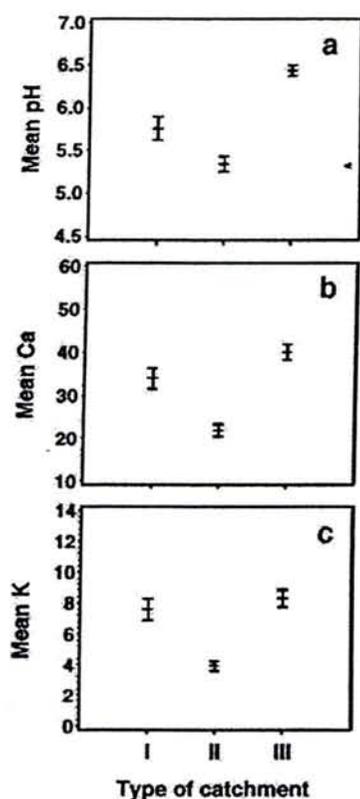


Fig. 5. Multiple comparison of mean stream concentration for each type of catchments (Tukey test): a) pH; b) Ca; c) K.

proportion of coniferous forest decreases with elevation. None of these variables are related to the catchment area. Mean annual rainfall is negatively correlated to pH and all stream water concentrations, particularly those in Si, Na and SO_4 . SO_4 concentrations are negatively correlated to mean altitude and positively correlated to the percentage of coniferous cover.

3.1. Stream water chemistry and environmental variables according to granite type

A multiple comparison of the mean stream concentrations for each type of granite is presented in Table 3. Ca, Mg, Na, K, NO_3 and Cl concentrations and pH are significantly lower in type II catchments (Fig. 5). Ca, Mg and pH are significantly higher in type III catchments. Si and Cl concentrations are significantly higher in type I catchments. Besides, mean rainfall is lower and the percentage of conifers is higher for type I catchments. Finally, the area of peatland increases from type I (median=0%, range 0–22%), to type II (median=0%, range=0–54%) and to type III (median=1.5%, range 0–72%).

3.2. Stream water composition according to the granite mineralogy and environmental variables

Table 4 presents the models for stream water concentrations derived from multiple regression analysis for pH, ANC, Si and major cations. No combination of environmental variables could explain NO_3 concentration.

Sulphate concentration varies negatively with the mean altitude, which explains 58% of the variability. Combining altitude with rainfall allows for an explanation of 63% of the variability (Fig. 6a). Combining precipitation with the percentage of conifers accounts for 41% of the variability. No specific effect of conifer abundance and no effect of granite composition could be detected on SO_4 concentration.

Chloride concentration is best explained using mean rainfall ($R^2=0.20$). The use of the variable precipitation minus evapo-transpiration instead of rainfall does not improve the regression model.

Calcium: for granite type I, very poor in Ca, mean annual rainfall is the only factor (negatively) correlated to stream Ca concentration. In catchments types II and III, stream Ca is positively correlated to the content of hornblende and to the logarithm of the catchments area. Nevertheless, in the type II catchment data set, when we only consider the catchments based on granite type II (avoiding mixed catchments), Ca concentrations are best predicted by the logarithm of the catchment area ($R^2=0.56$). Using the whole data set, stream Ca concentration is primarily related to the hornblende content and secondly to both the logarithm of the catchment area and the amount of precipitation. Nevertheless, Ca concentrations in type II catchments are over predicted by the general model (Fig. 6b).

Magnesium concentration is positively correlated to the content of biotite (types I and III) and hornblende (types II and III). If, in the type I catchment data set, we only consider those based on granite type I, avoiding mixed catchments, Mg concentrations are best predicted by precipitation amounts ($R^2=0.62$). Stream Mg concentrations are negatively correlated to precipitation amounts (type I and II), and positively to the logarithm of the catchment area (type III). Using the whole data set (Fig. 6c), Mg concentrations are first related to the biotite content and secondly to both the hornblende content and precipitation amounts. Nevertheless, this general model over predicts the Mg concentrations in type II catchments. The use of Ca and Mg stream concentrations corrected from atmospheric input does not change the selected variables nor improve the derived models.

Stream K is always strongly positively correlated to the granite content in K-feldspar. In addition, the

Table 4
Regression equations relating stream water pH, ANC ($\mu\text{eq L}^{-1}$), Ca, Mg, Na, rainfall-corrected Na and Si ($\mu\text{mol L}^{-1}$) to rainfall, catchment area, elevation and bedrock mineral content for three types of catchments as well as for the whole data set

Type I		Type II		Type III		Generalised model	
Model	R^2	Model	R^2	Model	R^2	Model	R^2
pH=11.75–0.0036 rainfall +0.099 biotite	0.51 0.18	pH=3.60+0.98 log area +0.25 hornblende	0.49 0.21	pH=5.49+0.53 log area +0.015 hornblende	0.40 0.07	pH=6.044+0.104 biotite +0.70 log area –0.0013 rainfall	0.38 0.15 0.06
ANC=458.16–0.26 rainfall +7.93 biotite	0.49 0.20	ANC=–51.00+22.52 log area +4.68 hornblende	0.34 0.08	ANC=171.34+39.247 log area –0.09 rainfall +2.69 hornblende	0.23 0.16 0.10	ANC=267.7+6.01 biotite +5.81 anorthite –0.17 rainfall	0.38 0.16 0.11
Ca=156.49–0.067 rainfall	0.65	Ca=0.51+5.54 hornblende +10.17 log area	0.48 0.20	Ca=22.72+1.71 hornblende 9.11 log area	0.54 0.07	Ca=85.6+2.7 hornblende –0.04 rainfall +0.8 log area	0.41 0.13 0.05
Mg=37.22+2.08 biotite –0.0165 rainfall	0.55 0.07	Mg=0.29+3.9 hornblende +5.75 log area	0.60 0.15	Mg=–62.17+4.18 biotite +0.93 hornblende +15.91 log area	0.32 0.15 0.13	Mg=1.14+1.71 biotite +0.82 hornblende	0.42 0.06
K=–107.15+3.89 orthose +3.55 muscovite	0.55 0.21	K=–30.85+1.68 orthose	0.40	K=–0.9421+0.454 orthose	0.53	K=17.25+0.50 orthose –0.013 rainfall +0.295 biotite	0.24 0.18 0.11
Na=212.31–0.08 rainfall	0.73	Na=33.74+12.74 log area	0.43	Na=105.58–0.049 rainfall +1.857 albite	0.58 0.17	Na=190.09–0.067 rainfall	0.59
Na _c =137.80–0.057 rainfall	0.60	Na _c =27.26+12.35 log area –0.02 altitude	0.37 0.10	Na _c =–64.857+3.409 albite	0.77	Na _c =103.12–0.055 rainfall +1.1357 albite	0.42 0.11
Si=400.71–0.157 rainfall	0.70	Si=63.91+22.56 log area +5.38 hornblende	0.40 0.08	Si=211.72–0.106 rainfall +3.424 albite	0.59 0.21	Si=277.86–0.128 rainfall +2.33 albite	0.49 0.12

R^2 : partial *r*-square.

muscovite content explains 21% of the variability for type I granite. It should be noticed that streams draining mixed catchments, covering type I granites but including a proportion of type III granites with a higher percentage of biotite, have lower K concentrations than those draining only type I granites. Using the whole data set (Fig. 6d), stream water K concentration is negatively related to precipitation amounts and positively to the K-feldspar and biotite content.

Stream Na is related to precipitation amounts (type I and III) and albite content (type III) or catchment area (type II). Using all data, Na is strongly related to precipitation amounts but the Na concentrations in type III catchments are under predicted (Fig. 6e).

After correction for atmospheric inputs of sodium, precipitation amounts remains the main factor for catchment type I. Granite Na-content (types III) explains 77% of the variability of the corrected-Na concentration.

Stream Si was first related to the amount of precipitation (type I and type III) and secondly to hornblende (type II) or albite content (type III). Combining all data sets, precipitation amounts and albite content explains, respectively, 49% and 12% of the variability (Fig. 6f). Si

concentrations for type II catchments are over predicted by this model.

Precipitation amounts and biotite content explain together 68% of the variability in the stream water pH on granite type I. For types II and III granites, stream water pH is explained primarily by the catchment area (53% and 40% of the variability explained), and secondly, by the hornblende content (13% and 9% of the variability explained). Using the whole data set, about 59% of stream water pH is explained by three variables: the mean annual rainfall, the logarithm of the catchment area and the granite content in biotite (Fig. 6g). But replacing biotite by anorthite content in this model still explains 57% of the variability. This model, however, overestimates stream pH in type II catchments.

Precipitation amounts and biotite content explain together 69% of the variability in the stream water ANC on granite type I. No model is found for catchment type II. For type III catchments, stream water ANC is explained primarily by the catchment area and secondly by rainfall and the hornblende content. Using the whole data set (Fig. 6h) about 65% of the stream water ANC is explained by three variables: the mean annual rainfall and the granite's anorthite and biotite contents.

4. Discussion

We have studied the chemistry of stream waters draining granitic substrata at low flow regime in

autumn. These waters have percolated throughout the soils and experienced a long time of contact (at least months, and probably years (Ladouche et al., 2001) with the saprolite, especially in the lower part of the

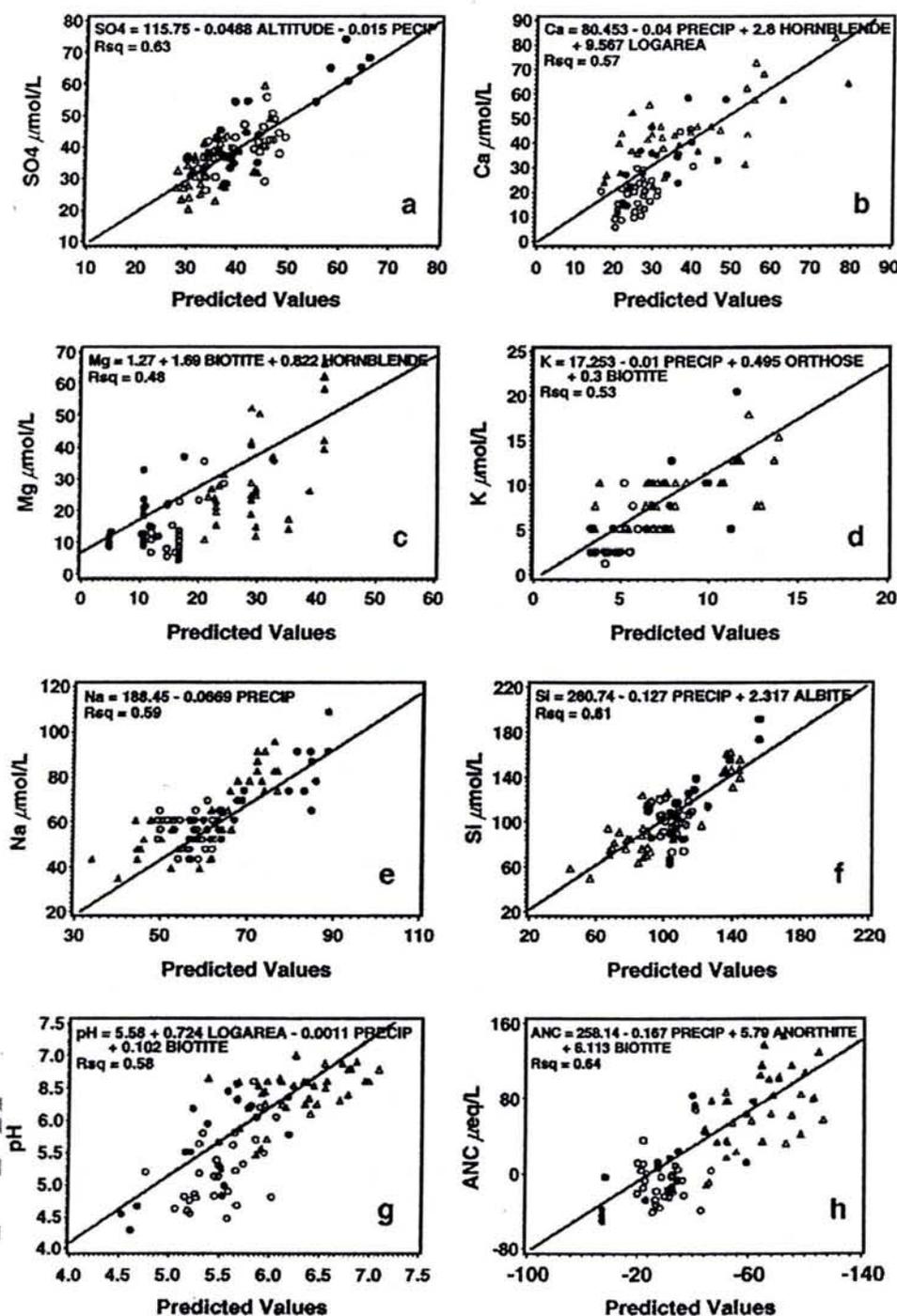


Fig. 6. Relationships between measured and predicted values using linear regression models (precipitation in mm; mineral contents in %; altitude in m; area in ha. a) SO_4 ; b) Ca; c) Mg; d) K; e) Na; f) Si; g) pH and h) ANC for the whole data set. Symbols: black circles: catchments type I; open circles: catchments type II; open triangles: catchments type III.

catchments. Hence, they should better express the overall weathering potential of the saprolite in the catchment. Besides, although the Vosges Mountains have been subjected to acid deposition for long, atmospheric inputs has continuously decreased since the eighties. This is why stream pH is mostly related to the sum of base cations, and very poorly to SO_4 or $\text{SO}_4 + \text{NO}_3$. These waters were collected in a geographically restricted area, with a strong gradient of precipitation (range 1515–2341 mm) but a relatively small gradient of temperature (range 5–8.5 °C). Because precipitation increases not only with altitude but also towards the south, precipitation and temperature are poorly correlated in the selected catchments. This allows separating precipitation and temperature effects.

These streams drain a large range of mineralogical composition within the same granitic lithology. The overall stream water mineralization is strongly negatively correlated to annual rainfall, but very poorly to altitude. This result is not commonplace as we consider streams at base flow. Four reasons may explain this finding:

- 1) The concentrations of sulphate and calcium in rain decrease when precipitation amounts increase. This is related to the fact that precipitation increases but pollution decreases towards the south, because the main sources of pollution are in the north of the Vosges Mountains.
- 2) The soil and saprolite reserve in weatherable minerals has become exhausted as a result of high rainfall, and therefore the potential release of mineral elements has been proportionally lowered. As the availability of weatherable minerals is limited, concentrations are diluted by the amount of percolating water, which varies in parallel to rainfall. This agrees with the stronger relationship observed between element concentration and annual rainfall on granite types I and II, where the amount of weatherable minerals is already naturally low in the bedrock, while this relation is much weaker in streams draining granite type III.
- 3) The time of residence of water in the saprolite decreases when annual rainfall increases. Several authors (Soulsby et al., 1999; Wolock et al., 1997) suggested that the mean residence time can act as a first order control on the solute concentrations in stream water. If we do not consider the areas affected by geologic faults, soil thickness and therefore water residence time should in general increase with catchment size (Burgman et al., 1987; Phillips and Stewart, 1990). However, if the mean residence time of water in the saprolite is in the range of a year,

doubling this residence time should not change water composition. Hence, within the same catchment lithology, the catchment size effect may be more related to the storage of water in deep layers less depleted in weatherable minerals. Calcium concentration and pH increase with catchment size. Disseminated calcite in the bedrock has been suggested as a source of calcium to streams draining granitic catchments (White et al., 1999). In fact, in a detailed mineralogical study of plagioclase weathering in two granites (granite of Kagenfels and Natzwiller, not sampled in our stream study, but which composition is similar to the type I granite), Merhac and Tardy (1970) describe disseminated calcite in the saprolite. However, no relation between calcium concentration and catchment size was observed in this type of catchment. We have no information on the occurrence of disseminated calcite in granite type III. But, because stream calcium is strongly related to the rock content in hornblende, weathering of hornblende in deep saprolite layers seems a more likely explanation for the relation between calcium concentration and catchment size.

- 4) Soil solutions make a large contribution to stream concentrations. Evapo-transpiration, which is inversely related to precipitation amounts, concentrates soil solutions but does not affect deep reservoirs. Soil and stream solutions were monitored and budgets were computed at three sites on granite, two of which, the Strengbach and the Louchbach catchments, laying on bedrock type I (Ahmed et al., 1993; Dambrine et al., 1995a,b; Probst et al., 1990a) and one, the Gemaingoutte site, laying on bedrock type III (granite des Crêtes and gneiss) (Ahmed and Ranger, 1994). In the Strengbach catchment, the ratio of soil solution concentration at root depth to stream concentration was: Na=56%, K=114%, Si=61% and solution pH increased from 4.4 in soil solution to 6.5 in stream. The ratio of soil solution to stream concentrations in the Louchbach catchment was: Na=103%; K=115%; Si=70%. Mean soil solution pH at root depth was 4.25, while stream pH was 5.9. In the Gemaingoutte catchment the ratio was: Na=37%, K=33%, Si=70% and the pH rises from 4.5 in soil solution at root depth to 7 in the spring. Considering these three case studies, it appears that almost 70% of stream Si concentration is acquired in the rooted zone. Similarly, 56% to 100% of stream Na concentration is already present in the soil solution in type I granite, while soil solution Na contributes only to 37% of stream Na on granite type III, accounting for the best relationship between

stream Na and rainfall in type I catchment than in type III. In contrast, part of potassium released in the soil horizons is trapped in deeper layers.

Altitude and therefore temperature never entered into the models, probably because the range of temperature studied was too narrow (White and Blum, 1995) but possibly also because altitude and precipitation factors were confounded in former studies (Meybeck, 1986).

Stream water concentrations in base cations are strongly related to the granite content in weatherable minerals, when these minerals are still available in substantial amounts in the soil horizons and saprolite. Neither Na nor Ca concentrations are related to the plagioclase content in streams draining type I granite, most probably because the range of variation of plagioclase content in the soil horizons is not large enough. Calcium concentrations are related mainly to the hornblende content in streams draining type II and III catchments, which is consistent with the presence of this mineral in type III granites. Potassium concentrations are mainly related to the K-feldspar content. Biotite does not enter in the models for K concentrations, except, as a secondary factor for the whole data set, while it enters for Mg. From the soil solution data presented above, K concentrations in soil solution derived from granite type I are similar or even higher than in streams. Several explanations may be given. Weathering of biotite in the saprolite may release Fe and Mg from the octahedral sheet but K release may be limited by the deposition of iron hydroxides on the edges of the crystal, inhibiting further release (Taylor et al., 2000). Alternatively, the potassium released by weathering may be trapped by vermiculites originating from the transformation of biotite in soils.

Silica is related to rainfall (type I and III), to the catchment area (type II), and to the granite hornblende (type II) or albite (type III) contents. Silica is strongly correlated to Na, but is not correlated to any of the other cations, neither to their sum. This may be explained by 1) the fact that Ca, Mg and K, but not Na are retained by cation exchange in the soil, and by the vegetation, and that Ca and Mg drainage is related to SO_4 drainage; 2) the differential contribution of Si and base cations to clay. No control of stream water chemistry by an aluminosilicate phase could be found in this data set, however. Indeed, this is often the case in surface waters from the temperate area, either because such a control does not occur really in unsaturated conditions (equilibrium between soil and solutions not attained), or because plotting stream water chemistry in a mineral stability diagram in a complex mineralogical environment does not allow the identifica-

tion of several simultaneous controls, each occurring at the scale of a single mineral.

Base cation concentrations and pH are lower in streams draining granite type II which is richer in weatherable minerals than granite type I. Although models relating stream water chemistry and granite mineral composition are found for base cations for each type of granite, general models (gathering all types of granite) overestimate stream concentrations and pH on granite type II (except for K). Detailed investigation of the Strengbach catchment, based on granite type I (Probst et al., 1992) showed that water neutralisation occurred in the deep saprolite and was related to a three year long mean residence time of water in the catchment (Ladouche et al., 2001). Besides, studies of Ne and Sr isotopes in this catchment suggested a strong contribution of apatite weathering to stream Ca (Aubert et al., 2001). Apatite never entered in any model, but this approach is not adapted to detect the influence of a minor mineralogical phase. On this type of granite (type I), the catchment area does not or slightly influence stream concentrations. On the other hand, the occurrence of compact impermeable layers at low depth in the soils was mostly described in the southern part of the massif, on catchment type II and III (Mansuy, 1992). The surface area of the catchment strongly influences stream chemistry on catchments type II. We believe that the difference between types I and II catchments is mostly related to water residence time. But direct evidence for a difference in soil depth has not been given because of the lack of a complete soil map covering the study area. Ongoing research using water isotopes may provide such evidence.

Factors affecting pH as ANC are combinations of the factors affecting mineral concentrations. Nevertheless, general relations with rock minerals are obscured by the general inter-correlation between easily weatherable minerals such as hornblende, biotite and anorthite.

5. Conclusion

The aim of this study was to analyse the spatial variability of stream water composition at lowflow on granite. Our results show that about 60% of the variability of stream water chemistry, including pH, can be explained by three main factors: annual rainfall, the proportion of the different minerals in the bedrock, and the area of the catchment. Where the granite is very poor and the soil exceedingly depleted in earth-alkaline cations, the influence of annual rainfall on water chemistry is dominant. The influence of the bedrock mineralogy becomes dominant when the granite is rich in biotite and hornblende.

A generalization of these empirical relationships to different substrates and regions will be tested using available mineralogical data sets and GIS. Strong improvements should come from the addition of soil data, either qualitatively as soil types (Cresser et al., 2000; Thomas et al., 1999) or, preferably, quantitatively, taking soil mineralogy and water reservoirs into account. It should be a way to scale up the weathering rates measured in the lab and bridge the gap with catchment scale mass balances (Velbel, 1993). These relationships may also be helpful to interpret the changes measured in stream surveyed at different time intervals. Finally, parallel studies at high and low flow may provide a way to assess the influence of water pathways and residence time on mineral weathering rates.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge all those who assisted them in making this article. [CG]

References

- Ahmed, M.D., Ranger, J., 1994. The biogeochemical cycle in a healthy and highly productive Norway spruce (*Picea abies*) ecosystem in the Vosges (France). *Canadian Journal of Forest Research* 24, 839–849.
- Ahmed, M.D., Ranger, J., Dambrine, E., Bonneau, M., Gramer, A., 1993. The current soil function of Norway spruce declining ecosystem assessed by the mass-balance technique: effect of liming and fertilisation on the soil nitrogen. *Forest Ecology and Management* 60, 291–310.
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (3), 387–406.
- Battarbee, R.W., Mason, J., Renberg, I., Talling, J.F., 1990. Paleolimnology and lake acidification. *Proceedings of the Royal Society of London* 1–219.
- Bénichou, P., Le Breton, O., 1987. Prise en compte de la topographie pour la cartographie des champs pluviométriques statistiques. *La Météorologie* 7 (19), 23–34.
- Billett, M.F., Cresser, M.S., 1992. Predicting stream water quality using catchment and soil chemical characteristics. *Environmental Pollution* 77 (2–3), 263–268.
- Bonneau, M., Farvre, P., Gury, M., Hétier, J.M. and Le Tacon, F., 1978. Carte pédologique de France à 1/1 000 000 ème, Saint-Dié. Notice Explicative. INRA, pp. 158.
- Boudot, J.-P., Guérol, F., Rouiller, J., 1996. Acidité des eaux dans les Vosges. Rapport de fin de contrat, Nancy.
- Boudot, J.-P., Maitat, O., Merlet, D., Rouiller, J., 2000. Soil solutions and surface water analysis in two contrasted watersheds impacted by acid deposition, Vosges Mountains, N.E. France: interpretation in term of Al impact and nutrient imbalance. *Chemosphere* 41 (9), 1419–1429.
- Bourrié, G., 1973. Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, pp. 174.
- BRGM, 1974. Carte géologique de la France à 1:50 000. In: BRGM (Ed.), Giromagny n°411, Orléans.
- BRGM, 1976. Carte géologique de la France à 1:50 000. In: BRGM (Ed.), Munster n°377, Orléans.
- BRGM, 1979a. Carte géologique de la France à 1:50 000. In: BRGM (Ed.), Remiremont n°376, Orléans.
- BRGM, 1979b. Carte géologique de la France à 1:50 000. In: BRGM (Ed.), Gérardmer n°341, Orléans.
- BRGM, 1985. Carte géologique de la France à 1:50 000. In: BRGM (Ed.), Bruyères n°340, Orléans.
- Bricker, O.P., Rice, K.C., 1989. Acidic deposition to streams. A geology based method predicts their sensitivity. *Environmental Science and Technology* 23, 379–385.
- Burgman, J.O., Calles, B., Westman, F., 1987. Conclusions from a ten year study of oxygen-18 in precipitation and runoff in Sweden. *Isotope Techniques in Water Resources Development, Proceedings of IAEA Symposium, Vienna*, pp. 579–590.
- Chen, C.W., et al., 1984. Hydrological analyses of acidic and alkaline lakes. *Water Resources Research* 20, 1875–1882.
- Christoffersen, N., et al., 1990. Evidence for long-term deterioration of streamwater chemistry and soil acidification at the Birkenes catchment, southern Norway. *Journal of Hydrology* 116 (1–4), 63–76.
- Clow, D.W., Drever, J.L., 1996. Weathering as a function of flow through an alpine soil. *Chemical Geology* 132, 131–141.
- Cooper, D.M., Helliwell, R.C., Coull, M.C., 2004. Predicting acid neutralizing capacity from landscape classification: application to Galloway, south-west Scotland. *Hydrological Processes* 18, 455–471.
- Cosby, B.J., Hornberger, G.M., Wright, R.F., Galloway, J.N., 1985a. Modelling the effects of acid deposition: control of longterm sulfate dynamics by soil sulfate adsorption. *Water Resources Research* 22, 1283–1291.
- Cosby, B.J., Wright, R.F., Hornberger, G.M., Galloway, J.N., 1985b. Modelling the effects of acid deposition: assessment of lumped parameter model of soil water and streamwater chemistry. *Water Resources Research* 21, 51–63.
- Cresser, M.S., et al., 2000. Modelling water chemistry for a major Scottish river from catchment attributes. *Journal of Applied Ecology* 37, 171–184.
- Dahire, M., 1988. Granites et leucogranites paralumineux du Brézouard et du Bilstein (Vosges moyennes): caractères pétrographiques, géochimiques et minéralogiques. Thèse de doctorat de l'Université Nancy I, Nancy, pp. 158.
- Dambrine, E., Bonneau, M., Nys, C., Ranger, J., Gras, F., 1995a. Cycling and budgets of acidity and nutrients in Norway spruce stands in Northeastern France and the Erzgebirge. In: Landmann, G., Bonneau, M. (Eds.), *Forest Decline and Air Pollution Effects in France*. Springer, Berlin, pp. 233–258.
- Dambrine, E., et al., 1995b. Atmospheric deposition in France. In: Landmann, G., Bonneau, M. (Eds.), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*. Springer, Berlin, pp. 177–200.
- Debon, F., Le Fort, P., 1983. A chemical–mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh. Earth Sciences* 73, 135–149.
- Dejou, J., 1967. L'altération des granites à deux micas du massif de la Pierre-qui-Vire (Morvan). *Annales Agronomiques* 18, 145–201.
- Driscoll, C.T., Lehtinen, M.D., Sullivan, T.J., 1994. Modelling the acid–base chemistry of organic solutes in Adirondack, New-York, lakes. *Water Resources Research* 30 (2), 297–306.

- Eilers, J.M., Glass, G.E., Webster, K.E., Rogalla, J.A., 1983. Hydrologic control of lake susceptibility to acidification. *Canadian Journal of Fisheries* 40, 1896-1904.
- Eller von, J.P., 1961. Les gneiss de Sainte-Marie-aux-Mines et les séries voisines des Vosges moyennes. *Mémoires du Service de la Carte géologique d'Alsace et de Lorraine* 19, 1-160.
- Eller von, J.P., 1962. Le granite des crêtes à l'ouest de Sainte-Marie-aux-Mines, Vosges: étude pétrographique et minéralogique. *Mémoires du Service de la Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine* 15 (3), 87-124.
- Evans, C.D., Jenkins, A., Wright, R.F., 2000. Surface water acidification in the South Pennines. I. Current status and spatial variability. *Environmental Pollution* 109 (1), 11-20.
- Fichter, J., Turpault, M.P., Dambrine, E., Ranger, J., 1998. Mineral evolution in acid forest soils of the Strengbach catchment. *Geoderma* 82, 315-340.
- Gagny, C., 1968. Pétrogenèse du granite des Crêtes, Vosges méridionales. Thèse doctorat de l'Université de Nantes, Nantes, pp. 546 p.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* 159, 3-30.
- Gegout, J.C., Piedallu, C., 2002. Cartographie automatique des stations forestières du massif vosgien. Convention de recherche ECOFOR/ENGREF n°2000.43. ENGREF, Nancy.
- Guérol, F., et al., 1997. Evaluation de l'état d'acidification des cours d'eau du département des Vosges, Rapport de fin d'étude. Conseil Général des Vosges, Nancy, p. 69.
- Hameurt, J., 1967. Les terrains cristallins et cristallophylliens du versant occidental des Vosges moyennes. *Mémoires du Service de la Carte géologique d'Alsace et de Lorraine* 26, 1-386.
- Henricksen, A., 1979. A simple approach for identifying and measuring acidification of freshwater. *Nature* 278, 542-545.
- Homung, M., et al., 1995. The sensitivity of surface waters of Great Britain to acidification predicted from catchment characteristics. *Environmental Pollution* 87, 207-214.
- IFEN, 2000. CORINE land cover 1:100 000. In: IFEN (Ed.), Orleans.
- Jenson, S.K., Domingue, J.O., 1988. Extracting topographic structure from digital elevation data for geographic information system analysis. *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing* 54 (11), 1593-1600.
- Johnson, D.W., Lindberg, S.E., 1992. Atmospheric deposition and forest nutrient cycling. *Ecological Studies*, vol. 91. Springer, New York, p. 707.
- Johnson, D.W., et al., 1991. Soil changes in forest ecosystems: evidence for and probable causes. *Proceedings of Royal Society of Edinburgh* 97 (B), 81-116.
- Kernan, M.R., Helliwell, R.C., 2001. Partitioning the variation within the acid neutralizing capacity of surface waters in Scotland in relation to land cover, soil and atmospheric deposition factors. *The Science of the Total Environment* 265 (1-3), 39-49.
- Lacey, G.C., Grayson, R.B., 1998. Relating baseflow to catchment properties in south-eastern Australia. *Journal of Hydrology* 204, 231-250.
- Ladouche, B., et al., 2001. Hydrograph separation of stormflow components using isotopic, chemical and hydrological approaches: application to the Strengbach catchment (Vosges Mountains—France). *Journal of Hydrology* 242, 255-274.
- Lelong, F., Souchier, B., 1970a. Bilans d'altération dans la séquence des sols vosgiens, sols bruns acides à podzols, sur granites. *Bulletin du service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine* 23 (3-4), 113-143.
- Lelong, F., Souchier, B., 1970b. Détermination par voie chimique des constituants minéralogiques des sols tempérés. *Bulletin du service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine* 23 (3-4), 95-112.
- Mansuy, D., 1992. Les granites et la couverture pédologique dans le bassin du Rouge Rupt. Leurs participations au contrôle de l'acidification des eaux. Thèse de doctorat de l'Université Nancy I, Nancy, p. 211.
- Meilhac, A., Tardy, Y., 1970. Genèse et évolution des séricites, vermiculites et montmorillonites au cours de l'altération des plagioclases en paystempéré. *Bulletin du service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine* 23 (3-4), 145-162.
- Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sciences Géologiques* 39 (1), 3-77.
- Party, J.-P., Probst, A., Dambrine, E., 1993. Détermination et cartographie des charges critiques en polluants atmosphériques dans les Vosges. Rapport scientifique du programme "Charges critiques". INRA-CNRS, Strasbourg, p. 68.
- Party, J.P., Probst, A., Dambrine, E., Thomas, A.L., 1995. Critical loads of acidity to France: sensitivity areas in the north-eastern France. *Water, Air and Soil Pollution* 85, 2407-2412.
- Phillips, R.A., 1987. Relationship between glacial geology and streamwater chemistry in an area receiving acid deposition. *Hydrology* 101, 263-273.
- Phillips, R.A., Stewart, K.M., 1990. Longitudinal and seasonal water chemistry variations in a northern Appalachian stream. *Water Resources Bulletin* 26, 489-498.
- Probst, A., Viville, D., Ambroise, A., Fritz, B., 1987. Bilan hydrogéochimique d'un petit bassin versant des Vosges en relation avec le dépérissement forestier. Le bassin versant du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin). Dépérissement des forêts attribué à la pollution atmosphérique état des recherches à la fin de l'année 1986. Programme DEFORPA, INRA, Nancy, pp. 215-231.
- Probst, A., Dambrine, E., Viville, D., Fritz, B., 1990a. Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif—France). *Journal of Hydrology* 116 (2), 101-124.
- Probst, A., Massabuau, J.C., Probst, J.L., Fritz, B., 1990b. Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides: rôle de la végétation et du substratum, conséquences pour les populations des truites. Le cas des ruisseaux des Vosges. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 311 (2), 405-411.
- Probst, A., Viville, D., Fritz, B., Ambroise, B., Dambrine, E., 1992. Hydrochemical budgets of a small granitic catchment: the Strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water, Air and Soil Pollution* 62, 337-347.
- Probst, A., Probst, J.L., Massabuau, J.C., Fritz, B., 1995. Surface water acidification in the Vosges Mountains: relation to bedrock and vegetation cover. In: Landmann, G., Bonneau, M. (Eds.), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*. Springer, Berlin, pp. 371-386.
- Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B., McNutt, R., 2000. Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology* 170 (1-4), 203-219.
- Rapp, G.J., Liukonen, B.W., Allert, J.D., Sorensen, J.A., 1987. Geologic and atmospheric input factors affecting watershed chemistry in upper Michigan. *Environmental Geology and Water Sciences* 9 (3), 155-171.
- Reuss, J.O., Johnson, D.W., 1986. *Acid Deposition and Acidification of Soils and Waters*. Springer, New York, p. 119.

- Robert, M., 1970. Etude expérimentale de la désagrégation du granite et de l'évolution des micas. Thèse de doctorat, Paris, p. 194.
- Rochelle, B.P., et al., 1989. Regional relationships between geomorphic/hydrologic parameters and surface water chemistry relative to acidic deposition. *Journal of Hydrology* 112, 103–120.
- Rothe, A., Huber, C., Kreutzer, K., Weis, W., 2002. Deposition and soil leaching in stands of Norway spruce and European beech: results from the Höglwald research in comparison with other European case studies. *Plant and Soil* 240 (1), 33–45.
- SAS Institute Inc., 1987. SAS/STAT Guide for Personal Computers, Version 6 Edition. Cary, NC: SAS Institute Inc., p. 967.
- Souchier, B., 1971. Evolution des sols sur roches cristallines à l'étage montagnard (Vosges). Thèse de doctorat de l'Université Nancy I, Nancy, p. 130.
- Soulsby, C., Malcolm, R., Helliwell, R.C., Ferrier, R.C., 1999. Hydrogeochemistry of mountain springs and their influence on streams in the Cairngorm Mountains, Scotland. *Hydrology and Earth System Sciences* 3 (3), 409–419.
- Stussi, J.M., 1995. Cartographie de sensibilité à l'altération des roches-mères plutoniques des écosystèmes forestiers des Vosges. Projet "Charges critiques". CNRS, Nancy, p. 33.
- Sullivan, T.J., et al., 1989. Influence of aqueous aluminium and organic acids on measurement of acid neutralizing capacity in surface waters. *Nature* 338, 408–410.
- Sverdrup, H., Warfinge, P., 1988. Weathering of primary silicate minerals in the natural soil environment in relation to chemical weathering model. *Water, Air and Soil Pollution* 38, 387–408.
- Sverdrup, H., Alveteg, M., Langan, S., Paces, T., 1995. Biogeochemical modelling of small catchments. In: Trudgill, S.T. (Ed.), *Solute Modelling in Catchment Systems*. Wiley, pp. 75–100.
- Taylor, E.M., Blum, J.D., Lasaga, A.C., MacInnis, I.N., 2000. Kinetics of dissolution and Sr release during biotite and phlogopite weathering. *Geochemica and Cosmochimica Acta* 64 (7), 1191–1208.
- Thomas, A.L., Dambrine, E., King, D., Party, J.P., Probst, A., 1999. A spatial study of the relationships between streamwater acidity and geology, soils and relief (Vosges, northeastern France). *Journal of Hydrology* 217 (1–2), 35–45.
- Velbel, M.A., 1993. Constancy of silicate-mineral weathering rate ratios between natural and experimental weathering: implications for hydrologic control of differences in absolute rates. *Chemical Geology* 105, 89–99.
- White, A.F., Blum, A.E., 1995. Effects of climate on chemical weathering rates. *Geochemica and Cosmochimica Acta* 59, 1729–1747.
- White, A., Brantley, S., 2003. The effect of time on weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory field? *Chemical Geology* 202, 479–506.
- White, A.F., Bullen, T.D., Yavite, D.V., Schulz, M.S., 1999. The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochemica and Cosmochimica Acta* 63 (13–14), 1939–1954.
- Wolock, D.M., Fan, J., Lawrence, G.B., 1997. Effects of basin size on low-flow stream chemistry and subsurface contact time in the Neversink River watershed. *Hydrological Processes* 11, 1273–1286.

Annexe 2 : Nédeltcheva, T., Piedallu, C., Gégout, J.-C., Boudot, J.-P., Angeli, N., Dambrine, E., 2005.
Environmental factors influencing streamwater composition on sandstone (Vosges Mountains)

Ann. For. Sci. 63 (2006) 1–8
© INRA, EDP Sciences, 2006
DOI: 10.1051/forest:2006017

1

Original article

Environmental factors influencing streamwater composition on sandstone (Vosges Mountains)

Théodora NÉDELTCHEVA^a, Christian PIEDALLU^b, Jean-Claude GÉGOUT^b, Jean-Pierre BOUDOT^c,
Nicolas ANGELI^a, Etienne DAMBRINE^{a*}

^a INRA, Centre de Nancy, Champenoux, 54280 Nancy, France

^b École Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts (ENGREF), 14 rue Girardet - CS 4216, 54042 Nancy Cedex, France

^c CNRS, LIMOS UMR 7137, Université Henri Poincaré, Faculté des Sciences, Nancy, France

(Received 9 June 2005; accepted 29 November 2005)

Abstract – The influence of sandstone composition, precipitation, vegetation and relief on streamwater composition at base flow was studied in 95 forested catchments located in the sandstone part of the Vosges Mountains (N.E. France). Catchments lie on four main types of sandstone. Information was acquired for each catchment using a geographic information system (GIS) and spatially distributed databases. Sulphate concentration is mainly negatively correlated to the annual rainfall and positively to the relative area covered by conifers in the catchment. Nitrate is positively correlated to altitude. Sodium, Cl and Si concentrations are strongly inter-correlated and negatively related to the annual precipitation and the relative area of the conglomerate layer in the catchment. Calcium, Mg, ANC (Acid Neutralising Capacity) and pH are negatively correlated to precipitation, and positively correlated to the relative area of the sandstone layer containing dolomitic nodules. This study emphasizes the role of annual rainfall amounts in controlling stream chemistry at base flow.

streamwater / acidification / spatial analysis / Vosges / sandstone

Résumé – Facteurs environnementaux influençant la composition chimique des eaux sur substrats gréseux dans les Vosges. L'influence de la composition chimique des grès, des précipitations, de la végétation et du relief sur la composition chimique des ruisseaux en étiage a été étudiée dans 95 bassins versants des Vosges en utilisant un système d'information géographique (SIG) et des bases de données géo-référencées. La concentration en sulfates est corrélée négativement avec les précipitations moyennes annuelles et positivement avec la surface relative couverte par les résineux dans le bassin. Les nitrates sont positivement corrélés avec l'altitude. Le sodium, le chlorure et la silice sont fortement inter-corrélés et sont négativement liés aux précipitations et à la surface relative du conglomérat dans le bassin. Le calcium, le magnésium, l'ANC et pH sont négativement corrélés aux précipitations, et positivement corrélés avec la surface relative occupée par le grès de Senones, qui contient des nodules dolomitiques. L'étude souligne le rôle des précipitations annuelles sur la composition chimique des eaux en étiage.

chimie des eaux / acidification / analyse spatiale / Vosges / grès

1. INTRODUCTION

In the Vosges Mountains (north-eastern France), inventories of surface water acidity have shown that low ANC waters were located in two geological areas: granites and sandstones ([8, 25, 29, 30]). Studies of processes in a few forest plots or catchments carried out on both substrata have quantified sources and sinks of acidity and analyzed the dynamic of mineral elements in the ecosystem [1, 2, 6, 9, 13, 28]). They showed that atmospheric deposition of acid and acidifying compounds were the main sources of acidity at high altitude in the northern part of the massif where the acid load was relatively high, whereas forest harvest contributed up to 50% to soil acidification in the south-western piedmont, relatively protected from

acid atmospheric deposition [13]. Environmental factors influencing streamwater acidity were analyzed by Thomas et al. [34] in 100 catchments of the sandstone area, using a large spatially distributed dataset describing environmental factors. Stream pH and ANC were successfully predicted using soil types, the catchment area and the relative surface and stratigraphic position of the different sandstone types in the catchment. The aim of the present work was to apply this spatial analysis to all mineral element concentrations in streams draining the sandstone area. For this purpose, we used a complementary set of complete water analyses from ninety five first-order streams collected at lowflow in 1995. The information on relief, rainfall, sandstone type and vegetation was compiled for each catchment using a GIS. Regression analyses were conducted to link stream water chemistry to sandstone types and environmental parameters.

* Corresponding author: dambrine@nancy.inra.fr

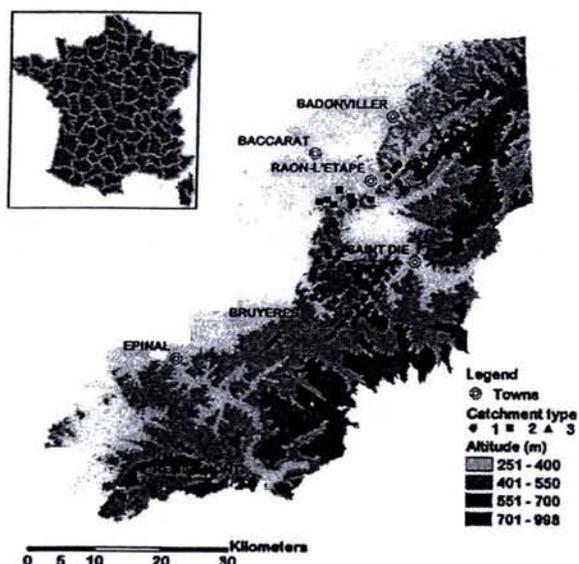


Figure 1. Map of the study area and position of the studied catchments.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Study area

Ninety five mostly forested catchments covering a total area of 13 808 ha were identified in the north-western part of the Vosges Mountains and range from 48° 04' 34.4" and 48° 29' 07.6" of latitude and 6° 23' 50.4" and 7° 06' 23.1" of longitude (Fig. 1). There are no houses or asphalted roads in these catchments. They range between 381 and 887 m a.s.l. The climate is cold oceanic with a continental influence. Mean annual temperature is 8°C at 600 m a.s.l. and the temperature gradient is about 0.5 °C/100 m. Mean annual rainfall varies between 1000 and 1600 mm in relation to altitude, and increases toward the south. Actual evapotranspiration (AET) ranges between 550 and 650 mm [4]. European beech (*Fagus sylvatica*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*) are the major forest species at low altitude in the studied catchments, while Norway spruce (*Picea abies*) and white fir (*Abies alba*), often mixed with beech predominate at higher altitude. The percentage of non-forested areas is low but large clearings occur in the northern part of the area in relation to forest health disorders which occurred from 1985 onwards [35]. Annual deposition in bulk precipitation, calculated from a three years monitoring (1988–1991) at four sites, reached 0.20–0.29 kmol.ha⁻¹.yr⁻¹ of sulphur, 0.55–0.69 kmol.ha⁻¹.yr⁻¹ of nitrogen, 0.15–0.22 kmol.ha⁻¹.yr⁻¹ of sodium, 0.06–0.07 kmol.ha⁻¹.yr⁻¹ of calcium, and 0.19–0.40 kmol.ha⁻¹.yr⁻¹ of proton [14]. Mean annual concentrations in rain, except pH, are negatively correlated to annual rainfall amount (Tab. I).

2.2. Geological settings

The basement of the North of the Vosges Mountains is composed of different sandstones and conglomerate dating from the Permian and Lower Trias. From the lower and older to the upper and

Table I. Relations between mean annual concentrations in wet deposition ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) and precipitation amounts (m) at four sites framing the study area (Dambrine et al. [14]).

Element	Model	R ²
S-SO ₄	$-7.0 \times \text{PRECIPITATION} + 30.2$	0.79
Na	$-8.3 \times \text{PRECIPITATION} + 25.6$	0.46
Ca	$-5.56 \times \text{PRECIPITATION} + 12.2$	0.79
N-NH ₄ + N-NO ₃	$-32.0 \times \text{PRECIPITATION} + 91.7$	0.88

Table II. Mean composition (%) of the sandstone layers.

	Senones sandstone	Vosgien sandstone	Conglomerate	Intermediate sandstone
SiO ₂	81.46	92.70	91.19	88.31
Al ₂ O ₃	8.45	3.18	3.75	5.38
Fe ₂ O ₃	1.46	0.46	0.69	0.97
FeO	0.11	0.36	0.53	0.31
MnO	0.06	0.00	0.02	0.11
MgO	0.33	0.00	0.66	0.32
CaO	0.47	0.37	0.00	0.19
Na ₂ O	0.25	0.10	0.20	0.20
K ₂ O	5.30	1.55	1.30	2.85

younger level, the stratigraphic sequence is composed of Senones sandstone, Vosgian sandstone, Conglomerate and Intermediate sandstone (Tab. II).

The "Senones sandstone" is a soft layer composed of successive bands of quartzitic sandstone and clay beds enriched in micas. Orthosite is the most abundant feldspar. The contents of SiO₂ and K₂O are 81% and 5% respectively. Dolomite occurs as disseminated nodules only [26].

The "Vosgian sandstone" is a hard layer, mainly composed of coarse quartz sand (mean diameter = 0.5 mm) coated by a dry siliceous cement. It contains very small amounts of K-feldspars and muscovite. The rock content in SiO₂ and K₂O is 93% and 2% respectively. The mineral composition of the "Conglomerate" layer and the Vosgian sandstone are similar but the conglomerate layer contains a large amount of quartzite pebbles (mean diameter = 30 mm) and forms the hardest parts of the tabular landscape.

The "Intermediate sandstone" lays over the conglomerate. It is less hard than the Vosgian sandstone. It is also composed of quartz sand (mean diameter = 0.24 mm), but it is richer in K-feldspars and micas. The SiO₂ and K₂O contents are 88% and 3% respectively.

For the present study, catchments were subdivided in three main types on the basis of their chemical composition [26], (see Tab. II), and the position of the rich substrata in the catchment [34]:

Type I: Catchments entirely lying on Vosgian sandstone and conglomerate;

Type II: Catchments, whose upper part is lying on Intermediate sandstone, and whose lower part is based on conglomerate and Vosgian sandstone;

Type III: Catchments, whose upper part is lying on conglomerate and Vosgian sandstone, and whose lower part is lying on Senones sandstone.

Soils are sandy, very acid and widely podzolised on Vosgian sandstone and conglomerate (type I catchments), except locally when colluvial deposits originating from intermediate sandstone occur [7]. Soils developed from conglomerate are especially shallow and rich in boulders. On Intermediate and Senones sandstones, clay release and weathering of K-feldspars and micas has led to the formation of cambisols of sandy to loamy-sand texture. Due to their high porosity these sandstone layers weather very deeply, over tenth of meters, forming a large water reservoir which supplies small cities in the surrounding.

2.3. Methods

Samples of water from streams were taken at the outlet of all catchments at low water flow, during three consecutive months with almost no rain, in the autumn of 1995 [18]. Both stream pH and ANC are maximal during this period. Water samples were filtered in the field with pre-rinsed cellulose nitrate Sartorius filters, 0.45 μm pore diameter, stored at 4 °C and analyzed within a period of 5 days after collection. pH was determined in the laboratory using a combined glass electrode. Major cations and Si were measured using ICP-AES or flame absorption spectrophotometry (K, Na). Anions (NO_3 , Cl, SO_4) were measured using ion chromatography. Dissolved organic carbon was measured with a Carlo Erba carbon analyzer. ANC was computed using streamwater composition data, taking into account the mean free charge of every cation and anion:

$$\text{ANC } (\mu\text{eq.L}^{-1}) = 2[\text{Ca}] + 2[\text{Mg}] + [\text{K}] + [\text{NH}_4] + [\text{Na}] + 2[\text{Al}] + 2[\text{Mn}] + 2[\text{Fe}]$$

$$-2[\text{SO}_4] - [\text{NO}_2] - [\text{NO}_3] - [\text{Cl}] - [\text{F}] - [\text{PO}_4] - 1.2[\text{fulvic acid}],$$

where fulvic acid concentration was derived from the dissolved organic C concentration according to a triprotic analogue exhibiting a complexing site density of 5.42 mEq $\text{H}^+ \cdot \text{g}^{-1}$ fulvate, and where the element concentrations are given in $\mu\text{mole.L}^{-1}$.

Topographical information was extracted from a 50 m \times 50 m Digital Elevation Model (DEM) provided by the French National Geographic Institute (IGN). Using a Geographic Information System (Arc Info), a hydrologic algorithm allowed for the automatic delineation of catchments above the outlet points [20]. Morphometric parameters for each catchment were derived: minimal, maximal and mean altitudes, total area and average catchment slope. Annual precipitation has been calculated at the barycenter of each catchment using the AURELHY Model of MeteoFrance at a scale of 1 km^2 [4]. Vegetation maps including forest composition (coniferous, deciduous) and pasture at the forest parcel scale were used to compute the area-weighted mean vegetation cover of each catchment.

The spatial distribution of sandstone types was digitized over the entire study area from geology maps (1:50 000) [17]. For catchments extending on several sandstone types, we computed the relative surface of each bedrock substrata in the catchment. Soil type could not be used as an explanatory variable because data were available only in a small proportion of the study area.

The available information was compiled in a table in which each line is representative of a catchment and each column describes water chemistry, bedrock types, vegetation, or topography for this catchment.

Variance Analysis (ANOVA), multi-comparison testing of streamwater chemistry for the three types of catchment, and regression analyses were done with SAS routines. For each catchment type,

we used the linear regression analyses to relate streamwater concentrations to the best correlated environmental variables. Only variables with a significant effect ($p < 0.05$) were selected. When the same variables were selected for all catchment types, generalised models were computed using the whole of the dataset.

3. RESULTS

The composition of stream water varies widely. Calcium ranges between 12 and 220 $\mu\text{mol.L}^{-1}$; SO_4^{2-} between 25 and 150 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, and pH between 4.16 and 7.36. Dissolved organic carbon is below 80 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ for 67% of the catchments, but may exceptionally reach up to 1032 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Using the average ion to Cl ratio in rain [14], we corrected base cation concentrations in streams from the proportion originating from rain [24]. This calculation illustrates a range of rain contribution to stream concentrations: 7 to 70% of stream Ca concentrations (average 31%), 3 to 45% of stream Mg (average 17%) and 61 to 107% of stream Na (average 83%) and 48 to 273% of stream S concentrations (average 81%). Values higher than 100% indicate temporal or permanent storage of rain inputs in the catchments.

In stream waters (non-corrected from rain inputs), several groups of ions are strongly inter-correlated (Tab. III). Cl is positively correlated to Na and Si. Mg and Ca are positively intercorrelated. pH and ANC are positively correlated with Ca and Mg, and negatively correlated with Al. Si is positively correlated with Na and K.

Rainfall and elevation, which are strongly intercorrelated, are negatively correlated to all streamwater concentrations, especially Cl, Na, Si and positively correlated to Al and NO_3 . SO_4 concentrations are weakly negatively correlated to mean altitude and positively correlated to the percentage of coniferous cover. None of these variables are related to the catchment area.

A comparison of mean streamwater concentrations between catchment types is presented in Table IV. pH and ANC increase significantly from type I to type III catchments. Ca and Mg concentrations are significantly higher in type III catchments. Si concentrations are significantly higher in type II catchments. NO_3 concentrations are significantly lower in type II catchments. Besides, mean rainfall, mean elevation and the percentage of conifers are lower for type II catchments.

Global models for Na, Cl, SO_4 , NO_3 , K and Si concentrations were derived over all catchment types (Fig. 2). Sodium, Cl and Si are negatively correlated to annual precipitation and the percentage of the catchment area based on Conglomerate. K is negatively correlated to precipitation and positively to the mean slope of the catchment. Sulfate is negatively correlated to annual precipitation and positively to the percentage of conifers. Nitrate is best correlated to the altitude of the catchment.

Using the whole data set, global models for Ca, Mg, pH and ANC could not be derived. In this case we derived models for each catchment type, which are presented in Table V. In type I catchments, Ca and Mg are negatively correlated to annual precipitation and Ca is positively correlated to catchment

Table III. Pearson's correlation (r) matrix for stream chemistry and catchments characteristics.

	Streamwater characteristics													Catchment characteristics						
	Al	Cl	Ca	K	Mg	Na	NO ₃	Si	SO ₄	pH	ANC	Area (ha)	Altitude (m)	Slope (°)	Rainfall (mm)	Conifers	VS	CG	SS	IS
Al	1.00	-0.38	-0.45	-0.58	-0.38	-0.46	0.56	-0.59	-0.14	-0.64	-0.37	-0.22	0.69	-0.02	0.59	0.19	0.46	-0.29	-0.51	-0.10
Cl		1.00	0.12	0.47	0.21	0.91	-0.40	0.71	0.46	0.12	0.01	0.09	-0.68	-0.04	-0.73	-0.26	0.05	0.11	-0.08	0.10
Ca			1.00	0.42	0.94	0.26	-0.06	0.31	0.32	0.73	0.91	0.35	-0.20	0.51	-0.10	0.19	-0.12	-0.25	0.84	-0.44
K				1.00	0.31	0.49	-0.28	0.72	0.39	0.46	0.24	0.02	-0.47	0.37	-0.49	-0.08	0.05	-0.18	0.21	0.09
Mg					1.00	0.30	-0.13	0.29	0.38	0.63	0.88	0.30	-0.23	0.45	-0.13	0.17	-0.10	-0.25	0.83	-0.48
Na						1.00	-0.44	0.71	0.52	0.27	0.11	0.12	-0.73	0.03	-0.74	-0.10	-0.13	0.16	0.07	-0.06
NO ₃							1.00	-0.63	-0.15	-0.25	-0.12	-0.05	0.72	0.36	0.65	0.28	0.45	-0.36	-0.46	-0.26
Si								1.00	0.34	0.43	0.23	0.11	-0.81	-0.04	-0.76	-0.31	-0.20	0.14	0.29	0.20
SO ₄									1.00	-0.12	0.03	-0.21	-0.35	0.26	-0.47	0.47	0.11	0.05	0.18	-0.47
pH										1.00	0.79	0.47	-0.33	0.31	-0.20	-0.16	-0.25	-0.12	0.66	0.00
ANC											1.00	0.43	-0.13	0.39	0.04	0.02	-0.16	-0.30	0.86	-0.09
Area												1.00	-0.05	0.02	0.03	0.01	-0.11	-0.09	0.34	-0.24
Altitude*													1.00	0.25	0.91	0.33	0.40	-0.43	-0.45	-0.34
Slope**														1.00	0.29	0.32	0.54	-0.65	0.30	-0.54
Rainfall***															1.00	0.25	0.43	-0.56	-0.14	0.17

VS - Vosgian Sandstone; CG - Conglomerate; SS - Senones Sandstone; IS - Intermediate Sandstone.

Factors determining the streamwater composition in the Vosges Mountains

5

Table IV. Catchments characteristics and streamwater average concentrations and pH according to catchment type. Superscripts indicate significant differences between catchments types according to a Tukey test ($p < 0.05$) of log-transformed data (normality of populations).

Catchment type	Mean ann. rainfall (mm)	Mean elevation (m)	Mean slope (°)	Coniferous coverage (%)	ANC ($\mu\text{eq.l}^{-1}$)	pH	Ca	Mg	K	Na	Concentrations ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)				
											Si	SO ₄	NO ₃	Cl	DOC
I	1281 ^b	596 ^b	13.2 ^a	98 ^b	4 ^a	5.04 ^a	54 ^a	42 ^a	39 ^a	57 ^a	104 ^a	94 ^a	55 ^a	61 ^a	107 ^a
II	1124 ^a	491 ^a	11 ^a	82 ^a	32 ^b	5.59 ^b	58 ^a	40 ^a	44 ^a	64 ^a	124 ^b	84 ^a	38 ^b	69 ^a	56 ^a
III	1365 ^b	632 ^b	19 ^a	94 ^b	205 ^c	6.23 ^c	106 ^b	87 ^b	43 ^a	56 ^a	110 ^a	86 ^a	56 ^a	60 ^a	69 ^a

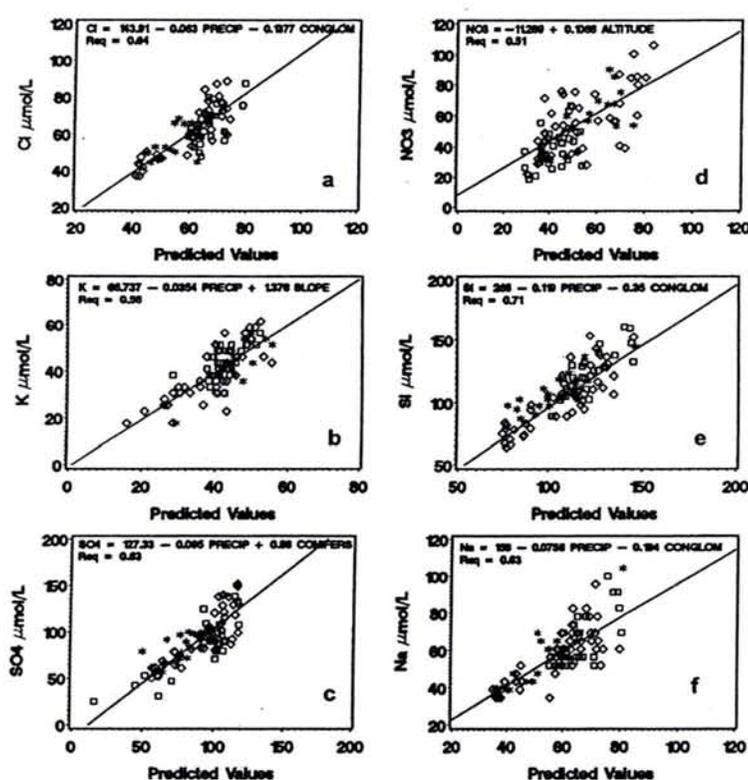


Figure 2. Relationships between measured and predicted values derived from linear regression analyses (PRECIP: precipitation in mm; CONGLOM: relative area of the catchment based on conglomerate; ALTITUDE in m; SLOPE in degree, CONIFERS: relative area in the catchment expressed in %, covered by conifers: (a) Cl⁻; (b) K; (c) SO₄²⁻; (d) NO₃⁻; (e) Si and (f) Na for the whole data set. Symbols: diamonds: type I catchments; squares: type II catchments; stars: type III catchments.

slope. In type II catchments, Ca is negatively correlated to the percentage of conglomerate and positively to the percentage of conifers. Magnesium is negatively correlated to precipitation and positively to the percentage of conifers. In type III catchments, Ca and Mg concentrations are positively related to the catchment area and the percentage of Senones sandstone, which contains dolomite nodules.

pH and ANC in streams draining catchment type I are negatively related to the mean annual precipitation and positively to catchment area. These parameters are mainly related to catchment area in type II catchments as well as with the relative area of Senones sandstone in type III catchments.

4. DISCUSSION

Our aim was not to draw budgets but to investigate the relationships between water composition and environmental factors. We have studied the chemistry of stream waters at lowflow regime in autumn. These waters drain four sandstone substrata mainly composed of quartzitic sands but differing by small, but increasing amounts of K-feldspar, muscovite and dolomite. These waters were collected in a geographically restricted area, but with a strong gradient of precipitation.

The overall streamwater mineralization is strongly negatively correlated to annual rainfall. Sulfate, Na and Cl originate

Table V. Regression equations relating stream water pH, ANC ($\mu\text{eq.L}^{-1}$), Ca and Mg ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) to rainfall, catchment area, slope and Senones sandstone relative area for the three studied types of catchments.

CATCHMENT TYPE I			CATCHMENT TYPE II			CATCHMENT TYPE III		
Model	Partial Rsq		Model	Partial Rsq		Model	Partial Rsq	
	Rsq			Rsq		Rsq	Rsq	
pH = 5.36 - 0.0011 RAINFALL + 0.55 LOGAREA	0.19	0.34	pH = 4.08 + 0.788 LOGAREA	0.46	0.46	pH = 6.1757 + 0.0148 SENONES	0.58	0.58
		0.15						
ANC = 96.602 - 0.0734 RAINFALL	0.31	0.31	ANC = -48.531 + 38.672 LOGAREA	0.30	0.30	ANC = -327.8 + 6.37 SENONES + 170.6 LOGAREA	0.68	0.81
							0.13	
Ca = 122 - 0.0743 RAINFALL + 2.03 SLOPE	0.58	0.75	Ca = 45.63 + 0.341 CONIFERS - 0.371 CONGLOM	0.48	0.67	Ca = 38.68 + 1.71 SENONES + 0.102 AREA	0.64	0.79
		0.17			0.19			0.15
Mg = 140.17 - 0.0765 RAINFALL	0.79	0.79	Mg = 87.45 + 0.35 CONIFERS - 0.067 RAINFALL	0.50	0.70	Mg = -27.27 + 1.48 SENONES + 35.36 LOGAREA	0.62	0.72
					0.20			0.10

mainly from the atmosphere. The concentration of these elements in rain is negatively correlated to annual rainfall and their concentration by evapotranspiration decreases when annual precipitation increases. These two factors explain the strong negative correlation with annual precipitation.

The soil and saprolite reserve in weatherable minerals is extremely low in type I catchments. As the availability of weatherable minerals is very limited, mineral elements such as Ca, Mg, Na and K released by weathering are diluted by the amount of drainage water that varies in parallel to rainfall. Another, complementary explanation is that soil impoverishment in mineral elements is related to the cumulated amount of rainfall.

Ca and Mg concentrations are mainly related to the relative area of the rich substratum (Senones) in type III catchments, which contains dolomite nodules. In type II catchments, Ca drainage may be lower because sulphate and nitrate concentrations below deciduous trees are generally lower [33] and Ca is generally correlated to anions concentrations.

Silica is negatively related to precipitation and to the relative area of conglomerate. The upper limit of Si concentration in streams is higher than the value corresponding to the equilibrium with quartz ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), and between the solubility values of biogenic opal from *Abies alba* and *Fagus sylvatica* [3]. The negative relation with precipitation is not a trivial result, because these waters have been collected at low flow, and therefore have spent a long time, probably several years or tenth of years, in the saprolite. This suggests that a greater proportion of Si is released from the soil, where water residence time is influenced by rainfall amount, than from the saprolite. An additional argument shows the role of the soil in supplying Si. The silica concentration in drainage solution from the E horizons of podzols developed from sandstone and

in streamwater are in the same range [9,23]. The negative influence of the percentage of conglomerate may be related to the low depth and the high stoniness of the soils on this hard substratum [7], which reduce the mineral surfaces and the residence time.

As for Si, stream potassium concentration is independent of catchment type and negatively correlated to precipitation. We did not find a simple explanation for the positive relation with catchment slope. The absence of relation between streamwater K concentration and rock K content may be related to the cycling of K by vegetation in the soil and along the stream, and trapping of the K released by K-feldspar weathering by clays.

The strong relation between Na, which originates mainly from the atmosphere, and Si, which is only released by mineral weathering, shows that a parallel behaviour of ions should not be directly interpreted in terms of common origins. In this case both are strongly influenced by the water budget.

Thomas et al. [34] explained about 80% of the variability in stream pH and ANC by soil types and catchment area in streams draining catchment type I. This is better than the 34% of variability explained in this study using rainfall and catchment area. One may therefore question the effect of rainfall amount as a primary driver. We believe that dilution increases stream waters sensitivity to acidification and therefore that it is a rather logical parameter. But soil maps are more precise than geological maps to describe spatial variations of superficial layers in terms of buffering rates. In the other types of catchments, results of the two studies were comparable, confirming the role of the catchment area and the percentage of Senones sandstone on stream pH and ANC.

Other statistical analyses of large regional data sets have shown significant relationships between streamwater chemistry and some complex environmental factors, such as altitude

and relief [24, 32], catchment size [37], glacial influence [10, 27], soil base saturation [5], land use [15] or some combination of these factors [11, 12, 19, 21, 22, 31, 34]. Surprisingly, the primary effect of precipitation amount was not often directly highlighted [16, 36].

5. CONCLUSION

The aim of this study was to analyse the spatial variability of streamwater composition at lowflow on sandstone. Our results show that between 30–60% of the variability of streamwater pH and between 60–70% of the variability of the mineral element concentration can be explained by three main factors: annual rainfall, bedrock composition and the area of the catchment. The influence of annual rainfall on water chemistry is highlighted because the bedrocks are homogenous and extremely poor in weatherable minerals. In this context, the presence of disseminated dolomite nodules in the bedrock influences strongly water alkalinity. The comparison with the work of Thomas et al. [34] confirms the relation between pH or ANC and catchment size, but also shows that detailed soil information is needed to predict accurately stream pH when the buffer capacity of the rock is very low.

Acknowledgements: The authors would like to thank Nadia Ignatova, Elisabeth Bienaimé, the Forest Department of INRA, the ONF and the Marie Curie network for their personal, technical and financial support to this work.

REFERENCES

- [1] Ahmed M.D., Ranger J., The biogeochemical cycle in a healthy and highly productive Norway spruce (*Picea abies*) ecosystem in the Vosges (France), *Can. J. For. Res.* 24 (1994) 839–849.
- [2] Ahmed M.D., Ranger J., Dambrine E., Bonneau M., Granier A., The current soil function of Norway spruce declining ecosystem assessed by the mass-balance technique: Effect of liming and fertilisation on the soil Nitrogen, *For. Ecol. Manag.* 60 (1993) 291–310.
- [3] Bartoli F., Wilding L.P., Dissolution of biogenic opal as a function of its physical and chemical properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 873–878.
- [4] Bénichou P., Le Breton O., Prise en compte de la topographie pour la cartographie des champs pluviométriques statistiques, *Météorologie* 7 (1987) 23–34.
- [5] Billett M.F., Cresser M.S., Predicting stream water quality using catchment and soil chemical characteristics, *Environ. Pollut.* 77 (1992) 263–268.
- [6] Bonneau M., Evolution of the mineral fertility of an acidic soil during a period of ten years in the Vosges mountains (France), *Ann. For. Sci.* 62 (2005) 253–260.
- [7] Bonneau M., Faivre P., Gury M., Hétier J.M., Le Tacon F., Carte pédologique de France à 1/1 000 000e, Saint-Dié, Notice explicative, (1978) 158.
- [8] Boudot J.-P., Guérol F., Rouiller J., Acidité des eaux dans les Vosges, Rapport de fin de contrat, 1996.
- [9] Boudot J.-P., Maitat O., Merlet D., Rouiller J., Soil solutions and surface water analysis in two contrasted watersheds impacted by acid deposition, Vosges mountains, N.E. France: interpretation in term of Al impact and nutrient imbalance, *Chemosphere* 41 (2000) 1419–1429.
- [10] Bricker O.P., Rice K.C., Acidic deposition to streams. A geology based method predicts their sensitivity, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 379–385.
- [11] Cooper D.M., Helliwell R.C., Coull M.C., Predicting acid neutralizing capacity from landscape classification: application to Galloway, south-west Scotland, *Hydrol. Process.* 18 (2004) 455–471.
- [12] Cresser M.S., Smart R., Billett M.F., Soulsby C., Neal C., Wade A., Langan S., Edwards A.C., Modelling water chemistry for a major Scottish river from catchment attributes, *J. Appl. Ecol.* 37 (2000) 171–184.
- [13] Dambrine E., Bonneau M., Nys C., Ranger J., Gras F., Cycling and Budgets of Acidity and Nutrients in Norway Spruce Stands in Northeastern France and the Erzgebirge, in: Landmann G., Bonneau M. (Eds.), *Forest Decline and Air Pollution Effects in France*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1995, pp. 233–258.
- [14] Dambrine E., Ulrich E., Cénac N., Durand P., Gauquelin T., Mirabel P., Nys C., Probst A., Ranger J., Zéphoris M., Atmospheric deposition in France, in: Landmann G., Bonneau M. (Eds.), *Forest Decline and Air Pollution Effects in France*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1995, pp. 177–200.
- [15] Evans C.D., Jenkins A., Wright R.F., Surface water acidification in the South Pennines I, Current status and spatial variability, *Environ. Poll.* 109 (2000) 11–20.
- [16] Gaillardet J., Dupré B., Louvat P., Allegre C.J., Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers, *Chem. Geol.* 159 (1999) 3–30.
- [17] Gégout J.-C., Piedallu C., Cartographie automatique des stations forestières du massif vosgien, Convention de recherche Ecofor/Engref n° 2000.43, 2002, 37.
- [18] Guérol F., Boudot J.-P., Marlet D., Rouiller J., Vein D., Jacquemin G., Évaluation de l'état d'acidification des cours d'eau du département des Vosges, Rapport de fin d'étude, 1997, 69.
- [19] Hornung M., Bull K.R., Cresser M., Ulyett J., Hall J., Hall J.R., Langan S., Loveland P.J., Wilson M.J., The sensitivity of surface waters of Great Britain to acidification predicted from catchment characteristics, *Environ. Poll.* 87 (1995) 207–214.
- [20] Jenson S.K., Domingue J.O., Extracting Topographic Structure from Digital Elevation Data for Geographic Information System Analysis, *Photogramm. Eng. Remote Sensing* 54 (1988) 1593–1600.
- [21] Kernan M.R., Allott T.E.H., Batterbee R.W., Predicting freshwater critical loads of acidification at the catchment scale: an empirical model, *Water Air Soil Poll.* 105 (1998) 31–41.
- [22] Lacey G.C., Grayson R.B., Relating baseflow to catchment properties in south-eastern Australia, *J. Hydrol.* 204 (1998) 231–250.
- [23] Maitat O., Spéciation de l'aluminium dans les sols forestiers acides et les eaux de surface soumis aux dépôts atmosphériques acides : significations pédogénétiques et implications toxicologiques, Thèse de doctorat de l'Université Nancy I, Nancy, 1998, 156 p.
- [24] Meybeck M., Composition chimique des ruisseaux non pollués de France, *Sci. Géol. Bull.* 39 (1986) 3–77.
- [25] Party J.P., Probst A., Dambrine E., Thomas A.L., Critical loads of acidity to France: sensitivity areas in the north-eastern France, *Water Air Soil Poll.* 85 (1995) 2407–2412.
- [26] Perriaux J., Contribution à la géologie des Vosges gréseuses, Mémoires du Service de la Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine n° 18 (1961) 236.
- [27] Phillips R.A., Relationship between glacial geology and streamwater chemistry in an area receiving acid deposition, *J. Hydrol.* 101 (1987) 263–273.
- [28] Probst A., Dambrine E., Viville D., Fritz B., Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif, France) *J. Hydrol.* 116 (1990) 101–124.

- [29] Probst A., Massabuau J.C., Probst J.L., Fritz B., Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquences pour les populations des truites. Le cas des ruisseaux des Vosges, *C. R. Acad. Sci.* 311 (1990) 405–411.
- [30] Probst A., Probst J.L., Massabuau J.C., Fritz B., Surface water acidification in the Vosges Mountains: relation to bedrock and vegetation cover, in: Landmann G., Bonneau M. (Eds.), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1995, pp. 371–386.
- [31] Rapp G.J., Liukonen B.W., Allert J.D., Sorensen J.A., Geologic and atmospheric input factors affecting watershed chemistry in upper Michigan, *Environ. Geol. Water Sci.* 9 (1987) 155–171.
- [32] Rochelle B.P., Liff C.I., Campbell W.G., Cassell D.L., Church M.R., Nusz R.A., Regional relationships between geomorphic/hydrologic parameters and surface water chemistry relative to acidic deposition, *J. Hydrol.* 112 (1989) 103–120.
- [33] Rothe A., Huber C., Kreutzer K., Weis W., Deposition and soil leaching in stands of Norway spruce and European Beech: Results from the Högwald research in comparison with other European case studies, *Plant Soil* 240 (2002) 33–45.
- [34] Thomas A.L., Dambrine E., King D., Party J.P., Probst A., A spatial study of the relationships between streamwater acidity and geology, soils and relief (Vosges, northeastern France) *J. Hydrol.* 217 (1999) 35–45.
- [35] Thomas A.L., Gégout J.-C., Landmann G., Dambrine E., King D., Relation between ecological conditions and fir decline in a sandstone region of the Vosges mountains (northeastern France), *Ann. For. Sci.* 59 (2002) 265–273.
- [36] White A.F., Blum A.E., Effects of climate on chemical weathering rates, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (1995) 1729–1747.
- [37] Wolock D.M., Fan J., Lawrence G.B., Effects of basin size on low-flow stream chemistry and subsurface contact time in the Neversink River watershed, *Hydrol. Process.* 11 (1997) 1273–1286.

Annexe 3 : Caractéristiques topographiques et climatiques des bassins versants sur granites de type I

BV	Type du bassin	Surface (ha)	Coordonnées Lambert II		Altitude (m)			Dénivelé (m)	Pente (°)	Exposition (Q)		Précipitations (mm)	ETP (mm)	Feuillus	Résineux	Sapin	Epicéa	Autres résineux	Landes
			X	Y	mnne	max	min			SinQ	CosQ								
229	11	58.04	938800	2347600	994	1060	860	200	10	-0.80	-0.60	1897	493	13	87	55	31	1	0
169	11	54.67	922800	2346250	634	771	474	297	15	1.00	-0.01	1570	631	0	100	100	0	0	0
174	11	21.00	926200	2347400	761	821	700	121	11	0.50	-0.86	1576	615	0	86	86	0	0	14
175	11	42.88	926000	2348050	700	800	568	232	13	-1.00	0.00	1596	598	0	96	73	17	6	4
185	11	17.75	924850	2343800	552	632	453	179	17	0.90	-0.44	1556	583	24	76	76	0	0	0
186	11	24.71	924100	2343750	582	651	477	174	14	0.09	-1.00	1571	602	13	87	77	0	10	0
386	11	48.00	916800	2342250	630	694	499	195	12	-0.99	0.15	1623	614	0	100	89	11	0	0
195	11	223.25	934000	2344750	902	1053	803	250	10	0.13	-0.99	1885	599	12	84	36	19	30	5
196	11	29.00	935050	2343750	1011	1042	975	67	6	0.18	-0.98	1885	618	0	97	0	15	82	3
300	11	76.50	946600	2354950	1047	1141	910	231	12	-0.17	-0.98	1754	.	0	0	0	0	0	0
304	11	108.75	945200	2352900	967	1120	812	308	15	0.12	-0.99	1831	530	7	93	46	0	47	0
305	11	25.75	945400	2351700	1051	1120	954	166	16	-0.42	-0.91	1894	521	7	93	36	0	58	0
306	11	24.08	946200	2352950	970	1040	874	166	12	-0.86	-0.51	1807	573	0	100	100	0	0	0
307	11	43.25	946350	2352100	994	1113	848	265	18	0.93	-0.38	1841	512	1	99	87	0	12	0
308	11	30.25	946600	2351800	1029	1122	876	246	15	-0.40	-0.92	1894	502	14	86	67	0	19	0
311	11	68.25	947200	2353650	1018	1092	881	211	13	-0.80	-0.60	1814	515	0	100	90	10	0	0
333	11	57.25	949450	2357050	891	1050	733	317	20	0.67	-0.74	1651	506	0	100	100	0	0	0
335	11	182.83	950050	2360250	959	1072	780	292	13	-0.87	-0.48	1515	526	0	100	28	19	53	0
337	11	22.76	950550	2360200	997	1071	861	210	13	-1.00	-0.01	1515	543	0	100	100	0	0	0
236	11	107.25	941050	2345250	1046	1145	876	269	13	-0.96	-0.28	1948	577	29	56	55	0	1	15
322	11	29.74	942750	2344700	1030	1145	874	271	18	0.45	-0.89	1987	624	39	61	61	0	0	0
343	11	19.90	943800	2347900	1153	1195	1129	66	6	0.21	-0.98	1992	571	15	69	0	0	69	16
351	11	14.75	943750	2347900	1156	1201	1119	82	8	0.00	1.00	1992	536	29	47	0	0	47	24
352	11	24.75	944400	2348400	1087	1169	955	214	24	-0.14	-0.99	1992	479	24	76	0	0	76	0
194	11	33.50	934700	2343600	1016	1053	996	57	5	0.46	-0.89	1922	607	0	73	26	9	37	27

Annexe 4 : Caractéristiques topographiques et climatiques des bassins versants sur granites de type II

Type du bassin	Type du bassin	Surface (ha)	X Y Lambert II (m)		Altitude (m)			Dénivelé (m)	Pente (°)	Exposition (Q)		Précipitations (mm)	ETP (mm)	Feuillus	Résineux	Sapin	Epicéa	Autres résineux		Landes
					mnne	max	min			SinQ	CosQ									
145	12	33.25	943250	2341600	1097	1184	1001	183	10	-0.35	-0.94	2037	626	64	26	26	0	0	10	
157	12	16.23	943300	2341350	1066	1356	1071	285	11	-0.99	-0.15	1998	582	64	26	26	64	0	10	
168	12	38.75	942450	2340400	1059	1133	970	163	9	-0.90	0.43	2051	571	45	50	50	0	0	5	
177	12	155.25	941350	2340500	1027	1199	815	384	12	-0.43	-0.90	2108	562	32	64	23	5	36	4	
189	12	196.70	940400	2340300	979	1125	760	365	15	-0.52	-0.86	2102	566	9	91	39	7	45	0	
215	12	47.50	931100	2334950	884	951	728	223	10	-1.00	-0.02	1934	630	11	89	89	0	0	0	
216	12	11.75	930950	2333950	851	899	793	106	10	-0.62	-0.79	1981	571	3	97	97	0	0	0	
217	12	31.75	928100	2334250	850	888	757	131	12	-0.77	-0.64	1986	685	21	79	34	0	44	0	
218	12	167.25	930300	2333300	811	934	618	316	14	-0.55	-0.84	1981	667	9	91	73	3	15	0	
220	12	43.75	931000	2333850	885	934	781	153	8	-0.91	-0.41	1996	663	1	99	99	0	0	0	
221	12	43.25	929550	2334500	874	904	812	92	7	-0.68	-0.73	1953	667	0	100	100	0	0	0	
223	12	13.50	931950	2333450	858	912	774	138	14	0.62	-0.78	1996	691	31	69	69	0	0	0	
224	12	28.75	934050	2335200	854	923	784	139	11	0.05	-1.00	1941	688	0	80	80	0	0	20	
225	12	15.53	932650	2333850	837	939	675	264	12	0.76	-0.65	1996	679	17	83	63	18	3	0	
226	12	66.96	931800	2336300	799	952	516	436	14	-0.78	-0.63	1934	583	9	87	84	0	2	4	
234	12	105.50	940900	2342950	969	1119	812	307	20	-0.17	-0.98	1976	544	27	64	6	5	53	9	
259	12	132.75	941500	2335750	1045	1143	955	188	0	-0.67	-0.74	2109	614	52	38	37	0	1	10	
363	12	57.25	942250	2341300	1017	1121	873	248	13	-0.22	-0.97	2031	624	25	75	71	0	3	0	
374	12	44.00	939700	2341500	1026	1106	880	226	15	-0.93	-0.36	1917	619	23	74	59	15	0	3	
380	12	76.00	941550	2340000	1047	1199	908	291	14	-0.07	-1.00	2093	560	28	65	21	3	41	7	
381	12	51.42	941650	2340000	1053	1176	918	258	9	-0.99	0.11	2108	572	45	55	30	5	19	0	
382	12	197.00	941200	2337800	1038	1201	861	340	15	-0.72	-0.70	2100	618	38	56	56	0	0	6	

Caractéristiques topographiques et climatiques des bassins versants sur granites de type II (suite)

BV	Type du	Surface	Lambert II		Altitude			Dénivelé	Pente	Exposition		Précipitations	ETP	Feuillus	Résineux	Sapin	Epicéa	Autres résineux	Landes
			X	Y	mnne	max	min			(Q)									
n°	bassin	(ha)	(m)		(m)		(m)	(°)	SinQ	CosQ	(mm)	(mm)					%		
198	12	87.32	939600	2340300	955	1101	707	394	15	-0.12	-0.99	2053	549	18	82	36	0	45	0
202	12	52.00	927750	2335300	828	891	696	195	15	-0.73	-0.68	1970	655	32	61	48	13	0	8
204	12	69.75	926900	2335000	807	892	638	254	14	0.13	-0.99	1980	668	7	93	72	13	7	0
207	12	21.50	938950	2338350	1032	1103	947	156	8	-0.85	-0.53	2006	639	2	95	69	0	26	0
208	12	31.50	925850	2335500	842	874	799	75	7	-0.82	-0.58	1972	647	22	78	54	9	15	0
210	12	16.81	929850	2336000	809	895	693	202	16	-0.50	-0.86	1912	568	0	100	78	22	0	0
211	12	76.36	938350	2339000	960	1103	739	364	16	-0.96	-0.27	1995	592	1	24	24	0	75	0
212	12	21.50	928300	2335000	875	894	816	78	7	-1.00	-0.07	1966	645	0	100	100	0	0	0
266	12	55.50	939750	2337900	1012	1103	874	229	17	-0.26	-0.97	2075	542	28	69	69	0	0	3
273	12	10.50	939800	2338200	1046	1096	959	137	13	0.12	-0.99	2075	662	41	59	59	0	0	0
373	12	118.75	938950	2341100	948	1106	684	422	17	-0.83	-0.56	1917	624	15	65	36	19	10	20

Annexe 5 : Caractéristiques topographiques et climatiques des bassins versants sur granites de type III

BV n°	Type du bassin	Surface (ha)	Lambert II		Altitude (m)			Dénivelé (m)	Pente (°)	Exposition (Q)		Précipitations (mm)	ETP (mm)	Feuillus	Résineux	Sapin	Epicéa %	Autres résineux	Landes
			X (m)	Y (m)	mnne	max	min			SinQ	CosQ								
231	13	57.00	944950	2346350	1105	1227	888	339	15	-0.96	-0.27	2054	561	56	38	4	0	33	6
241	13	25.50	946550	2346350	1156	1256	1098	158	16	0.01	-1.00	2033	541	77	0	0	0	0	23
242	13	11.01	944850	2345400	1078	1110	1026	84	9	-0.34	-0.94	2058	533	50	50	50	0	0	0
244	13	200.75	945750	2345750	1123	1298	983	315	20	-0.51	-0.86	2052	535	77	9	9	0	0	14
379	13	12.85	945100	2344200	1017	1084	993	91	10	-0.91	-0.42	2060	539	43	28	28	0	0	28
245	13	38.25	937000	2333900	1047	1102	971	131	15	-0.80	-0.60	2166	633	24	74	74	0	0	2
246	13	16.50	937150	2332650	1029	1085	933	152	16	-0.51	-0.86	2179	558	71	29	29	0	0	0
249	13	107.75	942200	2333650	1036	1206	854	352	21	-0.90	-0.44	2096	573	51	48	33	0	15	1
250	13	46.75	942250	2333700	997	1191	859	332	20	-0.95	-0.33	2096	586	45	55	29	0	26	0
251	13	160.50	941650	2333600	1000	1206	797	409	20	-0.87	-0.50	2157	580	49	51	23	3	24	0
252	13	93.50	939050	2332700	921	1065	739	326	20	-0.19	-0.98	2186	646	25	75	30	44	1	0
255	13	31.75	936200	2334750	1004	1101	904	197	9	-0.99	-0.14	2133	641	8	92	8	3	82	0
332	13	209.25	951000	2358200	1154	1300	829	471	11	-0.95	0.31	1691	513	20	42	14	9	19	39
166	13	52.17	933900	2325050	1003	1211	807	404	25	0.99	-0.17	2247	542	78	15	15	0	0	7
260	13	52.00	938450	2324500	981	1119	782	337	20	-0.60	-0.80	2341	552	39	61	61	0	0	0
144	13	41.12	942150	2348400	1020	1123	901	222	15	0.98	-0.22	1959	572	22	75	6	49	20	3
192	13	18.94	934250	2342950	1016	1059	953	106	10	-0.77	0.64	1922	584	33	66	66	1	0	1
200	13	242.25	935350	2345700	926	1043	740	303	13	0.02	-1.00	1849	582	27	71	20	13	38	2
227	13	19.98	939150	2341800	1000	1069	895	174	15	-0.45	-0.89	1883	669	0	76	0	76	0	24
230	13	251.77	939650	2348250	1023	1125	903	222	8	-0.40	-0.92	1920	585	18	67	9	20	38	16
232	13	235.75	936300	2346200	912	1055	709	346	15	-0.19	-0.98	1851	590	16	66	9	14	44	18
264	13	29.89	937750	2340300	858	984	703	281	18	0.42	-0.91	1865	684	0	66	0	66	0	34
334	13	498.00	950650	2357600	1104	1301	746	555	14	-0.99	-0.11	1691	521	12	58	28	13	16	31

Caractéristiques topographiques et climatiques des bassins versants sur granites de type III (suite)

BV n°	Type du bassin	Surface (ha)	Lambert II		Altitude (m)			Dénivélé (m)	Pente (°)	Exposition (Q)		Précipitations (mm)	ETP (mm)	Feuillus	Résineux	Sapin	Epicéa	Autres résineux	Landes
			X (m)	Y (m)	mnne	max	min			SinQ	CosQ								
377	13	18.75	939500	2341650	1031	1083	894	189	10	-0.34	-0.94	1917	655	13	41	10	31	0	45
384	13	115.00	938700	2341100	878	1069	673	396	18	-0.04	-1.00	1883	657	12	47	0	47	0	40
315	13	40.75	948950	2352600	1186	1265	1017	248	10	-0.93	0.36	1856	542	82	15	14	0	1	3
316	13	38.50	949300	2353150	1170	1267	999	268	4	-0.80	0.60	1829	519	49	40	15	25	0	11
317	13	93.00	950100	2353550	1209	1282	1065	217	10	-1.00	0.07	1789	527	45	19	3	15	0	37
318	13	137.75	950650	2354850	1203	1300	1066	234	7	-0.83	-0.56	1809	535	44	10	1	0	9	46
320	13	66.75	950900	2355950	1222	1300	1009	291	9	-0.95	0.31	1762	524	11	21	8	13	0	68
327	13	29.99	951850	2357350	1254	1301	1169	132	5	-0.83	0.55	1736	.	6	6	6	1	0	88
325	13	29.12	952000	2356450	1274	1301	1221	80	4	-0.99	-0.16	1746	537	0	1	0	1	0	99
331	13	54.25	952100	2358000	1224	1300	1093	207	8	-0.86	0.52	1703	507	41	13	4	0	9	42
321	13	16.64	951650	2355550	1261	1300	1221	79	6	-0.98	0.20	1762	530	0	0	0	0	0	100
324	13	264.25	950450	2356250	1192	1301	796	505	10	-0.97	0.26	1762	520	9	29	10	20	0	61
326	13	120.50	950850	2357650	1164	1301	794	507	11	-0.83	0.55	1737	506	8	45	22	11	12	46
330	13	171.50	951550	2358050	1187	1300	948	352	9	-0.94	0.34	1703	513	23	30	6	7	17	47

Annexe 6 : Composition chimique des eaux des ruisseaux sur granites de type I

BV	Type du	Cl	Alcalinité	K	Ca	Mg	Fe	Mn	NO3	SO4	Si	Al	COD	Alcalinité	pHlabo
n°	bassin	$\mu\text{mol. l}^{-1}$											$\mu\text{eq. l}^{-1}$		
229	11	52.96	60.87	7.69	36.50	29.46	1.96	0.07	20.48	34.79	107.14	6.37	208.33	2.14	6.36
169	11	47.04	65.22	17.95	40.00	25.63	12.50	0.27	32.90	60.94	117.86	3.07	0.00	7.02	6.05
174	11	65.07	91.30	2.56	27.00	13.58	3.57	0.47	17.42	54.38	117.14	7.81	0.00	-10.90	5.06
175	11	43.10	73.91	2.56	26.00	11.13	2.68	0.78	25.00	65.00	137.86	12.97	0.00	-33.00	4.8
185	11	45.63	78.26	5.13	62.25	29.29	7.14	0.11	25.00	68.23	163.57	4.30	0.00	59.95	6.55
186	11	48.45	86.96	7.69	46.50	19.00	10.71	0.16	64.35	65.21	154.29	12.11	0.00	-10.94	5.46
386	11	49.86	91.30	12.82	60.25	34.83	1.79	0.11	39.52	73.85	145.36	2.33	0.00	56.01	6.8
195	11	36.62	65.22	7.69	30.25	23.92	2.16	0.20	19.03	35.00	111.07	4.57	141.67	46.36	6.35
196	11	36.90	52.17	10.26	36.00	36.88	2.50	0.16	25.00	33.23	85.00	3.38	69.17	73.03	6.45
300	11	30.99	60.87	35.90	34.50	21.38	2.68	0.02	23.87	36.77	114.29	5.34	75.00	83.42	6.56
304	11	37.46	69.57	10.26	37.25	15.04	3.57	0.11	35.48	44.48	129.64	5.51	0.00	24.63	6.01
305	11	36.90	65.22	10.26	37.00	12.50	0.00	0.31	50.48	45.21	117.50	8.43	0.00	6.99	5.51
306	11	45.63	73.91	12.82	46.50	18.42	0.00	0.05	35.32	54.58	138.93	2.05	0.00	24.86	6.18
307	11	30.70	60.87	10.26	35.25	10.50	0.00	0.07	40.32	38.23	125.71	3.89	0.00	17.62	5.95
308	11	34.37	56.52	7.69	28.00	9.08	7.14	0.22	23.39	37.19	104.29	6.29	0.00	12.91	5.51
311	11	40.00	69.57	7.69	27.25	12.71	4.64	0.38	29.35	54.38	128.93	9.74	15.00	-7.65	4.98
333	11	40.28	73.91	10.26	58.50	32.83	8.93	0.11	26.77	28.02	155.71	7.26	0.00	153.80	6.32
335	11	50.70	108.70	20.51	58.00	23.46	3.39	0.09	41.13	73.54	191.07	7.39	0.00	63.67	6.36
337	11	55.77	91.30	12.82	40.50	20.63	14.46	0.96	32.10	72.29	173.21	14.28	155.00	12.64	4.83
236	11	40.00	60.87	5.13	23.93	14.96	0.00	0.29	26.94	42.19	91.07	7.35	195.83	-27.26	5.25
322	11	39.15	60.87	2.56	21.80	13.42	6.07	0.20	18.39	39.06	108.57	4.73	0.00	-2.99	5.82
343	11	37.46	43.48	5.13	16.13	11.79	4.32	0.22	27.90	36.77	63.21	9.98	548.33	-49.81	4.3
351	11	33.80	43.48	5.13	11.85	8.63	0.00	0.29	41.94	36.04	66.79	14.00	69.17	-44.30	4.55
352	11	43.94	52.17	5.13	27.25	9.88	0.00	1.24	72.90	32.92	90.36	12.70	25.83	-37.88	4.67
194	11	35.77	52.17	5.13	33.00	35.71	5.16	0.25	14.52	28.33	86.43	4.44	208.33	76.92	5.78

Annexe 7 : Composition chimique des eaux des ruisseaux sur granites de type II

BV	Type du	Cl	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	NO3	SO4	Si	Al	COD	Alcalinité	pHlabo
n°	bassin	μmol. l ⁻¹								μeq. l ⁻¹					
145	12	32.68	43.48	2.56	14.70	8.21	8.93	0.40	23.06	33.02	91.43	11.10	359.17	-35.36	4.83
157	12	32.11	47.83	2.56	15.65	8.75	0.05	0.44	23.06	38.13	100.36	9.07	0.00	-24.47	4.8
168	12	34.93	56.52	2.56	15.15	8.83	16.07	0.44	21.13	26.25	105.71	6.33	383.33	-17.71	5.3
177	12	36.90	60.87	5.13	23.88	12.25	6.96	0.24	23.87	34.79	115.71	6.78	0.00	11.24	5.7
189	12	38.03	65.22	2.56	23.55	15.29	3.57	0.25	27.10	37.08	117.86	4.65	0.00	4.21	6.05
215	12	34.37	56.52	2.56	13.38	7.29	5.71	0.76	29.68	41.56	97.86	16.59	0.00	-22.28	4.68
216	12	33.24	52.17	2.56	9.35	5.63	9.11	0.45	14.84	40.21	97.50	17.17	0.00	-18.97	4.6
217	12	35.49	52.17	2.56	22.55	12.33	3.21	1.18	21.77	46.35	86.79	8.84	0.00	-16.30	5.13
218	12	25.92	56.52	5.13	20.58	8.75	4.29	0.49	28.55	42.19	104.64	13.98	0.00	-0.78	4.81
220	12	23.94	43.48	2.56	9.90	6.17	5.54	0.38	21.45	39.27	91.79	17.20	0.00	-23.18	4.48
221	12	35.21	52.17	5.13	14.05	6.88	3.04	1.16	15.00	38.23	99.29	11.52	0.00	-5.40	4.9
223	12	32.11	52.17	2.56	5.93	4.54	12.50	0.47	13.23	43.13	95.36	19.46	0.00	-23.42	4.56
224	12	28.45	47.83	2.56	12.33	4.92	13.57	0.75	13.23	29.06	74.29	6.69	0.00	-6.41	5.27
225	12	34.37	52.17	2.56	12.98	6.92	0.00	0.45	21.13	40.10	73.57	12.97	0.00	-19.66	4.86
226	12	34.65	69.57	5.13	16.43	7.96	4.29	0.45	23.87	37.81	118.57	9.70	0.00	4.95	5.22
234	12	32.68	65.22	5.13	24.90	12.54	0.00	0.24	27.58	39.38	117.14	5.49	0.00	12.25	5.66
259	12	37.46	60.87	5.13	29.75	22.67	2.52	0.27	15.48	30.31	112.50	7.10	312.50	36.38	6.22
363	12	37.18	60.87	2.56	20.33	13.38	5.71	0.24	22.58	38.13	101.07	5.46	0.00	-2.87	5.62
374	12	38.31	47.83	7.69	20.70	11.96	5.36	0.65	27.74	36.77	107.14	8.15	30.83	-16.23	5.13
380	12	37.46	60.87	2.56	22.65	13.67	7.32	0.18	24.84	33.65	118.57	6.23	208.33	0.83	5.81
381	12	34.93	52.17	2.56	21.55	10.71	6.96	0.49	22.58	36.56	110.36	7.58	149.17	-14.04	5.26
382	12	36.34	56.52	2.56	20.43	12.00	4.11	0.29	24.19	36.56	112.50	6.65	0.00	-6.89	5.5

Composition chimique des eaux des ruisseaux sur granites de type II (suite)

BV n°	Type du bassin	Cl	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	NO3	SO4	Si	Al	COD	Alcalinité	pHlabo
														$\mu\text{mol. l}^{-1}$	
198	12	36.90	60.87	2.56	15.63	10.75	0.00	0.35	22.42	39.69	120.36	6.42	230.00	-32.29	5.32
210	12	32.11	52.17	5.13	10.75	5.63	14.29	0.67	27.58	44.38	109.64	20.09	0.00	-78.06	4.76
202	12	38.87	52.17	5.13	45.75	28.42	8.75	0.44	23.71	42.19	87.86	3.12	0.00	4.03	6.2
204	12	34.93	60.87	10.26	44.75	35.50	2.50	0.05	22.90	48.85	122.14	2.13	0.00	68.52	6.6
207	12	35.77	47.83	1.28	8.93	6.92	0.00	0.75	26.13	42.92	90.00	18.65	8.33	-40.10	4.63
208	12	36.06	56.52	10.26	29.25	21.58	5.89	0.36	22.90	55.73	111.43	4.50	0.00	-2.29	5.8
210	12	32.11	52.17	5.13	10.75	5.63	14.29	0.67	27.58	44.38	109.64	20.09	0.00	-78.06	4.76
211	12	35.21	60.87	2.56	18.78	13.04	0.00	0.49	25.81	42.92	98.93	5.67	0.00	-27.09	5.39
212	12	35.21	43.48	2.56	14.70	11.67	2.50	0.85	25.00	43.85	85.36	17.14	0.00	-23.20	4.82
266	12	40.28	60.87	2.56	19.35	14.75	2.32	0.36	17.74	42.81	106.43	5.15	0.00	-19.91	5.64
273	12	36.90	60.87	5.13	20.50	10.79	0.00	0.45	30.97	41.67	102.86	6.05	8.33	-20.31	5.2
373	12	38.59	60.87	5.13	35.50	22.08	0.00	0.07	31.61	47.08	106.07	2.33	0.00	9.18	6.19

Annexe 8 : Composition chimique des eaux des ruisseaux sur granites de type III

BV	Type du	Cl	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	NO3	SO4	Si	Al	COD	Alcalinité	pHlabo
n°	bassin	$\mu\text{mol. l}^{-1}$										$\mu\text{eq. l}^{-1}$			
231	13	36.34	60.87	5.13	37.00	24.54	0.00	0.02	41.29	36.77	94.64	1.50	0.00	34.29	6.34
241	13	43.66	47.83	10.26	44.00	26.88	3.41	0.35	28.23	26.88	77.86	5.72	208.33	54.81	6.2
242	13	33.52	56.52	5.13	24.15	11.88	2.39	0.16	18.39	28.23	124.29	10.82	416.67	18.19	5.47
244	13	35.21	56.52	7.69	43.50	26.00	2.25	0.16	28.71	31.56	68.93	2.48	0.00	77.34	6.39
379	13	28.73	39.13	2.56	27.00	14.75	4.00	0.53	13.23	22.92	76.43	5.00	214.17	35.86	5.56
245	13	30.14	47.83	7.69	22.70	18.83	0.00	0.18	33.71	32.71	77.14	2.57	0.00	-8.01	5.71
246	13	33.52	43.48	10.26	28.00	23.25	0.00	0.04	33.23	41.46	71.43	1.96	0.00	-11.25	5.88
249	13	35.49	52.17	10.26	42.25	52.08	0.00	0.02	42.90	37.60	84.29	0.98	0.00	77.39	6.59
250	13	35.21	52.17	10.26	55.75	41.58	0.00	0.09	34.52	38.85	85.00	0.98	0.00	87.35	6.6
251	13	37.46	52.17	10.26	46.75	40.79	0.00	0.02	35.32	38.96	81.79	1.71	0.00	78.02	6.54
252	13	41.97	60.87	7.69	41.50	24.58	0.00	0.04	18.23	36.56	94.64	3.90	104.17	48.49	6.54
255	13	38.31	60.87	10.26	35.75	23.42	7.32	0.07	33.39	36.46	91.07	2.82	0.00	34.31	6.45
332	13	43.94	82.61	10.26	46.75	31.33	10.71	0.04	57.58	60.31	146.79	5.64	0.00	32.72	6.8
166	13	23.66	34.78	2.56	64.25	14.21	0.00	0.02	32.90	30.94	50.00	2.75	0.00	80.76	6.65
260	13	30.70	43.48	2.56	82.75	17.29	0.00	0.00	32.10	31.88	58.93	2.66	0.00	115.92	7
144	13	47.32	39.13	12.82	72.75	62.08	5.36	0.05	33.87	42.60	84.64	2.39	0.00	146.77	6.87
192	13	32.96	43.48	17.95	43.50	42.08	2.86	0.04	40.00	43.54	64.29	0.83	0.00	62.72	6.25
200	13	38.31	56.52	7.69	43.75	32.04	17.50	0.09	21.29	32.19	90.36	3.05	47.60	81.48	6.65
227	13	57.46	56.52	7.69	57.75	39.25	0.00	0.09	114.68	43.23	70.36	1.44	0.00	42.48	6.1
230	13	61.13	65.22	20.51	55.00	46.25	4.34	0.15	19.68	27.29	108.21	5.43	485.83	86.87	6.6
232	13	52.39	56.52	12.82	62.50	50.42	3.39	0.11	17.10	31.77	84.64	3.28	0.00	116.13	6.8
264	13	67.89	65.22	7.69	68.25	66.25	0.00	0.04	56.29	49.17	73.93	0.93	0.00	107.22	6.5
334	13	40.28	73.91	10.26	58.50	32.83	8.93	0.11	26.77	28.02	155.71	7.26	25.00	183.22	6.8

Composition chimique des eaux des ruisseaux sur granites de type III (suite)

BV	Type du	Cl	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	NO3	SO4	Si	Al	COD	Alcalinité	pHlabo
n°	bassin	μmol. l ⁻¹								μeq. l ⁻¹					
377	13	41.41	43.48	10.26	45.25	37.04	10.71	0.04	35.48	37.60	73.21	1.94	0.00	57.39	6.25
384	13	59.15	64.35	7.69	57.75	58.13	1.79	0.02	19.35	59.48	92.86	2.59	144.17	84.61	6.6
315	13	40.85	73.91	5.13	22.68	10.92	0.00	0.02	40.00	23.85	97.50	4.31	0.00	24.03	6.6
316	13	50.70	78.26	2.56	26.00	14.63	0.00	0.04	33.55	35.83	113.93	6.18	0.00	13.46	6.36
317	13	41.13	78.26	15.38	25.75	13.71	0.00	0.00	31.45	20.21	126.07	1.06	0.00	57.57	6.6
318	13	44.51	100.00	12.82	43.00	23.29	5.36	0.02	25.81	27.60	167.86	5.06	0.00	129.31	6.78
320	13	36.06	86.96	5.13	43.25	24.13	3.57	0.02	25.48	34.06	144.29	5.55	0.00	104.95	7
327	13	28.73	73.91	5.13	26.00	15.42	8.59	0.69	14.19	23.44	131.07	8.52	622.50	63.95	6.25
325	13	27.32	78.26	5.13	38.00	19.50	6.09	0.42	12.90	27.08	162.14	7.52	483.33	100.82	6.64
331	13	46.76	95.65	10.26	39.25	22.92	2.68	0.04	26.61	32.08	155.71	6.67	0.00	102.96	6.6
321	13	23.94	82.61	5.13	47.25	23.92	7.14	0.05	12.26	32.29	160.71	4.99	0.00	136.79	6.53
324	13	41.69	91.30	7.69	46.75	26.67	3.75	0.02	28.39	30.52	146.79	5.75	192.50	114.91	6.88
326	13	47.32	91.30	5.13	44.50	27.79	5.89	0.02	33.23	41.04	146.43	7.65	123.33	83.83	6.6
330	13	37.75	82.61	7.69	36.75	21.21	10.71	0.04	24.03	24.90	139.64	6.27	0.00	102.17	6.3

Annexe 9 : Composition chimique et minéralogique moyenne des granites dans des bassins de type I

BV	Type du bassin	Etat*	Sol		Concentrations dans la roche							Minéraux (%)									
			pH	C/N	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Quartz	Orthose	Albite	Anorthit	Muscovit	Biotite	Hornbl	Apatite	Ilmenite	Hematite
229	11	m	.	.	0.290	0.023	0.025	0.012	0.109	0.127	0.060	
169	11	p	.	.	1.211	0.294	0.019	0.012	0.018	0.126	0.097	
174	11	p	.	.	1.197	0.298	0.020	0.012	0.020	0.129	0.097	
175	11	p	.	.	1.201	0.298	0.020	0.010	0.020	0.130	0.097	
185	11	p	.	.	1.213	0.292	0.018	0.014	0.017	0.124	0.097	
186	11	p	4.23	19.40	1.213	0.292	0.018	0.014	0.017	0.124	0.097	
386	11	p	3.70	24.31	1.210	0.292	0.019	0.012	0.017	0.087	0.098	
195	11	m	4.31	15.60	1.179	0.279	0.027	0.030	0.018	0.106	0.127	
196	11	m	4.24	16.25	1.182	0.283	0.025	0.025	0.014	0.109	0.125	25.68	27.75	30.03	3.66	2.82	9.24	0.74	0.03	0.05	0.02
300	11	m	3.44	20.97	1.194	0.279	0.025	0.011	0.009	0.089	0.122	30.72	23.61	29.11	3.30	6.92	5.73	0.00	0.03	0.12	0.51
304	11	m	3.54	19.35	1.189	0.281	0.026	0.014	0.010	0.090	0.122
305	11	p	.	.	1.195	0.279	0.025	0.011	0.009	0.087	0.122	30.87	23.76	28.93	3.28	6.98	5.57	0.00	0.00	0.12	0.53
306	11	p	.	.	1.198	0.281	0.026	0.012	0.010	0.092	0.120	30.87	23.76	28.93	3.28	6.98	5.57	0.00	0.00	0.12	0.53
307	11	p	3.54	18.99	1.198	0.281	0.026	0.012	0.010	0.092	0.120	30.87	23.76	28.93	3.28	6.98	5.57	0.00	0.00	0.12	0.53
308	11	p	.	.	1.198	0.281	0.026	0.012	0.010	0.092	0.120	30.87	23.76	28.93	3.28	6.98	5.57	0.00	0.00	0.12	0.53
311	11	p	.	.	1.198	0.281	0.026	0.012	0.010	0.092	0.120	30.87	23.76	28.93	3.28	6.98	5.57	0.00	0.00	0.12	0.53
333	11	p	3.48	19.03	1.223	0.275	0.022	0.007	0.009	0.101	0.111	30.87	23.76	28.93	3.28	6.98	5.57	0.00	0.00	0.12	0.53
335	11	p	3.52	20.51	1.248	0.284	0.018	0.003	0.006	0.108	0.093	30.87	23.76	28.93	3.28	6.98	5.57	0.00	0.00	0.12	0.53
337	11	p	.	.	1.248	0.284	0.018	0.003	0.006	0.108	0.093	30.87	23.76	28.93	3.28	6.98	5.57	0.00	0.00	0.12	0.53
236	11	m	3.57	20.55	1.185	0.269	0.027	0.028	0.022	0.107	0.107	29.00	24.63	30.25	3.66	4.35	5.21	2.03	0.17	0.11	0.62
322	11	p	.	.	1.236	0.257	0.016	0.002	0.016	0.112	0.102	32.17	23.92	32.41	2.92	5.33	2.21	0.09	0.12	0.10	0.75
343	11	p	3.67	20.36	1.234	0.270	0.021	0.004	0.013	0.124	0.100	32.32	23.88	32.52	2.88	5.38	2.06	0.00	0.12	0.10	0.76
351	11	p	.	.	1.235	0.264	0.019	0.003	0.015	0.118	0.101	32.32	23.88	32.52	2.88	5.38	2.06	0.00	0.12	0.10	0.76
352	11	p	.	.	1.234	0.270	0.021	0.004	0.013	0.124	0.100	32.32	23.88	32.52	2.88	5.38	2.06	0.00	0.12	0.10	0.76
194	11	m	.	.	1.098	0.269	0.046	0.082	0.036	0.087	0.134	18.88	27.77	24.08	5.75	1.02	15.13	7.01	0.28	0.11	0.03

*m = substrat mixte ; p = substrat pur

Annexe 10 : Composition chimique et minéralogique moyenne des granites dans des bassins de type II

BV n°	Type du bassin	Etat*	Sol		Concentrations dans la roche							Minéraux (%)									
			pH	C/N	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Quartz	Orthose	Albite	Anorthit	Muscovit	Biotite	Hornbl	Apatite	Ilmenite	Hematite
145	12	p	.	.	1.140	0.297	0.032	0.030	0.023	0.121	0.099	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
157	12	p	.	.	1.140	0.297	0.032	0.030	0.023	0.121	0.099	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
168	12	p	.	.	1.120	0.283	0.037	0.051	0.027	0.115	0.113	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
177	12	p	3.72	19.85	1.120	0.283	0.037	0.051	0.027	0.115	0.113	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
189	12	m	3.63	18.31	1.166	0.289	0.018	0.023	0.024	0.120	0.102	27.57	20.34	33.68	4.15	5.13	8.44	0.00	0.54	0.09	0.08
215	12	p	3.90	22.37	1.190	0.297	0.020	0.018	0.019	0.128	0.099	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
216	12	p	.	.	1.190	0.297	0.020	0.018	0.019	0.128	0.099	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
217	12	p	.	.	1.175	0.294	0.019	0.018	0.021	0.128	0.102	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
218	12	m	3.52	22.39	1.175	0.294	0.021	0.018	0.021	0.128	0.102	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
220	12	p	3.75	22.75	1.190	0.297	0.020	0.018	0.019	0.128	0.099	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
221	12	m	3.97	19.53	1.191	0.296	0.020	0.018	0.020	0.127	0.098	27.41	20.27	33.48	4.01	5.32	8.78	0.00	0.61	0.10	0.06
223	12	p	.	.	1.190	0.297	0.020	0.018	0.019	0.128	0.099	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
224	12	p	3.78	22.72	1.175	0.294	0.019	0.018	0.021	0.128	0.102	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
225	12	p	.	.	1.190	0.297	0.020	0.018	0.019	0.128	0.099	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
226	12	m	3.88	22.37	1.192	0.292	0.020	0.018	0.020	0.124	0.097	27.82	20.45	33.98	4.37	4.85	7.93	0.00	0.44	0.09	0.10
234	12	m	3.94	17.44	1.185	0.281	0.024	0.021	0.018	0.118	0.103	29.94	22.16	32.87	3.34	5.44	5.37	0.00	0.38	0.10	0.43
259	12	p	3.96	16.44	1.108	0.282	0.040	0.064	0.036	0.097	0.124	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
363	12	p	3.42	21.27	1.140	0.297	0.032	0.030	0.023	0.121	0.099	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
374	12	m	3.82	19.98	1.153	0.279	0.031	0.037	0.023	0.119	0.109	28.71	21.24	33.16	3.65	5.39	7.04	0.00	0.50	0.10	0.25
380	12	p	3.72	19.85	1.134	0.284	0.023	0.046	0.029	0.106	0.116	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
381	12	p	3.72	19.85	1.134	0.284	0.023	0.046	0.029	0.106	0.116	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
382	12	p	3.91	16.69	1.117	0.284	0.038	0.056	0.034	0.100	0.122	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05

*m = substrat mixte ; p = substrat pur

Composition chimique et minéralogique moyenne des granites dans des bassins de type II (suite)

BV n°	Type du bassin	Etat*	Sol		Concentrations dans la roche							Minéraux (%)									
			pH	C/N	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Quartz	Orthose	Albite	Anorthit	Muscovit	Biotite	Hornbl	Apatite	Ilmenite	Hematite
198	12	p	3.60	19.08	1.207	0.283	0.022	0.014	0.016	0.122	0.098	27.23	20.19	33.28	3.86	5.51	9.13	0.00	0.69	0.10	0.05
202	12	m	4.87	14.68	1.107	0.276	0.041	0.069	0.043	0.082	0.111	22.90	23.73	28.95	5.85	2.30	11.43	4.44	0.23	0.10	0.11
204	12	m	4.20	21.61	1.151	0.284	0.032	0.046	0.028	0.103	0.111	24.46	22.92	30.59	5.63	2.76	10.04	3.22	0.20	0.09	0.12
207	12	p	.	.	1.189	0.293	0.025	0.022	0.015	0.122	0.102	28.60	20.78	34.93	5.06	3.98	6.33	0.00	0.10	0.07	0.16
208	12	m	3.97	24.03	1.187	0.284	0.024	0.025	0.025	0.110	0.097	27.39	21.41	33.66	5.23	3.62	7.42	0.94	0.13	0.07	0.15
210	12	m	4.27	18.90	1.186	0.284	0.024	0.025	0.025	0.110	0.097	27.31	21.45	33.58	5.24	3.60	7.49	1.00	0.13	0.07	0.15
211	12	p	3.60	20.16	1.196	0.289	0.024	0.019	0.016	0.122	0.100	28.60	20.78	34.93	5.06	3.98	6.33	0.00	0.10	0.07	0.16
212	12	m	.	.	1.198	0.287	0.020	0.016	0.022	0.116	0.094	28.37	20.68	34.65	4.86	4.23	6.80	0.00	0.20	0.07	0.14
266	12	m	.	.	1.189	0.293	0.025	0.022	0.015	0.122	0.102	28.56	20.76	34.87	5.02	4.03	6.42	0.00	0.12	0.07	0.16
273	12	p	.	.	1.189	0.293	0.025	0.022	0.015	0.122	0.102	28.60	20.78	34.93	5.06	3.98	6.33	0.00	0.10	0.07	0.16
373	12	m	3.83	20.13	1.175	0.281	0.030	0.031	0.023	0.113	0.107	27.62	22.69	31.66	4.26	4.30	7.29	1.49	0.30	0.10	0.32

*m = substrat mixte ; p = substrat pur

Annexe 11 : Composition chimique et minéralogique moyenne des granites dans des bassins de type III

BV n°	Type du bassin	Etat*	Sol		Concentrations dans la roche							Minéraux (%)									
			pH	C/N	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Quartz	Orthose	Albite	Anorthit	Muscovit	Biotite	Hornbl	Apatite	Ilmenite	Hematite
231	13	p	3.81	17.95	1.129	0.297	0.032	0.027	0.040	0.103	0.123	30.44	14.51	29.05	4.58	4.22	16.81	0.00	0.38	0.00	0.00
241	13	p	.	.	1.144	0.293	0.031	0.026	0.029	0.100	0.125	30.44	14.51	29.05	4.58	4.22	16.81	0.00	0.38	0.00	0.00
242	13	p	.	.	1.144	0.293	0.031	0.026	0.029	0.100	0.125	30.44	14.51	29.05	4.58	4.22	16.81	0.00	0.38	0.00	0.00
244	13	p	4.08	17.86	1.144	0.293	0.031	0.026	0.029	0.100	0.125	30.44	14.51	29.05	4.58	4.22	16.81	0.00	0.38	0.00	0.00
379	13	p	.	.	1.147	0.297	0.030	0.025	0.025	0.116	0.109	30.44	14.51	29.05	4.58	4.22	16.81	0.00	0.38	0.00	0.00
245	13	p	4.04	17.97	1.137	0.291	0.034	0.047	0.031	0.112	0.109	21.19	24.74	27.30	7.35	1.55	15.14	2.42	0.03	0.09	0.12
246	13	p	.	.	1.130	0.290	0.036	0.053	0.032	0.109	0.111	21.19	24.74	27.30	7.35	1.55	15.14	2.42	0.03	0.09	0.12
249	13	p	4.26	16.28	1.099	0.292	0.043	0.068	0.038	0.096	0.122	21.19	24.74	27.30	7.35	1.55	15.14	2.42	0.03	0.09	0.12
250	13	p	4.24	16.45	1.099	0.292	0.043	0.068	0.038	0.096	0.122	21.19	24.74	27.30	7.35	1.55	15.14	2.42	0.03	0.09	0.12
251	13	p	4.31	15.40	1.099	0.292	0.043	0.068	0.038	0.096	0.122	21.19	24.74	27.30	7.35	1.55	15.14	2.42	0.03	0.09	0.12
252	13	p	4.48	14.11	1.105	0.286	0.045	0.066	0.036	0.098	0.120	21.19	24.74	27.30	7.35	1.55	15.14	2.42	0.03	0.09	0.12
255	13	p	4.03	17.31	1.130	0.290	0.036	0.053	0.032	0.109	0.111	21.19	24.74	27.30	7.35	1.55	15.14	2.42	0.03	0.09	0.12
332	13	m	3.60	21.32	1.171	0.291	0.023	0.032	0.030	0.120	0.100	25.91	17.93	33.40	5.08	3.03	13.22	0.70	0.71	0.01	0.00
166	13	p	.	.	1.055	0.308	0.057	0.069	0.058	0.103	0.105	2.37	10.10	26.06	28.67	0.00	9.25	22.21	0.49	2.20	.
260	13	p	4.49	13.49	1.065	0.296	0.055	0.072	0.065	0.102	0.103	2.37	10.10	26.06	28.67	0.00	9.25	22.21	0.49	2.20	.
144	13	p	3.61	20.43	0.984	0.275	0.075	0.150	0.064	0.069	0.149	15.06	27.78	20.73	6.93	0.00	18.45	10.54	0.42	0.15	0.04
192	13	p	.	.	1.043	0.257	0.060	0.115	0.053	0.073	0.143	15.06	27.78	20.73	6.93	0.00	18.45	10.54	0.42	0.15	0.04
200	13	m	3.99	17.81	1.141	0.545	0.036	0.056	0.027	0.096	0.128
227	13	p	.	.	1.085	0.261	0.052	0.093	0.042	0.085	0.135	15.06	27.78	20.73	6.93	0.00	18.45	10.54	0.42	0.15	0.04
230	13	m	3.62	19.03	1.094	0.274	0.049	0.088	0.041	0.086	0.124
232	13	m	3.94	20.73	1.118	0.273	0.044	0.074	0.036	0.088	0.124	20.42	26.68	25.60	5.58	1.37	14.28	5.78	0.23	0.08	0.02
264	13	p	.	.	1.085	0.261	0.052	0.093	0.042	0.085	0.135	15.06	27.78	20.73	6.93	0.00	18.45	10.54	0.42	0.15	0.04
334	13	m	3.58	20.39	1.183	0.296	0.023	0.030	0.025	0.115	0.097

*m = substrat mixte ; p = substrat pur

Composition chimique et minéralogique moyenne des granites dans des bassins de type III (suite)

BV n°	Type du bassin	Etat*	Sol		Concentrations dans la roche							Minéraux (%)									
			pH	C/N	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Quartz	Orthose	Albite	Anorthit	Muscovit	Biotite	Hornbl	Apatite	Ilmenite	Hematite
377	13	m	3.82	19.98	1.088	0.266	0.049	0.090	0.039	0.087	0.129	19.16	26.85	23.54	5.97	1.28	14.56	8.04	0.35	0.14	0.21
384	13	p	3.93	20.03	1.063	0.262	0.056	0.111	0.045	0.079	0.139	15.06	27.78	20.73	6.93	0.00	18.45	10.54	0.42	0.15	0.04
315	13	p	3.51	20.68	1.175	0.290	0.030	0.033	0.022	0.114	0.099	27.12	16.43	33.08	5.32	5.63	11.70	0.00	0.59	0.11	0.05
316	13	m	3.47	20.42	1.173	0.290	0.030	0.034	0.022	0.113	0.101
317	13	m	3.47	23.04	1.174	0.290	0.030	0.034	0.022	0.113	0.100	15.06	27.78	20.73	6.93	0.00	18.45	10.54	0.42	0.15	0.04
318	13	p	3.44	22.74	1.172	0.305	0.028	0.028	0.028	0.116	0.098	15.06	27.78	20.73	6.93	0.00	18.45	10.54	0.42	0.15	0.04
320	13	m	3.53	21.22	1.171	0.302	0.027	0.028	0.027	0.118	0.099	27.00	16.66	33.43	5.22	4.95	12.03	0.00	0.63	0.08	0.04
327	13	p	3.64	21.85	1.176	0.290	0.022	0.035	0.030	0.122	0.098	26.69	17.22	34.31	4.95	3.24	12.84	0.00	0.73	0.00	0.00
325	13	p	.	.	1.176	0.290	0.022	0.035	0.030	0.122	0.098	26.69	17.22	34.31	4.95	3.24	12.84	0.00	0.73	0.00	0.00
331	13	p	3.62	22.90	1.172	0.293	0.024	0.025	0.027	0.122	0.100	26.69	17.22	34.31	4.95	3.24	12.84	0.00	0.73	0.00	0.00
321	13	m	.	.	1.170	0.297	0.026	0.029	0.025	0.122	0.100	26.76	17.09	34.10	5.01	3.65	12.65	0.00	0.70	0.02	0.01
324	13	m	3.54	20.94	1.173	0.303	0.026	0.027	0.029	0.117	0.099	26.88	16.88	33.78	5.11	4.28	12.35	0.00	0.67	0.05	0.02
326	13	m	3.61	20.92	1.175	0.291	0.022	0.035	0.030	0.121	0.098	26.40	17.49	33.97	5.00	3.16	12.98	0.26	0.72	0.00	0.00
330	13	p	3.61	21.66	1.172	0.293	0.024	0.025	0.027	0.122	0.100	26.69	17.22	34.31	4.95	3.24	12.84	0.00	0.73	0.00	0.00

*m = substrat mixte ; p = substrat pur

Annexe 12 : Distribution des substrats géologiques (%) à l'intérieur des bassins versants sur granites de type I

BV	Surface (ha)	Brezouard	Valtin	Remiremont	Gerardmer	Thiéfosse	Fondamental	Bramont	Ventron	Lac vert	Schloucht	Oderen	Lac Blan	Ballons	Cretes	D. quat.	Microgranite	Conglomerat	Veesen	Eboulis	Granito-gneiss	Gneiss	Gabro	Migmatite
229	58.04	0	0	0	93	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	5	0	0	0	0
169	54.67	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	41	0	0
174	21.00	0	0	99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
175	42.88	0	0	84	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0
185	17.75	0	0	94	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
186	24.71	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
386	48.00	0	0	78	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	13	0	0	0	0	0	0	0
195	223.25	0	0	0	0	53	14	0	0	0	0	0	0	0	8	25	0	0	0	0	0	0	0	0
196	29.00	0	0	0	0	66	0	0	0	0	0	0	0	0	5	29	0	0	0	0	0	0	0	0
300	76.50	53	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	42	3	0	0
304	108.75	76	0	0	0	0	14	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	6	0	0
305	25.75	89	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	0	0
306	24.08	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
307	43.25	99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
308	30.25	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
311	68.25	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0
333	57.25	96	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
335	182.83	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
337	22.76	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
236	107.25	0	74	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18	0	8	0	0	0	0	0	0	0
322	29.74	0	95	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	5	0	0	0	0	0	0	0

Distribution des substrats géologiques (%) à l'intérieur des bassins versants sur granites de type I (suite)

BV	Surface (ha)	Brezouard	Valtin	Remiremont	Gerardmer	Thiéfosse	Fondamental	Bramont	Ventron	Lac vert	Schloucht	Oderen	Lac Blan	Ballons	Cretes	D. quat.	Microgranite	Conglomerat	Veesen	Eboulis	Granito-gneiss	Gneiss	Gabro	Migmatite
343	19.90	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
351	14.75	0	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
352	24.75	0	99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
194	33.50	0	0	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0	0	50	25	0	0	0	0	0	0	0	0
145	33.25	0	0	0	0	0	0	84	0	0	0	0	0	0	0	16	0	0	0	0	0	0	0	0
157	16.23	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
168	38.75	0	0	0	0	0	0	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
177	155.25	0	0	0	0	0	0	63	0	0	0	0	0	0	0	37	0	0	0	0	0	0	0	0
189	190.50	0	0	0	0	0	0	22	0	0	0	67	0	0	0	11	0	0	0	0	0	0	0	0
215	47.50	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
216	11.75	0	0	0	0	0	0	98	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
217	31.75	0	0	0	0	0	0	81	0	0	0	0	0	0	0	0	0	19	0	0	0	0	0	0
218	167.25	0	0	0	0	0	0	80	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0
220	43.75	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
221	43.25	0	0	0	0	0	0	84	12	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
223	13.50	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
224	28.75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
225	15.53	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Annexe 13 : Distribution des substrats géologiques (%) à l'intérieur des bassins versants sur granites de type II

BV	Surface (ha)	Brezouard	Valtin	Remiremont	Gerardmer	Thiéfosse	Fondamental	Bramont	Ventron	Lac vert	Schloucht	Oderen	Lac Blan	Ballons	Crêtes	D. quat.	Microgranite	Conglomerat	Veesen	Eboulis	Granito-gneiss	Gneiss	Gabro	Migmatite
145	33.25	0	0	0	0	0	0	84	0	0	0	0	0	0	0	16	0	0	0	0	0	0	0	0
157	16.23	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
168	38.75	0	0	0	0	0	0	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
177	155.25	0	0	0	0	0	0	63	0	0	0	0	0	0	0	37	0	0	0	0	0	0	0	0
189	190.50	0	0	0	0	0	0	22	0	0	0	67	0	0	0	11	0	0	0	0	0	0	0	0
215	47.50	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
216	11.75	0	0	0	0	0	0	98	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
217	31.75	0	0	0	0	0	0	81	0	0	0	0	0	0	0	0	0	19	0	0	0	0	0	0
218	167.25	0	0	0	0	0	0	80	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0
220	43.75	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
221	43.25	0	0	0	0	0	0	84	12	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
223	13.50	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
224	28.75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
225	15.53	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
226	66.96	0	0	0	0	0	0	57	43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
234	105.50	0	48	0	0	0	0	0	0	0	0	42	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0
259	132.75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
363	57.25	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
374	44.00	0	27	0	0	0	0	67	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
380	76.00	0	0	0	0	0	0	47	0	0	0	0	0	0	0	53	0	0	0	0	0	0	0	0
381	51.42	0	0	0	0	0	0	69	0	0	0	0	0	0	0	31	0	0	0	0	0	0	0	0

Distribution des substrats géologiques (%) à l'intérieur des bassins versants sur granites de type II (suite)

BV	Surface (ha)	Brezouard	Valtin	Remiremont	Gerardmer	Thiéfosse	Fondamental	Bramont	Ventron	Lac vert	Schloucht	Oderen	Lac Blan	Ballons	Cretes	Dépôts quaternaires	Microgranite	Conglomerat	Veesen	Eboulis	Granito-gneiss	Gneiss	Gabro	Migmatite	
382	197.00	0	0	0	0	0	0	44	0	0	0	0	0	0	0	56	0	0	0	0	0	0	0	0	0
198	87.32	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
202	52.00	0	0	0	0	0	0	0	56	0	0	0	0	0	41	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
204	69.75	0	0	0	0	0	4	0	56	0	0	0	0	0	25	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0
207	21.50	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
208	31.50	0	0	0	0	0	0	0	89	0	0	0	0	0	9	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0
210	16.81	0	0	0	0	0	0	0	91	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
211	76.36	0	0	0	0	0	0	94	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
212	21.50	0	0	0	0	0	0	13	67	0	0	0	0	0	0	0	0	19	0	0	0	0	0	0	0
266	55.50	0	0	0	0	0	0	97	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
273	10.50	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
373	113.75	0	35	0	0	0	0	51	0	0	0	0	0	0	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Annexe 14 : Distribution des substrats géologiques (%) à l'intérieur des bassins versants sur granites de type III

BV	Surface (ha)	Brezouard	Valtin	Remiremont	Gerardmer	Thiéfosse	Fondamental	Bramont	Ventron	Lac vert	Schloucht	Oderen	Lac Blan	Ballons	Cretes	Dépôts quaternaires	Microgranite	Conglomerat	Veessen	Eboulis	Granito-gneiss	Gneiss	Gabro	Migmatite
231	57.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	94	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0
241	25.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	88	0	0	0	0	12	0	0	0	0	0	0	0	0
242	11.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	86	0	0	0	0	0	14	0	0	0	0	0	0	0
244	200.75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	94	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
379	12.85	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
245	38.25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
246	16.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
249	107.75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	87	0	0	0	9	4	1	1	0	0	0	0	0
250	46.75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	85	0	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0
251	160.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	79	0	0	0	18	2	1	0	0	0	0	0	0
252	93.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	64	0	0	0	36	0	0	0	0	0	0	0	0
255	31.75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
332	209.25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	88	0	0	0	6	6	0	0	0	0	0	0	0	0
166	52.17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
260	52.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	84	0	16	0	0	0	0	0	0	0	0
144	41.12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	98	0	2	0	0	0	0	0	0	0
192	18.94	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99	0	0	1	0	0	0	0	0	0
200	242.25	0	0	0	27	19	12	0	0	0	0	0	0	0	34	6	2	0	0	0	0	0	0	0
227	19.98	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
230	251.77	0	0	0	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	81	2	1	0	0	0	0	0	0	0
232	235.75	0	0	0	43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	52	0	5	0	0	0	0	0	0	0
264	29.89	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
334	498.00	17	0	0	0	0	0	60	0	0	0	0	0	0	14	8	0	0	0	0	0	0	0	0

Distribution des substrats géologiques (%) à l'intérieur des bassins versants sur granites de type III (suite)

BV	Surface (ha)	Brezouard	Valtin	Remiremont	Gerardmer	Thiéfosse	Fondamental	Bramont	Ventron	Lac vert	Schloucht	Oderen	Lac Blan	Ballons	Cretes	Dépôts quaternaires	Microgranite	Conglomerat	Veesen	Eboulis	Granito-gneiss	Gneiss	Gabro	Migmatite	
377	18.75	0	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	76	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
384	115.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
315	40.75	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
316	38.50	0	0	0	0	0	16	0	0	84	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
317	93.00	0	0	0	0	0	8	0	0	88	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0
318	137.75	0	0	0	0	0	0	0	0	93	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
320	66.75	0	0	0	0	0	0	29	0	71	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
327	29.99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
325	29.12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	68	0	0	32	0	0	0	0	0	0	0	0	0
331	54.25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	89	0	0	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0
321	10.75	0	0	0	0	0	0	83	0	0	0	0	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
324	264.25	0	0	0	0	0	0	53	0	0	0	0	41	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
326	120.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	78	0	2	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
330	171.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	93	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Annexe 15 : Caractéristiques topographiques et climatiques des bassins versants sur grès de type I

BV	Type du bassin	Surface (ha)	X Y		Altitude			Dénivélé (m)	Pente (°)	Exposition (Q)		Précipitations (mm)	ETP (mm)	Feuillus	Résineux	Sapin	Epicéa	Autres résineux	Landes
			Lambert II (m)		mnne	max	min			SinQ	CosQ								
2	21	90.50	952400	2397300	827	914	765	149	12	0.88	0.48	1590	574	0	92	0	56	37	8
4	21	162.00	949900	2392750	811	923	607	316	16	0.94	0.35	1573	571	0	100	47	27	27	0
5	21	74.50	950400	2394500	802	880	616	264	12	0.88	0.47	1612	596	3	97	44	54	0	0
6	21	220.25	950800	2394300	829	932	633	299	15	0.92	0.38	1612	566	0	100	13	45	42	0
7	21	26.00	951550	2393550	887	932	777	155	12	0.89	0.46	1585	543	0	100	0	35	65	0
11	21	275.50	950950	2395950	824	910	698	212	12	0.88	0.47	1615	573	3	97	40	52	6	0
18	21	69.25	947450	2395300	754	812	606	206	11	0.87	0.49	1468	575	2	98	66	1	32	0
19	21	45.50	948050	2395650	758	813	674	139	10	0.85	0.53	1468	584	0	100	88	0	12	0
21	21	92.25	946750	2394550	720	812	504	308	18	0.95	0.32	1437	562	1	99	79	14	6	0
30	21	505.00	941450	2390650	598	797	406	391	18	0.95	0.31	1286	603	2	98	96	2	0	0
31	21	70.75	941850	2391200	570	696	427	269	15	0.92	0.38	1253	632	13	87	87	0	0	0
32	21	43.50	943700	2391800	660	782	530	252	16	0.93	0.36	1319	640	0	100	100	0	0	0
33	21	242.75	941550	2390350	584	732	410	322	18	0.95	0.32	1251	596	3	97	90	0	7	0
34	21	33.00	943050	2390450	673	732	585	147	15	0.93	0.38	1256	621	1	99	99	0	0	0
35	21	46.50	942250	2390000	592	703	457	246	16	0.94	0.35	1256	585	0	100	64	0	36	0
37	21	12.75	941450	2391850	528	597	417	180	20	0.96	0.27	1253	548	3	97	97	0	0	0
39	21	59.25	938750	2391250	463	612	309	303	21	0.97	0.25	1136	571	0	100	92	0	8	0
40	21	68.25	938250	2390900	472	605	313	292	17	0.95	0.33	1147	583	0	100	92	0	7	0
41	21	62.25	937950	2390400	450	580	314	266	19	0.96	0.29	1147	588	0	100	77	0	0	0
55	21	52.00	929950	2383550	435	485	370	115	11	0.86	0.51	1026	614	0	100	80	0	20	0
58	21	63.25	929100	2381950	449	500	390	110	10	0.85	0.53	1035	631	0	100	100	0	0	0
61	21	39.50	928750	2382500	453	476	410	66	7	0.75	0.66	1026	638	0	100	73	0	27	0
62	21	204.75	928900	2381850	453	521	389	132	9	0.81	0.59	1050	617	0	100	100	0	0	0
63	21	22.75	929300	2380750	462	514	417	97	8	0.78	0.63	1065	611	0	100	100	0	0	0
64	21	142.50	928000	2381700	439	502	373	129	9	0.81	0.59	1044	614	0	96	62	0	35	0
65	21	58.00	928000	2380800	459	502	403	99	10	0.84	0.55	1059	611	1	99	82	0	18	0

Caractéristiques topographiques et climatiques des bassins versants sur grès de type I (suite)

BV n°	Type du bassin	Surface (ha)	X Y		Altitude			Dénivelé (m)	Pente (°)	Exposition (Q)		Précipitations (mm)	ETP (mm)	Feuillus	Résineux	Sapin	Epicéa	Autres résineux	Landes
			Lambert II (m)		mnne	max	min			SinQ	CosQ								
72	21	96.50	928250	2377100	478	522	420	102	9	0.82	0.57	1099	617	8	92	74	.	12	.
77	21	11.25	929450	2376650	489	516	441	75	11	0.86	0.51	1099	628	3	97	97	.	.	.
89	21	51.50	934050	2372850	571	634	469	165	12	0.88	0.48	1199	599	.	100	97	.	3	.
93	21	82.50	929400	2370200	489	582	394	188	17	0.95	0.32	1154	593	.	100	61	9	22	.
109	21	249.25	937050	2389400	505	641	335	306	18	0.95	0.30	1150	595	6	94	92	0	2	.
110	21	66.00	938800	2388350	534	626	411	215	19	0.96	0.29	1122	588	6	94	94	.	.	.
111	21	325.50	939450	2387500	536	671	351	320	18	0.95	0.32	1209	603	2	98	93	.	4	.
143	21	36.00	935850	2374300	595	633	527	106	9	0.82	0.57	1176	613	.	100	100	.	.	.
268	21	5.68	920000	2352650	434	452	395	57	16	0.94	0.35	1496	581	.	100	89	.	11	.
277	21	258.50	932700	2369250	544	632	439	193	14	0.91	0.41	1233	607	.	100	84	5	8	.
278	21	13.25	933700	2368350	581	626	499	127	13	0.90	0.44	1245	559	.	100	100	.	0	.
279	21	91.75	923450	2352500	760	808	653	155	8	0.79	0.61	1609	607	2	98	25	51	20	2
280	21	212.00	923000	2351550	781	815	706	109	5	0.63	0.78	1628	617	4	96	18	69	9	.
289	21	74.75	936700	2367450	615	677	510	167	13	0.90	0.43	1244	602	.	100	60	7	17	.
290	21	73.50	937100	2366950	630	697	524	173	13	0.90	0.43	1239	594	.	100	43	.	37	.
342	21	672.50	926600	2376500	451	501	404	97	6	0.71	0.70	1083	629	6	94	33	.	51	.
345	21	30.00	930600	2378300	480	526	425	101	11	0.87	0.50	1083	632	2	98	81	.	17	.
347	21	137.75	931350	2386000	391	492	316	176	12	0.88	0.47	1229	608	.	100	66	.	25	.
348	21	34.00	931600	2385000	433	492	370	122	13	0.89	0.45	1035	613	.	100	72	.	.	.
365	21	24.00	949450	2395300	736	790	601	189	16	0.93	0.36	1499	631	.	100	100	.	.	.
367	21	81.25	948500	2396150	744	820	603	217	13	0.90	0.44	1499	576	.	100	94	.	6	.
371	21	69.25	952050	2392600	859	933	751	182	13	0.89	0.45	1585	610	0	100	45	55	0	.

Annexe 16 : Caractéristiques topographiques et climatiques des bassins versants sur grès de type II

BV n°	Type du bassin	Surface (ha)	Lambert II		Altitude (m)			Dénivelé (m)	Pente (°)	Exposition (Q)		Précipitations (mm)	ETP (mm)	Feuillus	Résineux	Sapin	Epicéa	Autres résineux	Landes
			X (m)	Y (m)	mnne	max	min			SinQ	CosQ								
43	22	772.25	929650	2387350	382	472	300	172	10	.	.	989	0	57	43	11	5	7	0
44	22	107.00	927850	2385800	397	435	348	87	7	0.76	0.64	999	619	85	15	0	0	0	0
45	22	63.25	928850	2385100	400	438	345	93	9	0.83	0.56	999	624	66	34	8	.0	25	0
47	22	128.43	931400	2386300	445	587	309	278	13	0.90	0.43	1024	614	1	99	68	1	9	0
48	22	73.25	931800	2385550	492	587	358	229	16	0.93	0.37	1035	620	2	98	70	0	0	0
52	22	105.25	926650	2385450	381	422	338	84	8	0.77	0.64	985	626	79	21	1	0	20	0
67	22	173.50	927550	2378550	448	511	378	133	10	0.83	0.55	1073	635	5	95	49	3	44	0
71	22	318.75	928050	2378200	462	530	385	145	9	0.82	0.57	1091	621	9	91	57	0	31	0
73	22	86.25	928150	2377950	465	530	395	135	9	0.83	0.56	1089	622	15	85	66	0	19	0
75	22	27.00	930000	2377450	482	530	422	108	13	0.90	0.44	1102	627	20	80	80	0	0	0
79	22	307.59	931450	2375750	497	568	400	168	11	0.86	0.51	1151	627	0	100	89	2	10	0
81	22	32.75	931550	2374800	533	568	468	100	10	0.85	0.53	1162	614	0	100	96	0	4	0
82	22	347.75	932800	2373050	535	622	429	193	11	0.87	0.50	1180	625	1	98	77	0	19	1
83	22	36.75	932950	2373450	519	571	448	123	14	0.91	0.42	1180	630	0	100	39	0	60	0
84	22	32.25	932700	2374050	532	567	458	109	10	0.84	0.55	1177	625	0	100	88	0	12	0
85	22	103.75	933000	2374450	560	622	478	144	10	0.83	0.55	1161	630	1	99	89	0	10	0
86	22	26.26	933150	2375250	556	608	447	161	9	0.81	0.59	1149	615	0	100	100	0	0	0
88	22	97.25	933800	2373150	557	634	445	189	13	0.89	0.45	1199	595	0	100	95	0	5	0
96	22	208.75	926150	2370650	446	507	360	147	10	0.85	0.52	1113	635	7	93	37	12	25	0
106	22	180.50	934500	2385850	462	590	323	267	15	0.92	0.38	1021	619	0	100	90	0	7	0
121	22	17.50	934950	2369500	570	676	453	223	16	0.93	0.37	1255	600	0	100	73	0	21	0
154	22	14.50	902500	2349700	427	449	399	50	4	0.58	0.82	1238	639	92	8	0	0	8	0
288	22	90.50	935550	2368050	604	676	493	183	14	0.91	0.42	1244	598	0	100	74	0	12	0
346	22	30.00	933900	2370800	531	613	441	172	17	0.94	0.33	1222	566	0	100	100	0	0	0
350	22	24.75	933400	2372550	565	617	482	135	12	0.89	0.46	1212	581	6	94	61	0	33	0
394	22	25.00	935900	2374750	612	651	545	106	9	0.80	0.59	1173	638	0	100	100	0	0	0
395	22	254.25	934950	2374150	577	653	473	180	12	0.87	0.49	1173	625	2	98	72	0	26	0

Annexe 17 : Caractéristiques topographiques et climatiques des bassins versants sur grès de type III

BV n°	Type du bassin	Surface (ha)	X		Y			Altitude (m)			Dénivelé (m)	Pente (°)	Exposition (Q)		Précipitations (mm)	ETP (mm)	Feuillus	Résineux	Sapin	Epicéa	Autres résineux	Landes
			Lambert II (m)		mnne	max	min	SinQ	CosQ	%												
10	23	50.75	952550	2398100	814	884	687	197	13	0.90	0.44	1562	579	0	100	77	11	12	0			
17	23	268.00	946850	2396200	673	813	418	395	18	0.95	0.32	1449	569	0	100	78	3	19	0			
20	23	373.50	946050	2395900	632	830	390	440	20	0.96	0.26	1396	558	1	99	83	10	6	0			
22	23	112.25	944250	2396950	549	723	347	376	19	0.96	0.29	1271	567	4	96	88	4	5	0			
25	23	416.00	943550	2395100	572	830	366	464	19	0.96	0.28	1359	589	4	96	93	0	3	0			
26	23	47.50	945100	2393700	717	823	514	309	21	0.97	0.26	1359	576	0	100	79	1	20	0			
27	23	339.25	942450	2394050	478	753	339	414	17	0.94	0.34	1285	570	3	97	87	10	0	0			
28	23	303.50	942650	2393900	487	753	340	413	17	0.95	0.33	1285	567	3	97	93	4	0	0			
29	23	35.00	943800	2393050	592	753	425	328	22	0.97	0.23	1324	601	25	75	75	0	0	0			
36	23	49.75	940400	2391550	511	631	363	268	22	0.97	0.23	1225	554	25	75	75	0	0	0			
105	23	341.75	936650	2372700	549	698	379	319	18	0.95	0.31	1177	598	0	98	77	2	12	2			
107	23	83.50	935700	2387450	465	601	356	245	18	0.95	0.32	1016	603	11	89	44	0	22	0			
364	23	28.25	947950	2393700	735	814	527	287	19	0.96	0.29	1466	634	29	71	63	8	0	0			
366	23	391.50	947900	2397800	639	820	397	423	20	0.96	0.27	1413	564	0	100	83	5	12	0			
368	23	72.50	946550	2392700	711	812	492	320	20	0.96	0.27	1390	633	0	100	100	0	0	0			
372	23	102.25	948650	2392250	736	888	531	357	20	0.96	0.27	1438	576	2	98	75	0	23	0			

Annexe 18 : Composition chimique des eaux des ruisseaux sur grès de type I

BV n°	Type	$\mu\text{mol. l}^{-1}$											pH	Alcalinié		Sol	
		Cl	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	NO3	SO4	Si	Al		COD	$\mu\text{eq. l}^{-1}$	pH	C/N
2	21	41.97	34.78	25.64	22.00	15.50	1.14	2.05	60.16	61.56	66.43	0.82	331.67	4.30	-47.07	3.37	25.02
4	21	50.42	43.48	30.77	35.00	21.88	0.14	1.93	100.48	66.25	78.57	0.96	236.67	4.52	-37.82	3.24	23.79
5	21	43.38	39.13	28.21	27.50	19.17	0.00	1.65	84.68	61.88	79.29	1.06	170.00	4.68	-22.45	3.20	27.18
6	21	43.66	34.78	30.77	33.00	21.46	0.89	1.76	80.00	52.29	83.93	0.81	296.67	4.55	-9.79	3.15	25.41
7	21	47.61	34.78	25.64	20.88	14.79	0.50	2.82	106.13	62.60	64.29	1.28	216.67	4.35	-63.58	.	.
11	21	43.94	34.78	25.64	24.03	16.42	0.46	1.91	85.48	61.56	67.50	1.14	241.67	4.47	-40.15	3.27	25.17
18	21	46.76	43.48	33.33	42.50	29.29	0.00	1.67	87.10	68.44	72.86	0.61	0.00	4.75	-6.99	3.18	26.50
19	21	46.20	43.48	30.77	39.25	29.25	0.00	1.55	67.90	74.38	74.29	0.65	155.83	4.71	-14.57	.	.
21	21	46.76	43.48	41.03	47.50	29.46	0.18	0.69	58.55	61.35	94.64	0.21	167.50	5.09	13.97	3.29	25.71
30	21	65.07	60.87	46.15	60.50	42.08	0.11	0.98	65.16	83.13	106.07	0.09	0.00	5.82	22.47	3.39	25.61
31	21	61.13	52.17	43.59	44.75	39.88	0.66	0.69	35.32	81.56	95.00	0.11	0.00	5.51	8.15	3.38	25.49
32	21	60.85	52.17	41.03	53.00	45.42	0.04	2.05	74.19	95.31	89.29	0.33	167.50	4.68	-21.07	.	.
33	21	68.17	56.52	46.15	56.00	45.42	0.30	1.11	55.32	88.54	105.00	0.12	0.00	5.61	15.18	3.38	26.62
34	21	60.85	60.87	35.90	51.50	44.17	0.04	1.00	56.77	100.94	92.50	0.33	171.67	4.75	-19.46	.	.
35	21	64.79	60.87	48.72	52.75	48.33	0.66	1.33	49.35	98.02	101.43	0.19	195.00	5.23	3.81	3.38	27.80
37	21	83.94	82.61	53.85	71.00	49.17	0.16	0.09	75.97	82.50	107.50	0.07	0.00	5.85	52.44	.	.
39	21	76.90	95.65	43.59	92.75	70.83	2.20	0.73	48.23	121.04	136.43	0.12	0.00	5.99	105.43	3.54	22.68
40	21	80.56	78.26	53.85	78.25	68.75	2.29	1.47	45.48	139.69	138.21	0.25	273.33	4.82	26.38	3.54	22.68
41	21	87.04	82.61	61.54	73.00	66.25	2.96	1.15	39.84	128.33	143.21	0.18	308.33	5.09	36.68	3.35	25.28
55	21	60.85	60.87	38.46	64.75	55.83	0.39	1.11	32.10	130.31	112.14	0.20	0.00	4.87	-3.30	.	.
58	21	88.45	78.26	38.46	55.25	85.83	1.70	1.82	35.16	149.17	129.64	0.34	0.00	4.73	-1.55	.	.
61	21	77.75	69.57	30.77	46.00	59.58	2.07	1.93	31.45	99.27	113.57	0.16	0.00	4.85	14.02	3.21	26.85
62	21	73.80	65.22	35.90	53.50	60.83	1.21	1.95	40.81	118.33	128.21	0.37	0.00	4.81	4.56	3.21	26.21
63	21	67.89	60.87	35.90	63.00	57.92	0.95	2.31	48.87	128.85	121.43	0.44	0.00	4.75	-5.53	.	.
64	21	69.58	65.22	30.77	44.25	47.92	1.95	1.15	29.19	86.98	116.79	0.16	117.50	5.15	11.25	3.21	26.31
65	21	69.30	69.57	23.08	65.00	51.25	0.00	2.05	71.45	91.98	98.21	0.12	0.00	5.05	10.84	3.21	26.31

Composition chimique des eaux des ruisseaux sur grès de type I (suite)

BV n°	Type	$\mu\text{mol. l}^{-1}$											COD	pH	Alcalinité		Sol	
		Cl	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	NO3	SO4	Si	Al			$\mu\text{eq. l}^{-1}$	pH	C/N	
77	21	68.45	73.91	41.03	83.00	50.83	0.00	1.11	61.45	115.42	103.93	0.12	0.00	4.96	23.41	.	.	
89	21	58.03	60.87	48.72	77.50	44.17	0.00	0.35	65.97	80.83	121.79	0.10	0.00	5.66	69.09	.	.	
93	21	56.62	65.22	58.97	73.75	39.21	1.84	0.53	34.19	108.85	130.00	0.07	0.00	5.30	42.07	3.41	26.63	
109	21	72.68	69.57	58.97	95.75	67.92	1.02	1.36	53.06	120.31	131.43	0.14	0.00	6.58	96.51	3.39	25.95	
110	21	59.72	52.17	46.15	77.50	52.50	3.84	4.73	73.87	138.13	106.79	0.52	235.00	4.77	-17.79	3.48	25.06	
111	21	62.54	60.87	51.28	67.75	50.00	0.18	0.85	53.71	104.06	110.71	0.13	199.17	5.77	18.89	3.40	26.28	
143	21	59.44	56.52	46.15	45.00	44.17	0.13	1.93	36.77	98.54	104.29	0.17	1032.50	5.12	-54.52	.	.	
268	21	46.76	52.17	33.33	36.50	22.79	0.00	1.82	43.87	65.21	98.21	0.22	0.00	5.08	-1.72	.	.	
277	21	62.54	56.52	56.41	68.25	39.00	0.29	0.36	49.35	90.73	136.43	0.12	0.00	5.70	40.22	3.32	25.84	
278	21	62.25	52.17	48.72	75.50	48.33	0.21	0.45	75.65	106.15	108.93	0.19	205.83	4.82	-1.25	.	.	
279	21	36.90	39.13	23.08	35.75	21.54	0.30	0.45	40.48	53.13	82.14	0.21	0.00	5.30	9.43	3.85	26.45	
280	21	37.18	39.13	17.95	18.35	13.75	0.32	0.64	39.03	50.63	75.36	0.46	0.00	4.51	-20.84	3.82	24.74	
289	21	48.45	34.78	30.77	40.25	31.54	0.11	1.47	38.87	90.42	89.29	0.37	0.00	4.58	-32.26	3.15	27.27	
290	21	53.52	47.83	41.03	51.50	31.92	0.11	0.67	28.06	95.63	104.29	0.21	177.50	4.98	-12.72	3.16	25.79	
342	21	71.83	69.57	25.64	54.75	47.08	0.30	0.82	37.58	89.79	107.14	0.09	0.00	5.22	12.35	3.20	25.82	
345	21	76.90	69.57	48.72	67.50	63.33	0.89	1.38	32.26	137.71	125.71	0.19	0.00	4.72	6.61	.	.	
347	21	72.96	69.57	51.28	53.25	38.58	2.07	0.71	22.10	93.23	153.93	0.11	49.17	5.60	26.38	3.23	28.39	
348	21	75.49	60.87	56.41	66.50	61.25	5.02	1.47	28.71	151.46	152.86	0.37	0.00	4.66	-6.27	3.25	28.17	
365	21	46.76	39.13	35.90	40.50	30.04	0.29	1.33	56.29	78.96	79.64	0.53	0.00	4.42	-6.06	.	.	
367	21	49.01	47.83	33.33	37.75	26.38	0.16	1.51	56.45	78.33	83.57	0.70	0.00	4.66	-1.27	3.22	25.43	
371	21	39.72	39.13	17.95	21.60	12.67	0.11	2.55	85.00	69.06	70.71	1.36	167.50	4.55	-42.05	3.23	24.44	

Annexe 19 : Composition chimique des eaux des ruisseaux sur grès de type II

BV n°	Type	$\mu\text{mol. l}^{-1}$												pH	Alcalinité		Sol	
		Cl	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	NO3	SO4	Si	Al	COD		$\mu\text{eq. l}^{-1}$	pH	C/N	
14	22	65.63	69.57	43.59	73.00	46.67	0.96	0.49	32.42	79.58	129.29	0.06	0.00	6.15	91.93	3.23	26.70	
15	22	65.07	69.57	35.90	50.00	41.50	0.39	1.18	29.03	89.38	111.43	0.13	0.00	5.10	20.79	3.13	26.74	
43	22	116.62	100.00	43.59	46.75	29.17	0.75	0.25	26.13	47.40	137.86	0.03	0.00	6.23	55.74	3.25	26.91	
44	22	61.69	56.52	38.46	36.00	26.17	0.39	0.53	21.29	42.71	140.36	0.05	0.00	6.13	50.26	3.27	26.29	
45	22	56.62	52.17	43.59	37.00	20.88	0.23	0.09	18.71	31.46	147.14	0.01	0.00	6.23	70.15	3.24	26.50	
47	22	103.66	91.30	51.28	63.00	55.00	3.48	1.09	29.68	133.33	160.00	0.28	189.17	4.70	-10.45	3.24	28.29	
48	22	110.99	91.30	56.41	77.75	56.25	1.48	0.75	25.48	138.33	161.07	0.19	0.00	5.02	14.01	.	.	
52	22	87.32	69.57	41.03	37.75	34.33	1.64	0.84	37.10	53.33	132.50	0.07	48.33	5.66	24.47	3.28	25.89	
67	22	79.72	73.91	30.77	42.00	50.83	1.05	1.35	33.55	91.35	106.43	0.10	0.00	5.36	2.42	3.15	25.66	
71	22	70.70	78.26	38.46	56.25	39.96	0.82	0.78	34.52	92.29	120.71	0.06	0.00	5.88	22.64	3.17	26.69	
73	22	78.87	69.57	38.46	59.00	46.25	1.46	1.47	43.39	102.92	119.64	0.14	0.00	5.26	1.91	3.18	26.70	
75	22	69.86	56.52	46.15	69.25	51.25	0.16	1.38	48.55	124.48	121.79	0.12	0.00	4.88	-14.01	3.20	27.20	
79	22	66.76	56.52	48.72	77.25	47.50	0.88	0.67	40.48	101.04	131.43	0.04	0.00	6.08	47.50	3.24	26.15	
81	22	58.87	56.52	38.46	34.75	28.71	0.25	2.75	26.77	87.19	102.86	0.18	0.00	5.12	-21.55	3.27	24.57	
82	22	54.65	56.52	51.28	69.00	36.25	0.11	0.38	35.16	71.35	130.00	0.05	0.00	6.45	82.71	3.27	25.71	
83	22	52.96	52.17	51.28	67.00	41.13	1.14	0.80	46.29	87.92	119.64	0.09	0.00	5.68	47.12	3.28	26.00	
84	22	47.89	52.17	46.15	67.00	43.33	0.07	0.20	42.10	86.98	107.86	0.07	0.00	6.00	51.98	.	.	
85	22	58.87	60.87	46.15	72.75	45.00	0.00	0.85	45.16	107.50	120.36	0.19	0.00	5.26	32.17	3.25	25.80	
86	22	57.75	56.52	33.33	30.75	23.21	0.80	2.49	31.29	96.56	108.93	0.87	0.00	4.55	-22.07	3.27	25.69	
88	22	61.13	60.87	48.72	80.00	48.33	0.36	0.38	63.39	89.90	115.71	0.07	0.00	6.13	61.81	3.31	26.46	
96	22	76.34	78.26	51.28	72.75	47.92	1.75	0.65	55.32	79.79	125.71	0.05	0.00	6.00	80.01	3.35	25.44	
106	22	75.49	82.61	51.28	89.50	67.08	1.36	0.84	34.52	107.50	147.86	0.18	0.00	6.65	132.40	3.28	28.12	
121	22	58.59	56.52	43.59	65.75	38.13	0.16	0.38	52.10	94.48	105.00	0.08	0.00	5.33	-3.51	3.18	26.29	
154	22	70.70	54.35	38.46	12.08	12.21	6.16	0.65	20.97	25.31	111.07	0.16	312.50	4.95	-0.75	3.50	26.69	
288	22	62.82	52.17	43.59	64.75	41.67	0.09	0.45	50.00	100.52	105.00	0.11	0.00	5.11	-2.18	3.21	27.11	
346	22	49.86	52.17	48.72	68.50	38.83	0.79	0.56	42.74	99.58	108.93	0.09	0.00	5.43	26.06	.	.	
350	22	58.31	56.52	43.59	80.75	45.00	0.18	1.45	66.29	109.17	102.50	0.20	0.00	5.07	18.87	.	.	
394	22	58.87	52.17	41.03	44.50	43.33	0.25	1.13	27.58	86.04	89.64	0.09	411.67	5.11	-6.99	3.38	26.88	
395	22	64.51	56.52	41.03	63.25	41.08	0.00	0.80	43.55	79.79	114.29	0.04	651.67	5.89	3.52	3.29	27.26	

Annexe 20 : Composition chimique des eaux des ruisseaux sur grès de type III

BV n°	Type	$\mu\text{mol. l}^{-1}$											pH	Alcalinité		Sol	
		Cl	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	NO3	SO4	Si	Al		COD	$\mu\text{eq. l}^{-1}$	pH	C/N
3	23	44.79	39.13	38.46	125.25	101.25	0.00	0.45	75.16	57.60	97.86	0.05	0.00	6.30	293.16	3.18	24.35
9	23	44.51	39.13	38.46	95.25	74.17	0.18	0.40	53.06	56.56	102.86	0.11	0.00	6.64	208.55	3.40	24.61
10	23	49.86	39.13	17.95	20.40	15.17	0.46	1.31	53.71	66.46	95.00	0.89	388.33	4.16	-64.66	3.39	24.90
17	23	53.24	43.48	38.46	89.00	70.83	0.02	0.85	69.68	77.60	90.71	0.11	271.67	6.53	117.23	3.20	26.11
20	23	50.42	47.83	43.59	115.75	88.75	0.18	0.16	56.61	72.19	102.86	0.07	0.00	6.40	248.58	3.31	24.93
22	23	58.03	56.52	53.85	90.00	62.50	0.38	0.29	59.84	99.48	111.43	0.06	0.00	6.40	98.04	3.46	24.25
25	23	65.63	60.87	46.15	192.00	165.00	0.57	0.22	52.42	99.90	118.93	0.09	0.00	7.36	503.71	3.40	22.27
26	23	68.45	65.22	35.90	52.00	40.71	0.25	1.49	90.16	98.13	97.50	0.75	0.00	4.34	-13.87	.	.
27	23	60.28	60.87	41.03	219.50	192.92	1.13	0.44	32.58	95.21	116.07	0.09	0.00	7.24	643.26	3.38	21.96
28	23	44.79	56.52	43.59	161.00	140.83	0.77	0.16	30.48	91.56	118.93	0.08	0.00	7.10	445.76	3.38	22.02
29	23	65.92	65.22	43.59	142.25	126.67	0.73	0.16	35.97	91.88	123.93	0.09	0.00	7.00	361.59	3.35	22.98
36	23	70.70	65.22	53.85	69.75	56.67	1.38	0.35	45.48	96.77	117.86	0.09	0.00	6.04	65.09	.	.
105	23	67.04	65.22	56.41	108.50	79.58	3.29	0.40	33.06	80.00	136.79	0.20	350.00	6.85	232.61	3.33	26.91
107	23	113.80	104.35	51.28	83.00	85.83	2.36	2.02	36.13	139.38	145.00	0.18	0.00	6.45	77.55	3.33	26.03
364	23	53.24	47.83	38.46	44.50	34.13	0.09	1.44	67.58	79.06	87.50	0.58	234.17	4.62	-5.60	3.25	25.23
366	23	65.92	69.57	41.03	128.00	103.75	0.23	0.53	61.61	89.58	106.79	0.13	0.00	6.40	270.64	3.23	24.59
368	23	51.83	43.48	38.46	73.75	58.75	0.09	1.00	67.26	83.23	97.50	0.14	0.00	6.10	69.83	3.29	25.17
372	23	51.83	43.48	43.59	90.25	73.33	0.30	0.15	85.32	71.56	111.43	0.15	0.00	6.20	141.23	3.31	23.65

Annexe 21 : Distribution des substrats géologiques (%) à l'intérieur des bassins versants de type I

BV	Type du bassin	Surface (ha)	Conglomerat	Grès Vosgien	Grès Intermédiaire	Grès de Senones	Grès à Voltzia	Gres Permien	Dépôts quaternaires	Eboulis	Schistes	Saxonien	Lepthinite	Migmathite
2	21	90.50	0	94	0	0	0	0	1	5	0	0	0	0
4	21	162.00	0	95	0	4	0	0	0	1	0	0	0	0
5	21	74.50	0	98	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
6	21	220.25	1	92	0	1	0	0	6	0	0	0	0	0
7	21	26.00	8	92	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	21	275.50	0	99	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
13	21	69.25	21	76	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	21	45.50	20	78	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	21	92.25	21	74	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
30	21	505.00	3	97	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31	21	70.75	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
32	21	43.50	4	96	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
33	21	242.75	8	92	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
34	21	33.00	17	83	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
35	21	46.50	2	98	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
37	21	12.75	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39	21	59.25	6	94	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
40	21	68.25	12	88	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
41	21	62.25	18	82	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
55	21	52.00	48	52	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
58	21	63.25	43	57	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
61	21	39.50	94	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
62	21	204.75	35	65	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
63	21	22.75	19	81	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
64	21	142.50	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
65	21	58.00	70	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Distribution des substrats géologiques (%) à l'intérieur des bassins versants sur grès de type I (suite)

BV	Type du bassin	Surface (ha)	Conglomerat	Grès Vosgien	Grès Intermédiaire	Grès de Senones	Grès à Voltzia	Gres Permien	Dépôts quaternaires	Eboulis	Schistes	Saxonien	Lepthinite	Migmathite
72	21	96.50	69	31	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
77	21	11.25	64	36	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
89	21	51.5	52	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
93	21	82.5	24	73	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0
109	21	249.25	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
110	21	66.00	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
111	21	325.50	2	98	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
143	21	36.00	73	27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
268	21	5.68	0	98	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
277	21	258.50	28	69	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
278	21	13.25	23	77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
279	21	91.75	0	82	0	0	0	0	6	5	0	0	0	7
280	21	212.00	0	28	0	0	1	0	69	1	0	0	0	1
289	21	74.75	46	54	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
290	21	73.50	38	62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
342	21	672.50	91	9	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
345	21	30.00	36	64	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
347	21	137.75	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
348	21	34.00	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
365	21	24.00	0	99	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
367	21	81.25	7	93	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
371	21	69.25	2	98	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Annexe 22 : Distribution des substrats géologiques (%) à l'intérieur des bassins versants sur grès de type II

BV	Type du bassin	Surface (ha)	Conglomerat	Grès Vosgien	Grès Intermédiaire	Grès de Senones	Grès à Voltzia	Gres Permien	Dépôts quaternaires	Eboulis	Schistes	Saxonien	Lepthinite	Migmatite
43	22	772.25	43	47	9	0	0	0	1	0	0	0	0	0
44	22	107.00	64	1	35	0	0	0	0	0	0	0	0	0
45	22	63.25	63	29	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
47	22	128.43	9	77	12	0	0	0	2	0	0	0	0	0
48	22	73.25	13	68	19	0	0	0	0	0	0	0	0	0
52	22	105.25	17	0	83	0	0	0	0	0	0	0	0	0
67	22	173.50	72	26	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
71	22	318.75	58	39	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
73	22	86.25	54	45	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
75	22	27.00	42	56	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
79	22	307.59	34	21	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0
81	22	32.75	24	7	69	0	0	0	0	0	0	0	0	0
82	22	347.75	43	22	34	0	0	0	1	0	0	0	0	0
83	22	36.75	57	30	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0
84	22	32.25	41	15	44	0	0	0	0	0	0	0	0	0
85	22	103.75	49	15	36	0	0	0	0	0	0	0	0	0
86	22	26.26	60	0	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0
88	22	97.25	49	49	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
96	22	208.75	33	14	48	0	4	0	1	0	0	0	0	0
106	22	180.50	7	87	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
121	22	17.5	52	14	34	0	0	0	0	0	0	0	0	0
154	22	14.50	2	0	98	0	0	0	0	0	0	0	0	0
288	22	90.50	38	54	8	0	0	0	1	0	0	0	0	0
346	22	30.00	26	71	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
350	22	24.75	50	20	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0
394	22	25.00	76	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
395	22	254.25	48	52	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Annexe 23 : Distribution des substrats géologiques (%) à l'intérieur des bassins versants sur grès de type III

BV	Type du bassin	Surface (ha)	Conglomerat	Grès Vosgien	Grès Intermédiaire	Grès de Senones	Grès à Voltzia	Gres Permien	Dépôts quaternaires	Eboulis	Schistes	Saxonien	Lepthinite	Migmahite
10	3	50.75	0	83	0	17	0	0	0	0	0	0	0	0
17	3	268.00	9	76	1	14	0	0	0	0	0	0	0	0
20	3	373.50	8	59	0	32	0	0	0	0	0	0	0	0
22	3	112.25	0	65	0	35	0	0	0	0	0	0	0	0
25	3	416.00	3	44	0	52	0	0	0	1	0	0	0	0
26	3	47.50	17	75	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0
27	3	339.25	2	30	0	68	0	0	0	0	0	0	0	0
28	3	303.50	2	32	0	66	0	0	0	0	0	0	0	0
29	3	35.00	0	55	0	45	0	0	0	0	0	0	0	0
36	3	49.75	4	89	0	7	0	0	0	0	0	0	0	0
105	3	341.75	25	68	0	5	0	0	1	0	0	0	0	0
107	3	83.50	3	88	0	1	0	0	5	0	2	2	0	0
364	3	28.25	26	65	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0
366	3	391.50	2	72	0	23	0	0	0	2	0	0	0	0
368	3	72.50	23	63	0	14	0	0	0	0	0	0	0	0
372	3	102.25	0	79	0	17	0	0	4	0	0	0	0	0

TABLE DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: RELATION ENTRE LE pH ET L'ALCALINITE MESURES A L'ETIAGE EN 1995 A L'EXUTOIRE DE 190 RUISSEAUX SUR GRES ET GRANITE DANS LES VOSGES.....	16 -
FIGURE 2 : EVOLUTION SCHEMATIQUE DES DEPOTS D'UN POLLUANT ET DES REPONSES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES OBSERVEES SUR UN ECOSYSTEME [41, 196]. A : AUGMENTATION, STAGNATION ET DIMINUTION DES DEPOTS DE POLLUANTS. T1 : TEMPS AUQUEL LE DEPOT DEVIENT SUPERIEUR A LA CHARGE CRITIQUE. B : REPONSE CHIMIQUE AU DEPOT DE POLLUANT : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE POLLUANT DANS LE MILIEU. T2 : TEMPS AUQUEL LA CONCENTRATION DE POLLUANT DANS LE MILIEU DEVIENT SUPERIEURE A LA CONCENTRATION CRITIQUE : LE CRITERE CHIMIQUE EST VIOLE. C : REPONSE BIOLOGIQUE. T3 TEMPS AUQUEL L'ECOSYSTEME EST ENDOMMAGE : LE CRITERE BIOLOGIQUE EST VIOLE. LORSQUE LES DEPOTS DIMINUENT, AU TEMPS T4 LES DEPOTS DEVIENT INFERIEURS A LA CHARGE CRITIQUE MAIS CE N'EST QU'AUX TEMPS T5 ET T6 QUE L'ON PEUT PARLER DE RESTAURATIONS CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES RESPECTIVEMENT.	25 -
FIGURE 3: RELATION ENTRE LE pH EN ETIAGE ET LE POURCENTAGE DE TAXONS DISPARUS [109].....	26 -
FIGURE 4 : METHODES UTILISEES POUR L'ETUDE DE LA DISTRIBUTION SPATIALE DE L'ACIDITE ET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES RUISSEAUX	38 -
FIGURE 5: COUPE GEOLOGIQUE SCHEMATIQUE DES VOSGES GRESEUSES [28].....	42 -
FIGURE 6: PODZOSOL AVEC UNE PRESENCE DE CRASSIN, OBSERVE AU DESSUS DE CORNIMONT ET EN AVAL DU RUISSEAUX WASENGOUTTE (COORDONNEES DU PROFILE EN LAMBERT II : X = 939 685 Y = 2 340 413)	43 -
FIGURE 7: VARIATION : A) DES PRECIPITATIONS MOYENNES ANNUELLES ET B) DU FACTEUR DE CONCENTRATION AVEC L'ALTITUDE POUR L'ENSEMBLE DES BASSINS SUR GRES ET GRANITES. SYMBOLES : POINTS NOIRS - BASSINS SUR GRANITES ; POINTS VIDES - BASSINS SUR GRES.	45 -
FIGURE 8: EXEMPLES DE RELATION ENTRE LES PRECIPITATIONS ET : A) LES DEPOTS ATMOSPHERIQUES DE SOUFRE ET B) LES DEPOTS ATMOSPHERIQUES D'AZOTE, OBSERVEES SUR LES DONNEES DU RESEAUX DEMENT	46 -
FIGURE 9: DEFINITION DES FACIES CHIMIQUES PAR LA COMBINAISON DES VARIABLES Fe+Mg+Ti* ET	54 -
FIGURE 10 : TYPOLOGIE DES BASSINS SUR GRES, REALISEE A LA BASE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DES ROCHES (PERRIAUX, 1961) ET LA POSITION DES SUBSTRATS DANS LE BASSIN VERSANT (THOMAS, 1998).	61 -
FIGURE 11: BILAN MINERAL (ISOQUARTZ) POUR LES TROIS GRANDES CATEGORIES DE SOLS (LELONG ET SOUCHIER, 1970) : A) SOLS FORTEMENT PODZOLIQUES ET PODZOLS (GRANITES DE TYPE I) ; B) SOLS A PODZOLISATION FAIBLE ET MODEREE (GRANITES DE TYPE II) ; ET C) SOLS BRUNS ACIDES (GRANITES DE TYPE III).....	62 -
FIGURE 12: LA TOURBIERE DE MACHAIS, SITUEE A L'EST DE LA BREST (COORDONNEES EN LAMBERT II : X=944 714, Y=2 344 588).....	65 -
FIGURE 13 : SCHEMA D'ORGANISATION ET TRAITEMENT DES DONNEES SOUS SIG.....	70 -
FIGURE 14 : CORRECTION ET UNIFORMISATION DES CARTES GEOLOGIQUES.....	72 -
FIGURE 15: DIAGRAMME DE STABILITE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX. LES CONSTANTES D'ACTIVITE IONIQUE SONT CALCULEES A 25 °C [19, 111, 232, 239].....	81 -

FIGURE 16: COMPARAISONS MULTIPLES DES MOYENNES DES PH ET DES CONCENTRATIONS EN IONS POUR CHAQUE TYPE DE BASSIN VERSANT (TUKEY TEST) : A) PH ; B) CA ; C) K.....- 84 -

FIGURE 17: RELATION ENTRE LES VALEURS MESUREES ET LES VALEURS PREDITES DES MODELES, OBTENUS EN UTILISANT UNE REGRESSION LINEAIRE : A) SO_4^{2-} ; B) CA ; C) MG ; D) K ; E) NA ; F) SI ; G) PH ET H) ANC POUR L'ENSEMBLE DES BASSINS. SYMBOLES : POINTS NOIRS : BASSINS DE TYPE I ; POINTS VIDES : BASSINS DE TYPE II ; TRIANGLES : BASSINS DE TYPE III.....- 86 -

FIGURE 18: RELATION ENTRE LES VALEURS MESUREES ET LES VALEURS PREDITES DES MODELES DU CALCIUM ET DU MAGNESIUM, OBTENUS EN UTILISANT UNE REGRESSION LINEAIRE (PRECIPITATIONS EN MM ; TENEUR EN MINERAUX EN % ; ALTITUDE EN M ; SURFACE EN HA. SYMBOLES : POINTS NOIRS : BASSINS DE TYPE I ; POINTS VIDES : BASSINS DE TYPE II ; TRIANGLES : BASSINS DE TYPE III.....- 88 -

FIGURE 19: RELATION ENTRE LES VALEURS MESUREES ET LES VALEURS PREDITES DES MODELES DU SODIUM ET DU SODIUM CORRIGE PAR LA PLUIE, OBTENUS EN UTILISANT UNE REGRESSION LINEAIRE (PRECIPITATIONS EN MM ; TENEUR EN MINERAUX EN % ; ALTITUDE EN M ; SURFACE EN HA. SYMBOLES : POINTS NOIRS : BASSINS DE TYPE I ; POINTS VIDES : BASSINS DE TYPE II ; TRIANGLES : BASSINS DE TYPE III.- 89 -

FIGURE 20: RELATION ENTRE LES VALEURS MESUREES ET LES VALEURS PREDITES DES MODELES DU POTASSIUM ET DE LA SILICE, OBTENUS EN UTILISANT UNE REGRESSION LINEAIRE (PRECIPITATIONS EN MM ; TENEUR EN MINERAUX EN % ; ALTITUDE EN M ; SURFACE EN HA. SYMBOLES : POINTS NOIRS : BASSINS DE TYPE I ; POINTS VIDES : BASSINS DE TYPE II ; TRIANGLES : BASSINS DE TYPE III.- 91 -

FIGURE 21: RELATION ENTRE LES VALEURS MESUREES ET LES VALEURS PREDITES DES MODELES DU PH ET DE L'ANC, OBTENUS EN UTILISANT UNE REGRESSION LINEAIRE (PRECIPITATIONS EN MM ; TENEUR EN MINERAUX EN % ; ALTITUDE EN M ; SURFACE EN HA. SYMBOLES : POINTS NOIRS : BASSINS DE TYPE I ; POINTS VIDES : BASSINS DE TYPE II ; TRIANGLES : BASSINS DE TYPE III.- 92 -

FIGURE 22 : RELATION ENTRE LES VALEURS MESUREES ET LES VALEURS PREDITES PAR LE MODELE LINEAIRE, DERIVES SUITE A L'ANALYSE DE REGRESSION MULTIPLE : A) K ; B) NA ; C) SI ET D) CL POUR L'ENSEMBLE DES BASSINS. SYMBOLES : LOSANGES : BASSINS DE TYPE I ; CARRES : BASSINS DE TYPE II ; ETOILES : BASSINS DE TYPE III. PRECIP : PRECIPITATIONS EN MM ; CONGLOM : SURFACE RELATIVE DU BASSIN, SITUE SUR CONGLOMERAT ; ALTITUDE – ALTITUDE MOYENNE DU BASSIN EN M ; PENTE EN DEGRES, CONIFERES : SURFACE RELATIVE DANS LE BASSIN COUVERT PAR DES RESINEUX EXPRIMEE EN %.- 104 -

FIGURE 23 : DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS EN SODIUM DANS LES EAUX EN FONCTION : A) DES PRECIPITATIONS MOYENNES ANNUELLES ; B) DES CONCENTRATIONS DE SILICE DANS LES RUISSEAUX- 105 -

FIGURE 24: RELATION ENTRE LES VALEURS MESUREES ET LES VALEURS PREDITES PAR LE MODELE LINEAIRE, DERIVES SUITE A L'ANALYSE DE REGRESSION MULTIPLE : A) SO_4^{2-} ET B) NO_3 POUR L'ENSEMBLE DES BASSINS. SYMBOLES : LOSANGES : BASSINS DE TYPE I ; CARRES : BASSINS DE TYPE II ; ETOILES : BASSINS DE TYPE III. PRECIP : PRECIPITATIONS EN MM ; CONGLOM : SURFACE RELATIVE DU BASSIN, SITUE SUR CONGLOMERAT ; ALTITUDE – ALTITUDE MOYENNE DU BASSIN EN M ; PENTE EN DEGRES, CONIFERES : SURFACE RELATIVE DANS LE BASSIN COUVERT PAR DES RESINEUX EXPRIMEE EN %.- 106 -

FIGURE 25: LES EQUATIONS DE REGRESSION RELIANT LES CONCENTRATIONS EN CALCIUM ET MAGNESIUM ($MMOL.L^{-1}$) AVEC LES PRECIPITATIONS, LA TAILLE DU BASSIN, L'ALTITUDE ET LA MINERALOGIE DU SUBSTRAT POUR LES TROIS TYPES DU BASSIN. SYMBOLES : LOSANGES : BASSINS DE TYPE I ; CARRES : BASSINS DE TYPE II ; ETOILES : BASSINS

TABLE DES ILLUSTRATIONS

DE TYPE III. PRECIP: PRECIPITATIONS EN MM ; SENONES: SURFACE RELATIVE DU BASSIN, SITUE SUR GRES DU SENONES ; LOGAREA – LOGARITHME DE LA TAILLE DU BASSIN, PENTE – PENTE MOYENNE DU BASSIN, EXPRIMEE EN DEGRES, CONIFERES: SURFACE RELATIVE DANS LE BASSIN COUVERT PAR DES RESINEUX, EXPRIMEE EN % - 107 -

FIGURE 26: LES EQUATIONS DE REGRESSION RELIANT LE pH ET L'ANC (MEQ.L⁻¹) AVEC LES PRECIPITATIONS, LA TAILLE DU BASSIN, L'ALTITUDE ET LA MINERALOGIE DU SUBSTRAT POUR LES TROIS TYPES DU BASSIN. SYMBOLES : LOSANGES : BASSINS DE TYPE I ; CARRES : BASSINS DE TYPE II ; ETOILES : BASSINS DE TYPE III. PRECIP : PRECIPITATIONS EN MM ; SENONES : SURFACE RELATIVE DU BASSIN, SITUE SUR GRES DU SENONES ; LOGAREA – LOGARITHME DE LA TAILLE DU BASSIN.....- 108 -

FIGURE 27: VARIATION DE LA PLUIE (A) ET DE RESINEUX (B) AVEC L'ALTITUDE MOYENNE DES BASSINS. SYMBOLES : POINTS NOIRS PRESENTES LES BASSINS SUR GRANITES ; POINTS VIDES PRESENTENT LES BASSINS SUR GRES.- 114 -

FIGURE 28: REPARTITION DES RUISSEAUX : A) SUR GRANITES B) SUR GRES SELON LES CLASSES DE pH- 118 -

FIGURE 29: REPARTITION DES RUISSEAUX : A) SUR GRANITES B) SUR GRES SELON LES CLASSES D'ANC- 119 -

FIGURE 30: DIAGRAMME DE FREQUENCE DES TENEURS EN ALUMINIUM MONOMERIQUE DANS LES RUISSEAUX : A) SUR GRANITES B) SUR GRES.....- 121 -

FIGURE 31: DISTRIBUTION DE pH POUR L'ENSEMBLE DES BASSINS EN FONCTION : A) DE L'ALCALINITE ; B) DE L'ALUMINIUM TOTAL. SYMBOLES : POINTS NOIRS PRESENTENT LES BASSINS SUR GRANITES ; POINTS VIDES PRESENTENT LES BASSINS SUR GRES.....- 121 -

FIGURE 32: DIAGRAMME DU FREQUENCE DU RAPPORT MOLAIRES Ca/H POUR LES BASSINS SUR : A)GRANITES ; B) GRES - 122 -

FIGURE 33: DISTRIBUTION : A) DU pH POUR L'ENSEMBLE DES BASSINS EN FONCTION DU RAPPORT MOLAIRES EN Ca/H. B) D'EFFECTIF DES BASSINS SUR GRANITES ET C) SUR GRES EN FONCTION DES VALEURS D'INDICE DE TOXICITE (ITA). SYMBOLES : LES POINTS NOIRS REPRESENTENT LES BASSINS SUR GRANITES ; LES POINTS VIDES REPRESENTENT LES BASSINS SUR GRES.....- 123 -

FIGURE 34: DIAGRAMME DE PIPER PRENANT EN COMPTE LES CATIONS POUR LES DIFFERENTS TYPES SUR LES SUBSTRATS GRANITIQUES ET GRESEUX. SYMBOLES : POINTS NOIRS - BASSINS DE TYPE I ; POINTS VIDES – BASSINS DE TYPE II ; TRIANGLES – BASSINS DE TYPE III.....- 126 -

FIGURE 35: RELATION ENTRE ETP ET L'ALTITUDE MOYENNE DU BASSIN POUR CHAQUE TYPE DU BASSIN SUR GRES ET GRANITE. SYMBOLES : POINTS NOIRS- GRANITES TYPE I ; POINTS VIDES – GRANITES TYPE II, TRIANGLES – GRANITES TYPE III ; LOSANGES – GRES TYPE I ; CARRES – GRES TYPE II ; ETOILES – GRES TYPE III.- 128 -

FIGURE 36: RELATION ENTRE SO₄ ET CL (MMOL. L⁻¹) DANS LES RUISSEAUX ET LES PRECIPITATIONS MOYENNES DU BASSIN VERSANT (MM). SYMBOLES : POINTS NOIRS - < 33% DE RESINEUX ; POINTS VIDES – ENTRE 33 ET 66% DES RESINEUX ; CARRES – > 66% DE RESINEUX.....- 129 -

FIGURE 37: RELATION ENTRE A) SO₄/CL ET LE POURCENTAGE DES RESINEUX DANS LES BASSINS B) MODELE DES CONCENTRATIONS DE SO₄ CORRIGES PAR LE CHLORURE.....- 130 -

FIGURE 38: RELATION ENTRE LES PRECIPITATIONS MOYENNES ANNUELLES ET : A) LES CONCENTRATIONS EN CALCIUM DANS LES RUISSEAUX ; B) LES CONCENTRATIONS EN MAGNESIUM DANS LES RUISSEAUX. SYMBOLES : POINTS NOIRS- GRANITES TYPE I ; POINTS VIDES – GRANITES TYPE II, TRIANGLES – GRANITES TYPE III ; LOSANGES – GRES TYPE I ; CARRES – GRES TYPE II ; ETOILES – GRES TYPE III.....- 131 -

- FIGURE 39:** MODELES GLOBAUX SUR : A) Ca/SO₄ ET B) Mg/SO₄ DANS LES RUISSEAUX. SYMBOLES : POINTS NOIRS- GRANITES TYPE I ; POINTS VIDES – GRANITES TYPE II, TRIANGLES – GRANITES TYPE III ; LOSANGES – GRES TYPE I ; CARRES – GRES TYPE II ; ETOILES – GRES TYPE III.- 132 -
- FIGURE 40:** DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS EN : A) POTASSIUM EN FONCTION DES PRECIPITATIONS MOYENNES ANNUELLES. SYMBOLES : POINTS NOIRS- GRANITES TYPE I ; POINTS VIDES – GRANITES TYPE II, TRIANGLES – GRANITES TYPE III ; LOSANGES – GRES TYPE I ; CARRES – GRES TYPE II ; ETOILES – GRES TYPE III. B) NITRATES EN FONCTION DE L'ALTITUDE MOYENNE DU BASSIN. SYMBOLES : POINTS NOIRS- BASSINS SUR GRANITE ; POINTS VIDES – BASSINS SUR GRES.- 133 -
- FIGURE 41:** DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS EN : A) Si ET B) Na EN FONCTION DES PRECIPITATIONS MOYENNES ANNUELLES. SYMBOLES : POINTS NOIRS- BASSINS SUR GRANITE ; POINTS VIDES – BASSINS SUR GRES.- 133 -
- FIGURE 42:** MODELES GLOBAUX SUR : A) Si ET B) Na ET RELATION DES CONCENTRATIONS EN C) Si ET D) Na AVEC LES CONCENTRATIONS EN Cl DANS LES RUISSEAUX. SYMBOLES : POINTS NOIRS- GRANITES TYPE I ; POINTS VIDES – GRANITES TYPE II, TRIANGLES – GRANITES TYPE III ; LOSANGES – GRES TYPE I ; CARRES – GRES TYPE II ; ETOILES – GRES TYPE III.- 135 -
- FIGURE 43:** MODELES GLOBAUX HORS GRES TYPE III SUR : A) pH ET B) ANC. SYMBOLES : POINTS NOIRS- GRANITES TYPE I ; POINTS VIDES – GRANITES TYPE II, TRIANGLES – GRANITES TYPE III ; LOSANGES – GRES TYPE I ; CARRES – GRES TYPE II.- 135 -

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : SYSTEMES TAMPONS DES SOLS FORESTIERS [252].....	19 -
TABLEAU 2 : CRITERES CHIMIQUES D'ACIDIFICATION POUR L'EAU DE SURFACE CHOISIS PAR DIFFERENTS PAYS ET CHERCHEURS (SELON INERIS [155]).....	28 -
TABLEAU 3 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE DES MODELES MECANISTES UTILISES DANS L'ETUDE DE L'ACIDIFICATION .-	32 -
TABLEAU 4 : CONCENTRATIONS MOYENNES SUR TROIS ANS (1988-1991) DES DEPOTS ATMOSPHERIQUES (MMOL.L ⁻¹) HORS COUVERTS MESURES DANS DES STATIONS DU RESEAU DEMENT.	45 -
TABLEAU 5 : CONTRIBUTION EQUIVALENTE DES DEPOTS SECS AUX CONCENTRATIONS (MMOL.L ⁻¹) MESUREES HORS COUVERT DANS DES STATIONS DU RESEAU DEMENT.	47 -
TABLEAU 6 : COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE D'ECHANTILLONS SELECTIONNES DES FACIES GRANITOÏDIQUES DES VOSGES MOYENNES (STUSSI, 1995)	52 -
TABLEAU 7 : COMPOSITION CHIMIQUE (%) DES DIFFERENTS TYPES DE GRANITES (D'APRES STUSSI, 1995).....	57 -
TABLEAU 8 : COMPOSITION MINERALOGIQUE DES DIFFERENTS TYPES DE GRANITES (D'APRES STUSSI, 1995).....	58 -
TABLEAU 9 : COMPOSITION MINERALOGIQUE DES DIFFERENTS TYPES DE GRES (PERRIAUX, 1961)	59 -
TABLEAU 10 : COMPOSITION CHIMIQUE (%) DES DIFFERENTS TYPES DE GRES [190]	60 -
TABLEAU 11 : VALEURS MEDIANES, MOYENNES, MAXIMALES, MINIMALES ET DEVIATION STANDART DE LA SURFACE POUR CHAQUE TYPE DE GRANITE	66 -
TABLEAU 12 : VALEURS MEDIANES, MOYENNES, MAXIMALES, MINIMALES ET DEVIATION STANDART DE LA SURFACE POUR CHAQUE TYPE DE SUBSTRAT.....	67 -
TABLEAU 13 : DISTRIBUTION DES BASSINS VERSANT ET DES TYPES DE BASSINS SUR GRANITE EN FONCTION DES CLASSES DE SURFACE ET DES CLASSES DE PRECIPITATIONS MOYENNES ANNUELLES.....	67 -
TABLEAU 14 : DISTRIBUTION DES BASSINS VERSANT ET TYPES DE BASSINS SUR GRES EN FONCTION DES CLASSES DE SURFACE ET DES CLASSES DE PRECIPITATIONS MOYENNES ANNUELLES.....	68 -
TABLEAU 15 : CARACTERISTIQUES DU BASSIN ET CONCENTRATIONS MOYENNES ET PH SELON LE TYPE DU BASSIN SUR GRANITE.	68 -
TABLEAU 16 : CARACTERISTIQUES DU BASSIN, CONCENTRATIONS MOYENNES ET PH SELON LE TYPE DU BASSIN SUR GRES.	68 -
TABLEAU 17 : MATRICE DE CORRELATION POUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX ET LES CARACTERISTIQUES DES BASSINS. LES VALEURS PRESENTENT LE COEFFICIENT DE CORRELATION DE PEARSON (R), N = 95 ET P < 0.05.	83 -
TABLEAU 18 : CARACTERISTIQUES DU BASSIN ET CONCENTRATIONS MOYENNES ET PH SELON LE TYPE DU BASSIN.	84 -
TABLEAU 19 : MATRICE DE CORRELATION POUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX ET LES CARACTERISTIQUES DES BASSINS. LES VALEURS PRESENTENT LE COEFFICIENT DE CORRELATION DE PEARSON (R), N = 95 ET P < 0.005 .-	102 -
TABLEAU 20 : CARACTERISTIQUES DU BASSIN, CONCENTRATIONS MOYENNES ET PH SELON LE TYPE DU BASSIN.....	103 -
TABLEAU 21 : VALEURS MOYENNES, EXTREMES ET ECART TYPE DES VARIABLES MORPHOLOGIQUES DES BASSINS SUR GRES ET SUR GRANITES	114 -

TABLEAU 22: VALEURS MOYENNES ET EXTREMES DE LA COMPOSITION MINERALOGIQUE DES ROCHES (%) SELON LE TYPE DU BASSIN SUR GRANITES ET SUR GRES. LES NORMES SUR GRANITES SONT CALCULEES EN UTILISANT LES ANALYSES DE LA ROCHE ET LA COMPOSITION EN BIOTITE ET HORNBLLENDE DES GRANITOÏDES LOCAUX (STUSSI, 1995). LES AUTRES MINERAUX SONT CALCULES EN UTILISANT LA COMPOSITION STOECHIMETRIQUE. LES COMPOSITIONS MINERALOGIQUES SUR GRES SONT ISSUES DU TRAVAIL DE PERIAUX (1967). - 116 -

TABLEAU 23: VALEURS MOYENNES, MEDIANES ET EXTREMES DE pH ET D'ALCALINITE DES RUISSEAUX SUR GRES ET GRANITES.....- 117 -

TABLEAU 24: VALEURS MEDIANES (MMOL.L⁻¹), MINIMALES ET MAXIMALES POUR LES CATIONS MAJEURS, LA SILICE ET LES ANIONS DES EAUX DES RUISSEAUX SUR GRES ET SUR GRANITES..... - 123 -

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : NÉDELTCHEVA, T., PIEDALLU, C., GÉGOUT, J.-C., STUSSI, J.-M., BOUDOT, J.-P., ANGELI, N., DAMBRINE, E., 2006. INFLUENCE OF GRANITE MINERALOGY, RAINFALL, VEGETATION AND RELIEF ON STREAM WATER CHEMISTRY (VOSGES MOUNTAINS, NORTH-EASTERN FRANCE), (IN PRESS)	170 -
ANNEXE 2 : NÉDELTCHEVA, T., PIEDALLU, C., GEGOUT, J.-C., BOUDOT, J.-P., ANGELI, N., DAMBRINE, E., 2005. ENVIRONMENTAL FACTORS INFLUENCING STREAMWATER COMPOSITION ON SANDSTONE (VOSGES MOUNTAINS), (IN PRESS).....	185 -
ANNEXE 3 : CARACTERISTIQUES TOPOGRAPHIQUES ET CLIMATIQUES DES BASSINS VERSANTS SUR GRANITES DE TYPE I	193 -
ANNEXE 4 : CARACTERISTIQUES TOPOGRAPHIQUES ET CLIMATIQUES DES BASSINS VERSANTS SUR GRANITES DE TYPE II ...	194 -
ANNEXE 5 : CARACTERISTIQUES TOPOGRAPHIQUES ET CLIMATIQUES DES BASSINS VERSANTS SUR GRANITES DE TYPE III .	196 -
ANNEXE 6 : COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DES RUISSEAUX SUR GRANITES DE TYPE I	198 -
ANNEXE 7 : COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DES RUISSEAUX SUR GRANITES DE TYPE II	199 -
ANNEXE 8 : COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DES RUISSEAUX SUR GRANITES DE TYPE III.....	201 -
ANNEXE 9 : COMPOSITION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE MOYENNE DES GRANITES DANS DES BASSINS DE TYPE I....	203 -
ANNEXE 10 : COMPOSITION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE MOYENNE DES GRANITES DANS DES BASSINS DE TYPE II.	204 -
ANNEXE 11 : COMPOSITION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE MOYENNE DES GRANITES DANS DES BASSINS DE TYPE III-	206 -
ANNEXE 12 : DISTRIBUTION DES SUBSTRATS GEOLOGIQUES (%) A L'INTERIEUR DES BASSINS VERSANTS SUR GRANITES DE TYPE I	208 -
ANNEXE 13 : DISTRIBUTION DES SUBSTRATS GEOLOGIQUES (%) A L'INTERIEUR DES BASSINS VERSANTS SUR GRANITES DE TYPE II.....	210 -
ANNEXE 14 : DISTRIBUTION DES SUBSTRATS GEOLOGIQUES (%) A L'INTERIEUR DES BASSINS VERSANTS SUR GRANITES DE TYPE III.....	212 -
ANNEXE 15 : CARACTERISTIQUES TOPOGRAPHIQUES ET CLIMATIQUES DES BASSINS VERSANTS SUR GRES DE TYPE I .	214 -
ANNEXE 16 : CARACTERISTIQUES TOPOGRAPHIQUES ET CLIMATIQUES DES BASSINS VERSANTS SUR GRES DE TYPE II	216 -
ANNEXE 17 : CARACTERISTIQUES TOPOGRAPHIQUES ET CLIMATIQUES DES BASSINS VERSANTS SUR GRES DE TYPE III .	217 -
-	
ANNEXE 18 : COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DES RUISSEAUX SUR GRES DE TYPE I	218 -
ANNEXE 19 : COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DES RUISSEAUX SUR GRES DE TYPE II	220 -
ANNEXE 20 : COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DES RUISSEAUX SUR GRES DE TYPE III	221 -
ANNEXE 21 : DISTRIBUTION DES SUBSTRATS GEOLOGIQUES (%) A L'INTERIEUR DES BASSINS VERSANTS DE TYPE I ...	222 -
ANNEXE 22 : DISTRIBUTION DES SUBSTRATS GEOLOGIQUES (%) A L'INTERIEUR DES BASSINS VERSANTS SUR GRES DE TYPE II	224 -

ANNEXE 23 : DISTRIBUTION DES SUBSTRATS GEOLOGIQUES (%) A L'INTERIEUR DES BASSINS VERSANTS SUR GRES DE TYPE
III- 225 -

Mademoiselle NEDELTCHEVA Théodora Lilianova

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1
en GEOSCIENCES & ENVIRONNEMENT

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER N°1154

Nancy, le 30 mars 2006

Le Président de l'Université



Le travail présenté est une continuité de l'étude réalisée par A-L Thomas (1998) et s'inscrit dans le projet de modélisation spatialisée des écoulements et de la composition chimique des eaux qui forment la Moselle amont. L'objectif est de parvenir à l'établissement de modèles statistiques décrivant la variabilité de la composition chimique des eaux, basés sur des raisonnements mécanistes et traduisant notre compréhension du milieu. Cet exercice a été effectué d'abord sur les granites puis sur les grès pour aboutir à des lois généralisées décrivant la variabilité spatiale des concentrations des ruisseaux vosgiens.

A tous les niveaux de modélisation, il est apparu que les facteurs écologiques de l'acquisition de la composition chimique des eaux étaient par ordre d'importance : les précipitations, la richesse du substrat en minéraux altérables et la taille du bassin versant, qui exprime la capacité de neutralisation dans les nappes profondes.

Les précipitations sont le facteur majeur influençant les concentrations dans les ruisseaux de plusieurs façons :

- Les concentrations des pluies diminuent avec l'augmentation de la lame d'eau précipitée annuellement ;
- Elles diluent le flux issu de l'altération et de l'échange d'ions par la lame d'eau, d'où des concentrations plus fortes associées aux faibles pluviométries ;
- Elles épuisent les sols en minéraux altérables en fonction de la pluviométrie cumulée.

Comme nous avons étudié des eaux en étiage, dont le temps de contact avec les minéraux de l'arène est par définition très long, cette influence majeure de la lame d'eau précipitée suggère que l'essentiel des concentrations des ruisseaux s'acquière dans les sols et ce, d'autant plus que les roches mères sont pauvres en minéraux altérables et que les écoulements sont moins profonds.

Généralement, à pluviométrie ou bilan hydrique équivalent, les roches plus riches en un élément chimique donné fournissent des solutions plus concentrées en cet élément. Cependant, l'influence de la minéralogie de la roche ne devient dominante que pour des substrats riches en minéraux altérables, tels que la biotite et hornblende ou la dolomie, influençant ainsi les concentrations en Ca et Mg dans les ruisseaux.

Les teneurs en potassium paraissent résulter d'un double contrôle : d'une part l'altération du feldspaths potassique serait la source principale de potassium et d'autre part, une fraction de ce potassium serait fixée au niveau des argiles. Les deux phénomènes expliqueraient les teneurs plus faibles en potassium des eaux sur les substrats plus riches en phyllites.

L'origine du sodium et de la silice sur les deux substrats est différente. Sur grès, le sodium provient des précipitations et la silice est une fonction de la dilution des solutions des sols par la pluie. Sur granite, à cette dilution se rajoute l'altération des minéraux qui interviennent pour déterminer les concentrations en silice dans les ruisseaux. Dans ce cas, bien que la silice et le sodium soient corrélés, il paraît improbable que ce soit l'altération de l'albite, minéral peu altérable, qui fournisse l'essentiel du flux de silice. Il est plus vraisemblable que, par l'échange ionique, le sodium remplace dans les eaux de drainage les autres cations (Ca, Mg, K) libérés par l'altération mais partiellement piégés par échange d'ions, néoformation ou prélèvement biologique.

L'ensemble de ce travail montre que la réponse des ruisseaux aux modifications globales de l'environnement est contrainte par les facteurs du milieu physique (climat, géologie, hydrologie), que le gestionnaire doit intégrer car il ne peut les modifier.

Mots clés : hydrochimie, acidification, analyse spatiale, SIG, granite, grès.